

13.3;06.5

Порообразование в тонких пленках германия при имплантации ионов Ge^+

© Н.М. Лядов¹, Т.П. Гаврилова¹, С.М. Хантимеров¹, В.В. Базаров¹, Н.М. Сулейманов¹,
В.А. Шустов¹, В.И. Нуждин¹, И.В. Янилкин², А.И. Гумаров², И.А. Файзрахманов¹, Л.Р. Тагиров^{1,2}

¹ Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского, ФИЦ „Казанский научный центр РАН“, Казань, Россия

² Институт физики Казанского федерального университета, Казань, Россия

E-mail: nik061287@mail.ru

Поступило в Редакцию 7 февраля 2020 г.

В окончательной редакции 16 апреля 2020 г.

Принято к публикации 16 апреля 2020 г.

Представлены результаты исследования морфологии наноструктурированных ионной имплантацией пленок германия. Образцы пленок были выращены с использованием метода магнетронного распыления на сверхвысоковакуумной установке и затем облучены ионами Ge^+ с энергией 40 keV в интервале доз $(1.8-8) \cdot 10^{16}$ ион/см². Методом сканирующей электронной микроскопии установлено, что с увеличением дозы имплантации в объеме имплантированного германия постепенно формируются вакансионные комплексы диаметром $\sim 50-150$ нм, которые при достижении определенной дозы имплантации выходят на поверхность, образуя развитый рельеф облученных пленок.

Ключевые слова: наноструктурированный германий, ионная имплантация, литий-ионные аккумуляторы.

DOI: 10.21883/PJTF.2020.14.49664.18233

В последнее время в мире широко исследуются возможности использования различных высокодисперсных систем (пористого кремния, германия) с целью даль-

нейшего их использования в качестве материала анода литий-ионных аккумуляторов (ЛИА) [1,2]. Хотя германий является более дорогостоящим, чем кремний, он

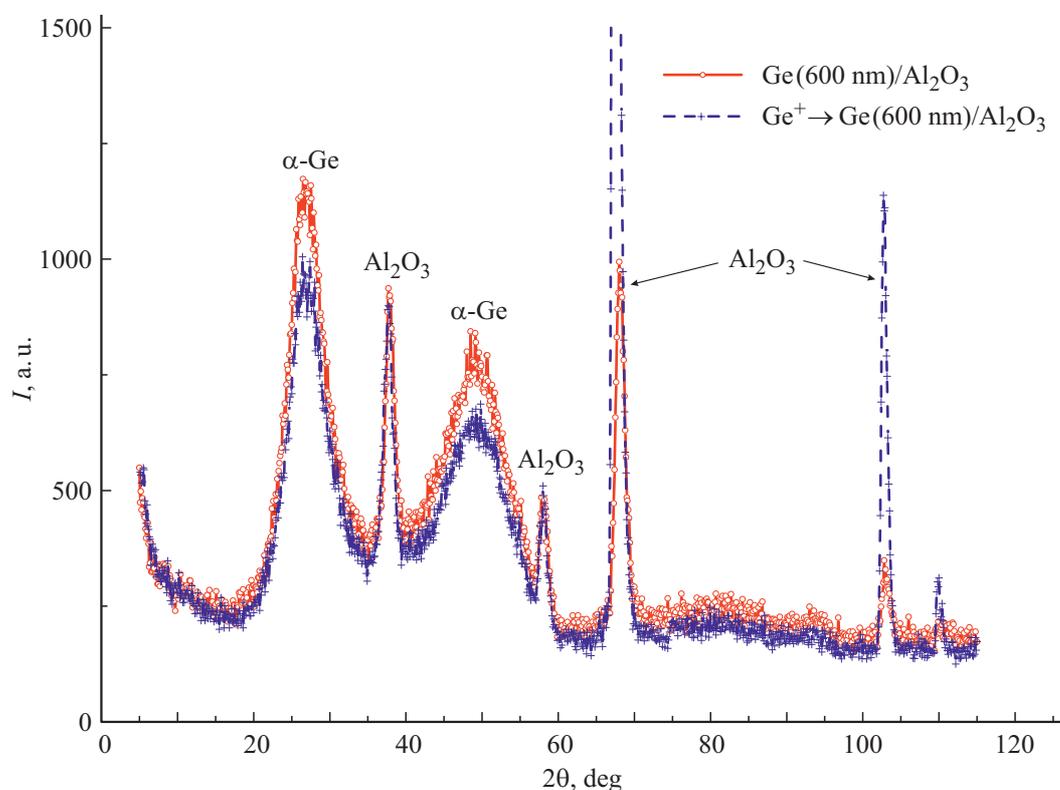


Рис. 1. Рентгенограмма пленки α -Ge после осаждения и пленки, имплантированной ионами Ge^+ дозой $5.4 \cdot 10^{16}$ ион/см². Отмечены линии, принадлежащие аморфному германию и корундовой подложке.

имеет гораздо более высокую, чем кремний, собственную электронную проводимость, а также высокий коэффициент диффузии ионов лития (коэффициент диффузии иона лития в германии примерно на два порядка больше, чем в кремнии, при комнатной температуре). Быстрый транспорт как электронов, так и ионов Li будет обеспечивать высокую скорость заряда/разряда в ЛИА [3]. Уже сейчас в литературе имеется ряд работ по исследованию германиевых наноструктурированных электродов [4–6]. Например, в работе [5] впервые нанопористый германий ($n\text{-Ge}$) был получен химическим путем, допускающим массовое производство электродов для ЛИА; нанопористая структура была устойчива к изменениям объема во время процесса литирования/делитирования и обеспечивала возможность высокоскоростных процессов заряда/разряда. С другой стороны, известно, что ионная имплантация — производительный и сравнительно недорогой метод модификации поверхностных свойств различных материалов [7–9], широко использующийся в микроэлектронике и для улучшения поверхностных прочностных характеристик различных металлических изделий. Пористый слой появляется в приповерхностной области германия при имплантации широкого спектра тяжелых ионов с энергиями в интервале от единиц до сотен keV при пороговой дозе имплантации около 10^{16} ion/cm² [7]. В настоящей работе предлагается исследовать новый материал для анодов ЛИА — пористые наноструктурированные пленки аморфного германия ($\alpha\text{-Ge}$), полученные путем имплантации ионов Ge⁺ с энергией 40 keV в аморфный германий, а также изучить зависимость морфологии приповерхностного слоя полученных пленок в интервале доз имплантации $(1.8\text{--}8) \cdot 10^{16}$ ion/cm².

Исходные пленки $\alpha\text{-Ge}$ толщиной ~ 600 nm были получены методом магнетронного распыления германиевой мишени (чистота 99.95%, ООО „Гирмет“) на сверхвысоковакуумной установке (SPECS/BESTEC, Германия) при комнатной температуре в атмосфере аргона. В качестве подложек использовались монокристаллические пластинки сапфира Al₂O₃ с ориентацией (012). Очистка подложек проводилась в несколько этапов: сначала химическими растворителями с использованием ультразвука, а на финальном этапе в вакуумной камере (непосредственно перед напылением) методом ионного травления. Базовое давление в магнетронной камере было не более $5 \cdot 10^{-9}$ mbar, рабочее давление аргона $6 \cdot 10^{-3}$ mbar. Мощность магнетрона при напылении составляла 50 W. Скорость напыления германия составляла 8.33 nm/min и контролировалась кварцевым датчиком толщины. Толщина пленок измерялась стилусным нанопрофилометром BRUKER Dektak XT.

Имплантация ионами Ge⁺ проводилась в интервале доз $(1.8\text{--}8) \cdot 10^{16}$ ion/cm² с энергией $E = 40$ keV и плотностью тока в ионном пучке $4\text{--}5$ $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ на ускорителе ионов ИЛУ-3 при остаточном вакууме 10^{-5} Torr.

Для определения структуры пленок германия был использован метод рентгенофазового анализа. Исследо-

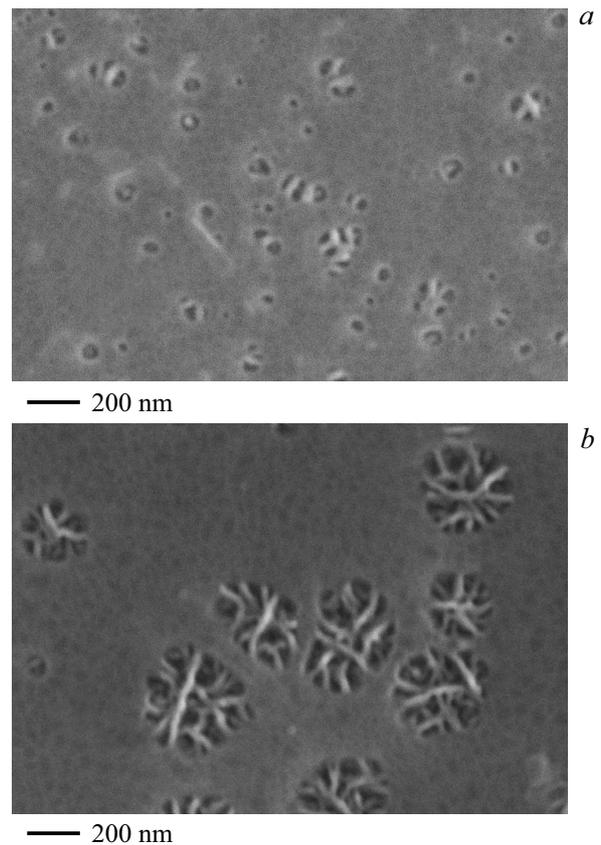


Рис. 2. СЭМ-изображение поверхности пленки $\alpha\text{-Ge}$, имплантированной ионами Ge⁺, доза $1.8 \cdot 10^{16}$ (a) и $5.4 \cdot 10^{16}$ ion/cm² (b).

вания проводились на дифрактометре ДРОН-7 (CuK α -излучение, режим скользящей геометрии под углом 2°). На рис. 1 представлены дифрактограммы исходного образца (пленка $\alpha\text{-Ge}$) и образца, облученного ионами Ge⁺ дозой $5.4 \cdot 10^{16}$ ion/cm². Полученные дифрактограммы содержат рефлексы от монокристаллической подложки Al₂O₃, а также рефлексы от $\alpha\text{-Ge}$, форма которых свидетельствует о том, что как исходные, так и облученные пленки являются аморфными.

Для оценки толщины имплантированного слоя были проведены расчеты в программе компьютерного моделирования торможения ионов в веществе SRIM-2011 [10,11]. Моделирование дало следующие результаты: ионы Ge⁺ проникают в пленку $\alpha\text{-Ge}$ с максимумом статистического распределения Гаусса на глубине $R_p \sim 21$ nm, при этом распределение имеет среднеквадратичное отклонение $\Delta R_p \sim 12$ nm.

Исследование эволюции морфологии пленок Ge с увеличением дозы имплантации проводилось на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Carl Zeiss EVO50 XVP. На рис. 2 представлены полученные в режиме „plan view“ изображения пленок $\alpha\text{-Ge}$, облученных ионами Ge⁺ дозами $1.8 \cdot 10^{16}$ (a) и $5.4 \cdot 10^{16}$ ion/cm² (b). На изображениях видно, что в результате радиационной генерации вакансий и их миграции в приповерхностной

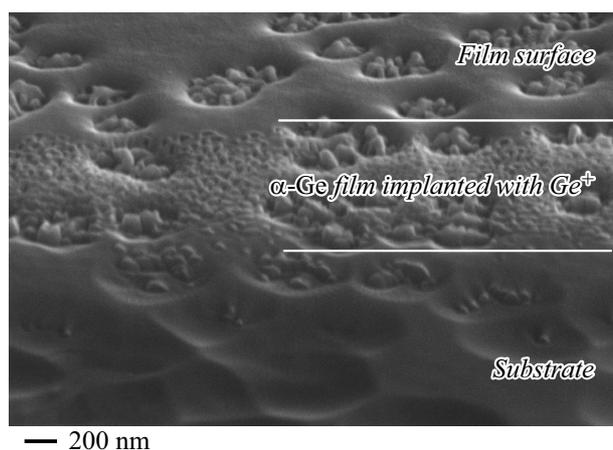


Рис. 3. СЭМ-изображение ступеньки между пленкой α -Ge, имплантированной ионами Ge⁺ дозой $5.4 \cdot 10^{16}$ ion/cm², и участком пленки, подвергнутым ионному травлению пучком ионов Xe⁺ с энергией 1 keV. Изображение получено под углом 70°.

области пленок образуются вакансионные комплексы и нанопоры, которые с увеличением дозы имплантации постепенно увеличиваются в размерах до ~ 200 nm. При этом нанопоры, лежащие у самой поверхности, в результате ионного распыления теряют верхнюю оболочку и становятся непосредственно видимыми. Однако нанопоры имеются не только вблизи поверхности пленки, но и на глубине вплоть до ее границы с Al₂O₃. На рис. 3 показано изображение под углом 70° поперечного среза пленки, полученного в результате ионного травления пленки через сетку пучком ионов Xe⁺ с энергией 1 keV. На изображении заметны нанопоры, расположенные как в толще пленки, так и вблизи интерфейса с Al₂O₃. Вакансионные комплексы видны также на рис. 2, b в виде темных пятен, окружающих образовавшиеся каверны. Размеры нанопор и глубина их расположения свидетельствуют о высокой подвижности вакансий, так как глубина пробега ионов Ge⁺ не превышает 40 nm.

Таким образом, в работе исследована эволюция морфологии поверхности пленок α -Ge при имплантации ионов Ge⁺ с энергией 40 keV в интервале доз $(1.8-8) \cdot 10^{16}$ ion/cm². Установлено, что в результате радиационной генерации вакансий и их миграции образуются вакансионные комплексы и нанопоры по всей глубине пленки, а не только в приповерхностной области. При дозе имплантации $1.8 \cdot 10^{16}$ ion/cm² на поверхности пленок появляются каверны в результате ионного распыления верхней границы пор. При этом с увеличением дозы имплантации размеры каверн увеличиваются, а их концентрация уменьшается.

Финансирование работы

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 19-79-10216).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Arie A.A., Wonyoung C., Lee J.K. // J. Electroceram. 2010. V. 24. P. 308–312. DOI: 10.1007/s10832-009-9573-z
- [2] Wang X.-L., Han W.-Q., Chen H.Y., Bai J.M., Tyson T.A., Yu X.Q., Wang X.J., Yang X.Q. // J. Am. Chem. Soc. 2011. V. 133. P. 20692–20695. DOI: 10.1021/ja208880f
- [3] Graetz J., Ahn C.C., Yazami R., Fultz B. // J. Electrochem. Soc. 2004. V. 151. P. 698–702. DOI: 10.1149/1.1697412
- [4] Lee G.-H., Kwon S.J., Park K.-S., Kang J.-G., Park J.-G., Lee S., Kim J.-S., Shim H.-W., Kim D.-W. // Sci. Rep. 2015. V. 4. P. 6883. DOI: 10.1038/srep06883
- [5] Liu S., Feng J., Bian X., Qian Y., Liu J., Xu H. // Nano Energy. 2015. V. 13. P. 651–657. DOI: 10.1016/j.nanoen.2015.03.039
- [6] Rudawski N.G., Darby B.L., Yates B.R., Jones K.S., Elliman R.G., Volinsky A.A. // Appl. Phys. Lett. 2012. V. 100. P. 083111 (1–4). DOI: 10.1063/1.3689781
- [7] Romano L., Impellizzeri G., Tomasello M.V., Giannazzo F., Spinella C., Grimaldi M.G. // J. Appl. Phys. 2010. V. 107. P. 084314 (1–5). DOI: 10.1063/1.3372757
- [8] Закиров Г.Г., Хайбуллин И.Б., Зарипов М.М. // ФТП. 1983. Т. 17. В. 2. С. 232–234.
- [9] Базаров В.В., Шустов В.А., Лядов Н.М., Файзрахманов И.А., Янилкин И.В., Хантимеров С.М., Гарипов Р.Р., Фатыхов Р.Р., Сулейманов Н.М., Валеев В.Ф. // Письма в ЖТФ. 2019. Т. 45. В. 20. С. 36–38. DOI: 10.21883/PJTF.2019.20.48392.17949 [Пер. версия: 10.1134/S1063785019100183].
- [10] Ziegler J.F., Biersack J.P., Littmark U. The stopping and range of ions in solids. N.Y.: Pergamon, 1985. 321 p.
- [11] <http://www.trim.org>