

06

## Морфология слоев нанопористого германия, сформированных при имплантации ионами $\text{Cu}^+$ , $\text{Ag}^+$ и $\text{Bi}^+$ различных энергий

© Т.П. Гаврилова, В.Ф. Валеев, В.И. Нуждин, А.М. Рогов, Д.А. Коновалов, С.М. Хантимеров, А.Л. Степанов

Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского,  
Федеральный исследовательский центр „Казанский научный центр РАН“,  
420029 Казань, Россия  
e-mail: tatyana.gavrilova@gmail.com

Поступило в Редакцию 4 ноября 2023 г.

В окончательной редакции 28 декабря 2023 г.

Принято к публикации 17 января 2024 г.

Исследовано формирование тонких поверхностных аморфных слоев нанопористого Ge различной морфологии при высокодозовой ионной имплантации гладких монокристаллических подложек *c*-Ge в диапазоне энергий облучения 10–40 keV. Имплантация проведена ионами металлов различных масс при плотности тока в ионном пучке  $5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  и дозах  $1.0 \cdot 10^{17}$  ( $^{63}\text{Cu}^+$ ) и  $5.0 \cdot 10^{16}$  ( $^{108}\text{Ag}^+$ ,  $^{209}\text{Bi}^+$ )  $\text{ion}/\text{cm}^2$ . Анализ морфологии нанопористых структур выполнен методом высокоразрешающей сканирующей электронной микроскопии. Установлено, что при малых энергиях облучения 10–15 keV для относительно легких ионов  $^{63}\text{Cu}^+$  и  $^{108}\text{Ag}^+$  на поверхности *c*-Ge формируются разориентированные тонкие игольчатые нанообразования, а в случае  $^{209}\text{Bi}^+$  образуется пористый слой, состоящий из плотно упакованных переплетающихся нанонитей. При высоких энергиях 30–40 keV морфология нанопористого Ge с увеличением массы внедряемого иона меняет свою форму последовательно от трехмерной сетчатой структуры до губчатой, состоящей из отдельных пространственно-разнесенных утонченных переплетающихся нанонитей.

**Ключевые слова:** нанопористый германий, ионная имплантация, морфология поверхности, профили распределения ионов.

DOI: 10.61011/JTF.2024.04.57532.276-23

### Введение

Относительно недавно в работах [1–5] были продемонстрированы новые возможности эффективного использования тонких нанопористых слоев германия (*p*-Ge), сформированных методом низкоэнергетической имплантации на поверхности монокристаллических подложек *c*-Ge. Слои *p*-Ge могут применяться в качестве антиотражающих покрытий для уменьшения оптических потерь и повышения эффективности преобразования фотонного сигнала в электрический в солнечных элементах [1,2], для изготовления фотоприемников ближнего ИК диапазонов [3,4], а также с целью создания анодов ионно-литиевых аккумуляторных батарей с высокой емкостью, выдерживающих без механических разрушений большое количество циклов зарядки и разрядки в электролитах [5,6].

Структура и морфологические особенности *p*-Ge такие, как удельная поверхность нанопор, величина свободного объема, размерные характеристики составляющих пор элементов наноструктур и т.д., в случае получения слоев *p*-Ge методом ионной имплантации определяются основными параметрами и условиями технологического процесса: энергией  $E$ , дозой  $D$ , плотностью тока в ионном пучке  $J$ , температурой облучаемой матрицы, массой внедряемого иона [7,8].

Значения используемых  $E$  облучения, при которых формируются слои *p*-Ge, условно можно разделить

на несколько диапазонов. Наиболее высокие используемые  $E$  составляют величины от десятков MeV до GeV. Такой диапазон  $E$  определяет так называемую имплантацию наиболее быстрыми ионами (SWIFT heavy ion irradiation (SHII)). В этом случае для получения слоя *p*-Ge глубоко от практически неразрушаемой поверхности подложки в *c*-Ge после ионной имплантации, как правило, требуется проведение дополнительно интенсивного термического отжига, что было показано, например, при облучении *c*-Ge ионами  $^{197}\text{Au}^{13+}$  с  $E = 185 \text{ MeV}$  [9] или  $^{108}\text{Ag}^+$  с  $E = 100 \text{ MeV}$  [10]. Далее среди используемых  $E$  имплантации выделяется широкий средний диапазон с несколько меньшими значениями от  $\sim 50$  до  $500 \text{ keV}$ . Примеры таких экспериментов можно найти в работах, описывающих имплантацию ионами  $^{122}\text{Sb}^+$  с  $E = 200 \text{ keV}$  [11] или  $^{119}\text{Sn}^+$  с  $E = 150 \text{ keV}$  [12]. При этом, как и при меньших  $E$ , слои *p*-Ge формируются с открытыми поверхностными порами. Следующий диапазон составляют малые  $E$  от  $\sim 10$  до  $50 \text{ keV}$ . Иллюстрациями применения данных  $E$  являются работы, где использовалось облучение *c*-Ge ионами  $^{40}\text{Ar}^+$  [13] или  $^{119}\text{Sn}^+$  с  $E = 30 \text{ keV}$  [14]. Образование поверхностных наноструктур различных полупроводников при наиболее низких значениях  $E < 10 \text{ keV}$  имплантации с участием процесса эффективного распыления поверхности обсуждается в работах [15–19].

Настоящая работа посвящена вопросам изменения типа морфологии поверхностных слоев *p*-Ge, фор-

мируемых при низкоэнергетической имплантации с  $E = 10 - 40$  keV для ионов металлов различной массы на примерах  $^{63}\text{Cu}^+$ ,  $^{108}\text{Ag}^+$  и  $^{209}\text{Bi}^+$ .

## 1. Методика эксперимента

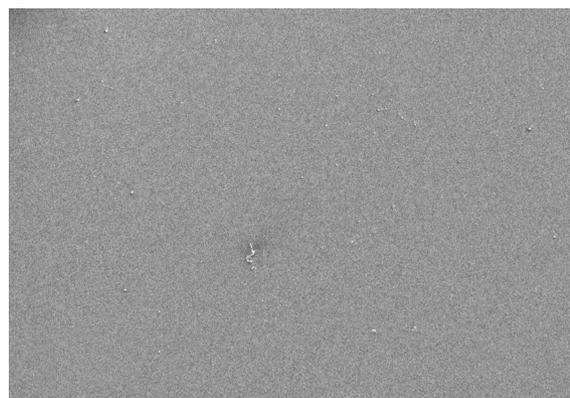
В качестве подложек для ионной имплантации использовались гладкие полированные пластины  $c\text{-Ge}$  толщиной  $700\ \mu\text{m}$  с кристаллографической ориентацией (111). Имплантация проводилась при выбранных наиболее стабильных условиях облучения  $E = 10, 20, 30$  и  $40$  keV для  $^{63}\text{Cu}^+$  с  $D = 1.0 \cdot 10^{17}$  ion/cm<sup>2</sup> и  $E = 10, 15, 25$  и  $30$  keV для  $^{108}\text{Ag}^+$  с  $D = 5.0 \cdot 10^{16}$  ion/cm<sup>2</sup> соответственно на ионном ускорителе ИЛУ-3 при нормальном угле падения пучка ионов на поверхность  $c\text{-Ge}$ . Для наиболее тяжелых ионов  $^{209}\text{Bi}^+$  стабильное воспроизводимое по времени функционирование ускорителя удалось реализовать только для двух  $E = 15$  и  $35$  keV с  $D = 5.0 \cdot 10^{16}$  ion/cm<sup>2</sup>. Для сравнительных экспериментов выбор ионов для облучения был обусловлен заметным различием их масс. Особенности работы ускорителя ИЛУ-3 подробно описаны в работе [8]. Плотность тока в ионном пучке  $J$  в данных экспериментах была задана одинаковой  $5\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$ . Размер образца составлял  $1 \times 1$  см.

Морфология сформированных поверхностных слоев наблюдалась и регистрировалась на сканирующем электронном микроскопе Merlin (Carl Zeiss) при заданном ускоряющем напряжении зондирующих электронов  $5$  kV и токе  $300$  pA. Данный микроскоп был оснащен детектором дифракции отраженных электронов (ДОЭ) HKL Nordlys (Oxford Instruments). При проведении ДОЭ были выбраны следующие режимы: ускоряющее напряжение электронов также  $5$  kV, зондовый ток  $600$  pA, рабочее расстояние между линзой и поверхностью образца  $9.6$  mm. Для достижения оптимальных условий эксперимента и сбора максимума отраженных электронов на ДОЭ детекторе образец устанавливался под углом  $70^\circ$  относительно нормали падающего потока зондирующих электронов. Анализ ДОЭ картин проводился с помощью автоматизированного программного комплекса Aztec-2.1. Достоверность полученных результатов по наблюдению морфологии поверхности облученной различными ионами поверхности  $c\text{-Ge}$  обеспечена воспроизводимыми измерениями на серии образцов, полученных в результате нескольких повторяющихся экспериментов по ионной имплантации.

Ионная имплантация проводилась в вакууме  $10^5$  mm Hg. В ходе электронно-микроскопических наблюдений возможного роста углеводородных загрязнений на облучаемых поверхностях подложек Ge не обнаружено.

## 2. Результаты и обсуждения

Для оценки профилей неоднородного распределения имплантируемых ионов в приповерхностной области об-



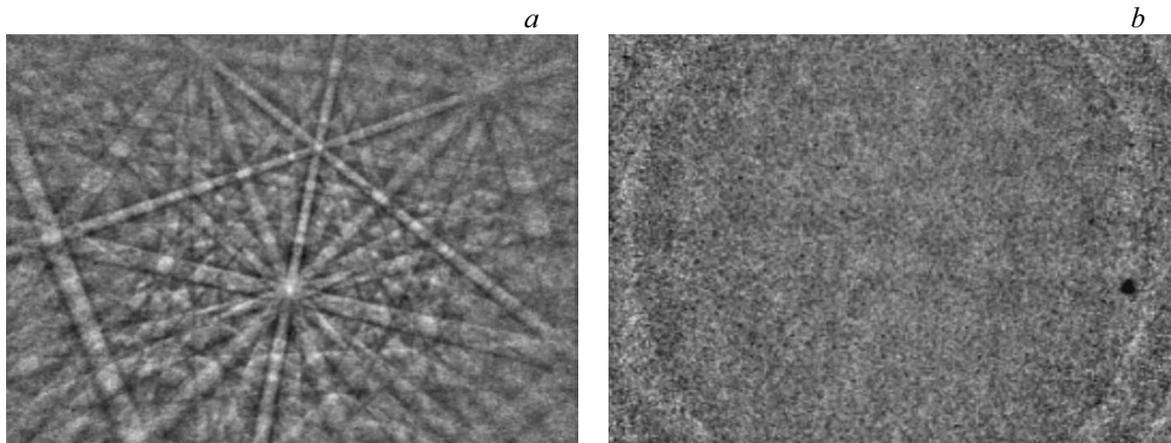
— 100 nm

Рис. 1. СЭМ изображение необлученной поверхности  $c\text{-Ge}$ .

раза Ge, облучаемого ионами металлов  $^{63}\text{Cu}^+$ ,  $^{108}\text{Ag}^+$  и  $^{209}\text{Bi}^+$  для конкретных значений  $E = 10, 15, 20, 25, 30, 35$  и  $40$  keV, была использована находящаяся в открытом доступе компьютерная программа SRIM-2013 — ([www.srim.org](http://www.srim.org)), подробно описанная в работе [20]. При помощи данной программы возможно моделировать методом Монте-Карло статистическое распределение имплантированных ионов в облучаемой матрице Ge. В настоящих расчетах распыление поверхности подложки Ge не учитывалось.

Из расчетных профилей имплантированных ионов в объеме Ge для различных значений  $E$  следует, что накопление атомов металла, возникших после нейтрализации имплантированных ионов, в приповерхностной области образца приводит к статистическому распределению концентрации примеси по гауссовой кривой с максимумом залегания на глубинах проекционного пробега  $R_p$ . При этом разброс залегания всех атомов металла от положения максимума  $R_p$  определяется как  $\Delta R_p$ . Толщина имплантированного слоя, как предлагается условно оценивать ее в работе [21], составляет величину  $h = R_p + 2\Delta R_p$ . Были получены расчетные параметры  $R_p$ ,  $\Delta R_p$  и  $h$  для всех значений  $E$ , соответствующих случаям облучения Ge ионами  $^{63}\text{Cu}^+$ ,  $^{108}\text{Ag}^+$  и  $^{209}\text{Bi}^+$ . Конкретные численные значения будут приведены далее по тексту. Отметим также ряд общих закономерностей, вытекающих из проведенного моделирования. С увеличением массы имплантированного иона уменьшается глубина его проникновения  $R_p$  в образец  $c\text{-Ge}$  и соответственно уменьшается толщина имплантированного слоя. Например, для  $E = 30$  keV величина  $h = 40.7$  nm для  $^{63}\text{Cu}^+$  и  $h = 28.2$  nm для  $^{108}\text{Ag}^+$ . С повышением  $E$  значение  $h$  увеличивается для всех использованных ионов, так, в случае ионов  $^{209}\text{Bi}^+$   $h$  увеличивается от  $15.1$  до  $23.8$  nm при изменении  $E$  от  $15$  до  $35$  keV соответственно.

На рис. 1 приведено СЭМ изображение поверхности  $c\text{-Ge}$  до проведения ионной имплантации. Как можно видеть, поверхность является ровной, без каких-либо



**Рис. 2.** ДОЭ изображения поверхности неимплантированного *c*-Ge (*a*) и *c*-Ge, подвергнутого облучению ионами  $^{63}\text{Cu}^+$  с  $E = 10 \text{ keV}$  (*b*).

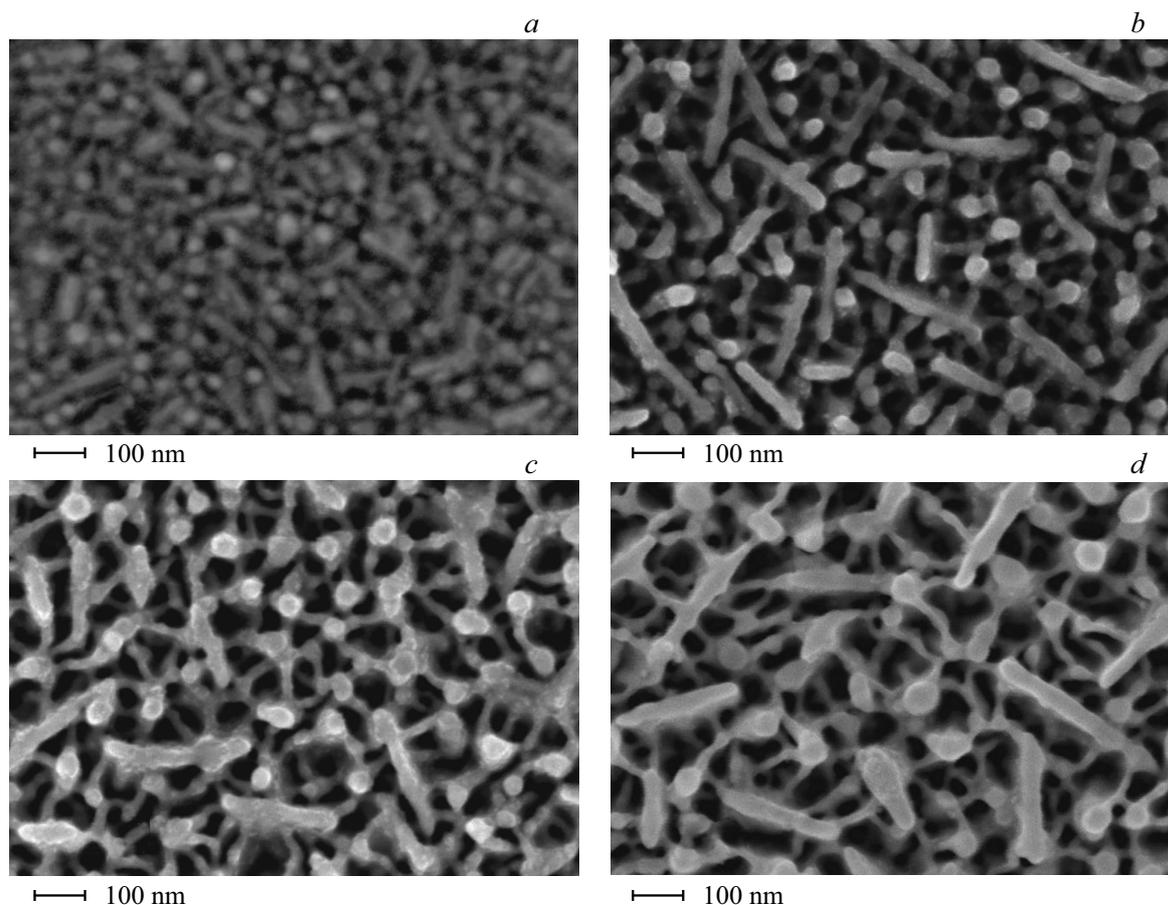
морфологических наноразмерных фрагментов. Присутствующие на изображении несколько дефектов являются артефактами и обусловлены осевшей на образец пылью, которые были использованы для точной фокусировки электронного луча на поверхности образца в вакуумной колонне СЭМ.

Согласно данным по ДОЭ тонкого приповерхностного слоя образцов порядка 10 нм, определяемого проекционным пробегом электронов при минимально возможном ускоряющем напряжении на используемом СЭМ, все сформированные ионной имплантацией поверхностные слои *p*-Ge являются аморфными *a*-Ge, характеризующиеся однотипными ДОЭ изображениями. В качестве примера на рис. 2 приведены ДОЭ изображения поверхности для неимплантированной подложки *c*-Ge и образца, облученного ионами  $^{63}\text{Cu}^+$  с  $E = 10 \text{ keV}$ . Для исходного *c*-Ge ДОЭ изображение (рис. 2, *a*) содержит четкие контрастные пересекающиеся линии Кикучи, соответствующие структуре монокристалла *c*-Ge с ориентацией (100). Напротив, дифракционная картина для поверхностного слоя имплантированного образца состоит из размытых нечетких диффузных колец, наблюдаемых по бокам изображения (рис. 2, *b*), что указывает на аморфизацию поверхности во время ее облучения. Вклад в ДОЭ изображение от имплантируемой примеси в структуре *p*-Ge не отражается.

В качестве наиболее легких ионов в настоящей работе были выбраны  $^{63}\text{Cu}^+$ . СЭМ изображения поверхности *c*-Ge, облученной ионами  $^{63}\text{Cu}^+$  с различными значениями  $E = 10, 20, 30$  и  $40 \text{ keV}$ , приведены на рис. 3. В отличие от гладкой подложки *c*-Ge (рис. 1) на имплантированных образцах *Cu:p*-Ge наблюдается образование нанопористых слоев различных морфологических типов. При наименьшем значении  $E = 10 \text{ keV}$  на *c*-Ge в тонком ( $h = 18.6 \text{ nm}$ ) имплантированном слое формируются плотноупакованные разориентированные в плоскости поверхности короткие игольчатые нанопористые образования, не превышающие длину 150 нм с диаметрами до 20 нм

(рис. 3, *a*). Между игольчатыми нанопористыми образованиями свободное пространство практически отсутствует. С последовательным увеличением  $E$  до 40 keV происходит увеличение  $h$  до 50.5 нм, а квазидвумерная игольчатая структура (рис. 3, *a*) преобразуется в трехмерный „нейронноподобный“ сетчатый слой *p*-Ge с наночастицами в узлах, соединенными тонкими нанонитями (рис. 3, *b–d*). Диаметры формируемых нанонитей с ростом  $E$  уменьшаются.

Впервые результаты формирования *p*-Ge-структуры на поверхности подложек *c*-Ge в случае облучения ионами  $^{63}\text{Cu}^+$  с  $E = 40 \text{ keV}$  были описаны в работе [22]. При этом наблюдалось последовательное изменение морфологии слоя *p*-Ge от дырочной сотовой до трехмерной сетчатой с ростом  $D$  в интервале от  $1.8 \cdot 10^{15}$  до  $1.5 \cdot 10^{17} \text{ ion/cm}^2$ . Однако при этом игольчатые образования, появляющиеся при  $E = 10 \text{ keV}$ , не регистрировались. В целом для данного типа композиционного материала *Cu:p*-Ge можно высказать предположение о возможности образования при ионной имплантации не только металлических наночастиц *Cu*, но и нанопористых фрагментов германида *Cu*. На практике экспериментального подтверждения образования германида *Cu* предоставлено не было. В этом плане могут оказаться полезными исследования методом фотоэлектронной микроскопии, которые пока еще не реализованы на данном типе образцов *Cu:p*-Ge. Сами по себе различные соединения германия с атомами *Cu*, синтезированные различными методами, такими как, например, сплавление или спекание соответствующих химических компонент, термическое разложение в вакууме, электролиз и др., изучаются достаточно давно [23] и продолжают активно исследоваться в настоящее время [24–27]. В частности, в работе [27] отмечается, что для образования наиболее стабильной фазы  $\epsilon_1\text{-Cu}_3\text{Ge}$  требуются относительно высокие температуры 250–400 °С. Вероятно, что образование германида *Cu* может быть реализовано при



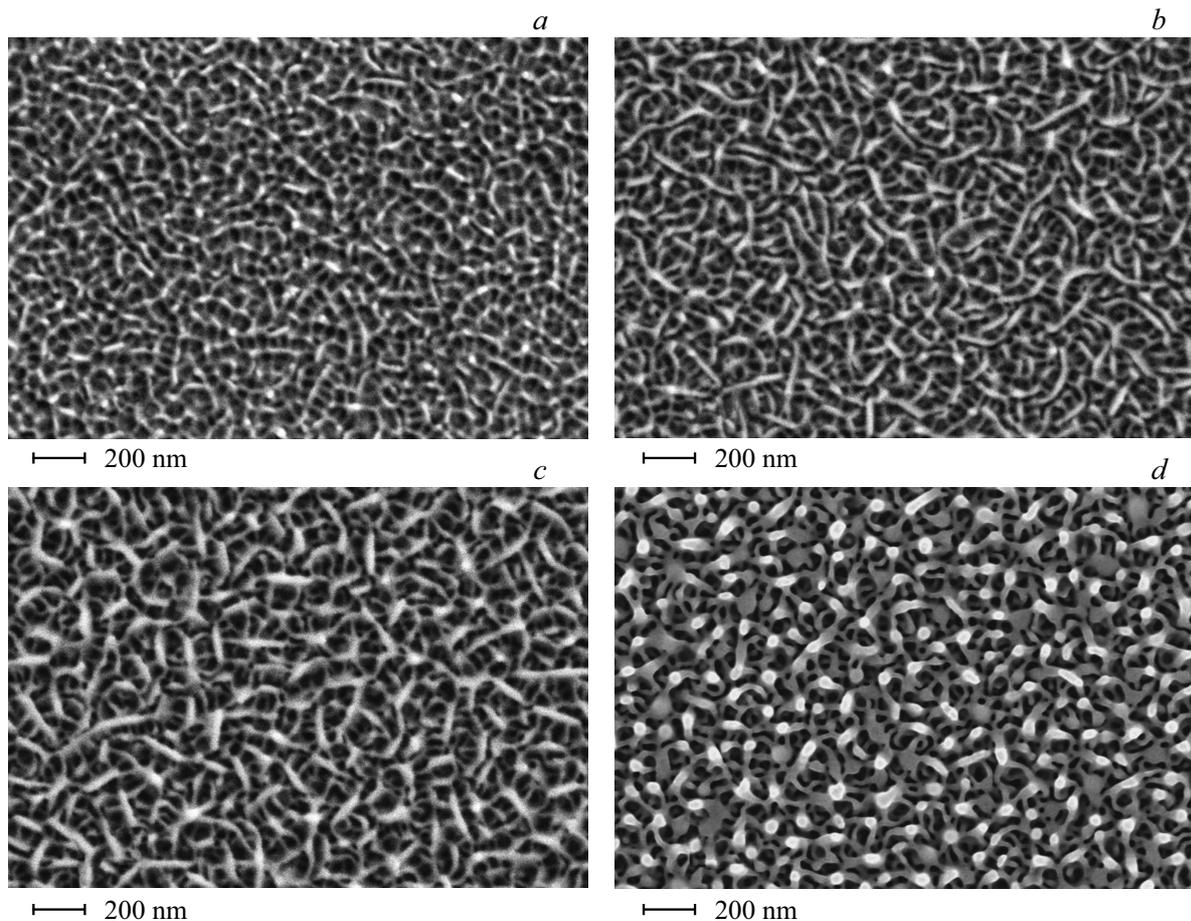
**Рис. 3.** СЭМ изображение поверхности *c*-Ge, облученного ионами  $^{63}\text{Cu}^+$  с  $D = 1.0 \cdot 10^{17} \text{ ion/cm}^2$  и  $J = 5 \mu\text{A/cm}^2$  с различными  $E$  облучения: 10 (a), 20 (b), 30 (c) и 40 keV (d).

облучении ионами  $^{63}\text{Cu}^+$  нагретых до соответствующих температур подложек *c*-Ge.

На рис. 4 показаны СЭМ изображения поверхности *p*-Ge-слоев, сформированных имплантацией подложки *c*-Ge ионами  $^{108}\text{Ag}^+$  с различной  $E$  облучения 10, 15, 25 и 30 keV. С ростом  $E$  наблюдается изменение морфологии наноструктурированной поверхности *p*-Ge. Так же как и при облучении ионами  $^{63}\text{Cu}^+$  (рис. 3, a) при  $E = 10 \text{ keV}$  имплантированный слой Ag:*p*-Ge характеризуется наличием на поверхности образца наноструктурированных игольчатых образований примерно такой же размерности, хаотично ориентированных в плоскости поверхности образца. При этом условная величина  $h$  для данного слоя оказывается несколько меньше 14.3 nm. В отличие от СЭМ изображений, приведенных на рис. 3 для образца Cu:*p*-Ge, с повышением  $E$  облучения до 30 keV морфология Ag:*p*-Ge слоя трансформируется не в трехмерную сетчатую структуру (рис. 3, d), а формируется губчатый слой с  $h = 28.2 \text{ nm}$ , состоящий из переплетающихся нанонитей (рис. 4, d). Диаметры нанонитей при этом возрастают более чем в два раза при повышении  $E$  от 15 до 30 keV соответственно.

Наиболее ранние исследования по облучению *c*-Ge ионами  $^{108}\text{Ag}^+$  с высокими  $D$  до  $10^{17} \text{ ion/cm}^2$ , при-

водящими к образованию *p*-Ge-структур глубоко в объеме матрицы, описаны в работах [28–31]. Однако при этом использовалась SHИ ионная имплантация с  $E = 2.5$  и 100 MeV, что не относится к случаю низкоэнергетического облучения, рассматриваемого в настоящей работе. Первое сообщение, в котором было экспериментально продемонстрирована принципиальная возможность создания слоя *p*-Ge с наночастицами Ag-слоя при ионной имплантации с низкой  $E = 30 \text{ keV}$  и  $D = 7.5 \cdot 10^{16} - 1.5 \cdot 10^{17} \text{ ion/cm}^2$ , было представлено в работе [32]. Позднее методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии было показано [8], что германиды Ag в имплантированном слое Ag:*p*-Ge для данных условий облучения отсутствуют. Это заключение подтверждается диаграммами состояний Ag–Ge [23], указывающих на то, что германиды Ag образуются при температурах, превышающих 600°C, т.е. в условиях, заметно отличающихся от проведенной ионной имплантации [33]. В контексте рассматриваемой системы Ag–Ge следует указать на достаточно широкие исследования по созданию сплавов AgGe в большом диапазоне пропорций составляющих их несмешиваемых химических компонент [33,34]. Однако данные сплавы самоорганизованы без наличия в них германидов Ag.



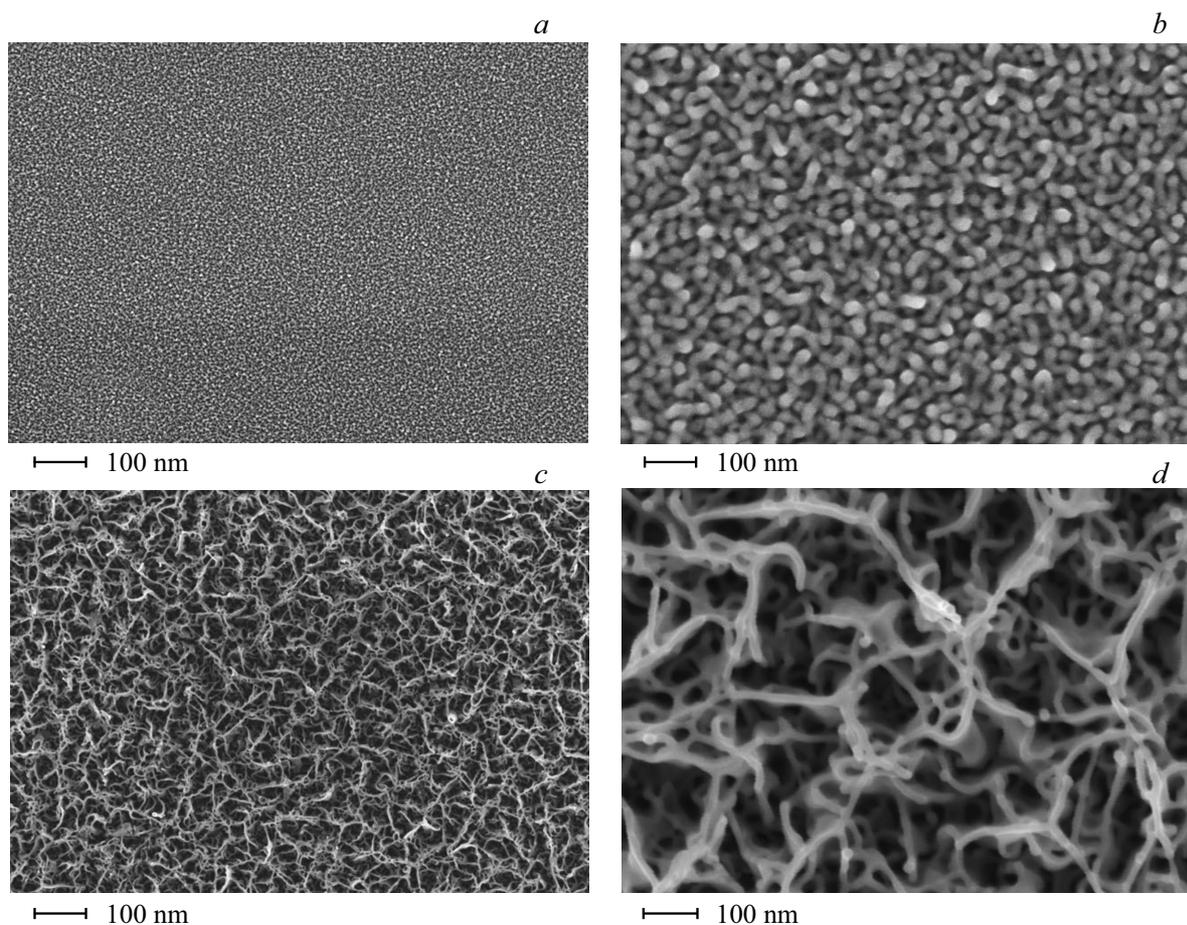
**Рис. 4.** СЭМ изображение поверхности *c*-Ge, облученного ионами  $^{108}\text{Ag}^+$  при  $D = 5.0 \cdot 10^{16} \text{ ion/cm}^2$  и  $J = 5 \mu\text{A/cm}^2$  с различными  $E$  облучения: 10 (a), 15 (b), 25 (c) и 30 keV (d).

Особенности в различии морфологии поверхности образца *c*-Ge, имплантированного ионами  $^{209}\text{Bi}^+$  с  $E$  облучения 15 и 35 keV, отражены на СЭМ изображениях (рис. 5), приведенных в двух масштабах. При  $E = 15 \text{ keV}$  структура поверхностного слоя *Bi:p*-Ge состоит из плотноупакованных переплетающихся нанонитей диаметром 20–25 nm (рис. 5, a, b). С повышением до  $E = 35 \text{ keV}$  морфология *p*-Ge претерпевает изменение, и структура становится губчатой, однако при этом диаметры нанонитей существенно уменьшаются до 8–10 nm. При этом переплетающиеся нанонити оказываются дистанционно разнесенными на расстояния до 200 nm, образуя между собой достаточно большие пустоты (рис. 5, c, d). В случае иона  $^{209}\text{Bi}^+$  нанонити оказываются также более тонкими и неплотно упакованными по сравнению с несколько более плотно упакованными и толстыми нитями в губчатом слое *p*-Ge, сформированном облучением более легкими ионами  $^{108}\text{Ag}^+$  при  $E = 30 \text{ keV}$  (рис. 4, d).

История имплантации *c*-Ge ионами  $^{209}\text{Bi}^+$ , приводящими к образованию слоя *p*-Ge, начинается с ранних работ [35,36], в которых облучение проводилось при высоком значении  $E = 280 \text{ keV}$  и  $D = 4.0 \cdot 10^{15} \text{ ion/cm}^2$ , что оказывается за пределами условий, рассматриваемых в

настоящей работе. Позднее были представлены результаты по облучению *c*-Ge ионами  $^{209}\text{Bi}^+$  с низкой  $E = 30$  и 60 keV при  $D = 5.0 \cdot 10^{13} - 5.0 \cdot 10^{17} \text{ ion/cm}^2$ , с использованием методики фокусированного ионного пучка на электронном микроскопе [37]. Авторы [37] сообщают, что с ростом  $D$  в диапазоне  $1.0 \cdot 10^{14} - 5.0 \cdot 10^{17} \text{ ion/cm}^2$  наблюдалось изменение морфологии *p*-Ge, в частности, увеличивается размер пор в губчатой структуре, состоящей из нанонитей Ge. При этом делается заключение об эффекте насыщения для обеих  $E$  при  $D = 5.0 \cdot 10^{16} \text{ ion/cm}^2$ , при достижении которой морфология пор и их размерность не изменяется. Об используемых значениях  $J$  в работе [37] не сообщается, что не позволяет говорить о возможном нагреве образцов во время облучения. Эта работа оказывается наиболее близкой к представляемым в настоящем сообщении результатам, хотя более низкие  $E = 15 \text{ keV}$  в ней не были использованы. Результаты, полученные при более высоких значениях  $E$ , оказываются схожими, что подтверждает их достоверность.

В работе [23] констатируется, что Bi и Ge обладают равной взаимной растворимостью в твердом состоянии при 250°C. Соединения  $\text{Ge}_{27}\text{Bi}_{37}$  активно исследуются



**Рис. 5.** СЭМ изображение поверхности *c*-Ge, облученного ионами  $^{209}\text{Bi}^+$  при  $D = 5.0 \cdot 10^{16} \text{ ion/cm}^2$  и  $J = 5 \mu\text{A/cm}^2$  с различными  $E$  облучения: 15 (*a, b*) и 35 keV (*c, d*).

в настоящее время с целью создания электродов Mg-ионных аккумуляторных батарей [38]. Потенциально германиды Bi также могут формироваться в облученном Ge, что требует экспериментальной проверки. Однако в случае смешения Ge с Bi ситуация заметно осложняется вследствие большой разницы в температуре плавления  $938.2$  и  $271.4^\circ\text{C}$  соответствующих химических компонент по сравнению со случаями Cu и Ag, характеризующимися величинами температуры плавления  $1085$  и  $961.8^\circ\text{C}$ , соответственно.

Следует отметить, что губчатые слои Ag:*p*-Ge и Bi:*p*-Ge, состоящие из переплетающихся нанонитей, показанные на рис. 4, *d* ( $^{108}\text{Ag}^+$ ) и 5, *c, d* ( $^{209}\text{Bi}^+$ ) для  $E = 30$  и  $35 \text{ keV}$  соответственно, формируются при имплантации *c*-Ge-ионами, сравнимыми или превышающими массу  $^{108}\text{Ag}^+$ . Структуры, схожие по морфологии с Ag:*p*-Ge [39,40] также наблюдались и для других тяжелых ионов промежуточных масс, например, для  $^{115}\text{In}^+$  [2],  $^{119}\text{Sn}^+$  [14] и  $^{122}\text{Sb}^+$  [41] при  $E = 30 \text{ keV}$ . Однако вопросы образования германидов In и Sn при ионной имплантации в литературе также пока еще не рассматривались.

Как подробно обсуждается в монографии [8], в течение последних примерно пятидесяти лет проводились исследования по структурным и морфологическим изменениям ионно-имплантированной поверхности Ge. Тем не менее точные механизмы формирования различных морфологических типов слоев *p*-Ge при ионном облучении до сих пор остаются неустановленными, несмотря на широкомасштабные исследования, накопление богатого экспериментального материала и фундаментальное понимание ряда отдельных процессов, сопутствующих явлению порообразования [7,11]. В настоящее время в научной литературе рассматриваются два основных приоритетных и принципиально-различающихся между собой механизма, описывающих формирование *p*-Ge при ионном облучении. Первая модель носит условное название „кластерно-вакансионный механизм“, другой объясняется теорией микровзрывов. Дополнительно, наноструктурирование поверхности при ионной имплантации также происходит и в результате эффективного ее распыления с последующим повторным осаждением материала, подробно описанного в работах [16,42]. В развитии теории распыления был предложен описательный подход для образования нанопористых сло-

ев, особенно, для случая наиболее низких  $E < 5 \text{ keV}$  облучения. В этих работах также было сделано заключение о существенной роли локального разогрева имплантированных материалов в области ионных треков вблизи поверхности, что способствует ее эффективному распылению и стимулированию порообразования.

Кластерно-вакансионный механизм образования  $p$ -Ge заключается в объединении радиационно-генерируемых вакансий и их кластеров, возникающих при ударном столкновении примесных ионов с атомами облучаемой матрицы [43–46]. Действие данного механизма основано на предположении о низкой эффективности рекомбинации генерируемых вакансий. В этих условиях происходит превышение предела растворимости вакансий, приводящее к их пресыщению в имплантированном слое. С ростом  $D$  вакансии и их кластеры при диффузии в междоузьях объединяются в микроскопические пустоты как, например, это обсуждается в работе [47] для случая имплантации ионами  $^{73}\text{Ge}^+$  с  $E = 300 \text{ keV}$  и  $D = 4 \cdot 10^{16} \text{ ion/cm}^2$ , исключая процесс ионного синтеза. По мере увеличения  $D$  облучения, концентрация микроскопических пустот увеличивается до некоторой величины, и они сливаются, образуя макро- и микроскопические объемные и поверхностные пустоты — пористый слой  $p$ -Ge. Было отмечено, что слои  $p$ -Ge могут быть сформированы ионным облучением не только в  $c$ -Ge, но и в аморфном слое  $a$ -Ge [47–49]. Однако в работе [11] высказано мнение о том, что в отличие от процесса распыления, которое приводит к удалению поверхностных атомов, образование нанопор подчиняется закону сохранения массы, и эффект распыления в механизме образования пор может быть исключен. Справедливость этого мнения подтверждает работа [14], в которой слой  $p$ -Ge формировался при ионной имплантации под тонкой поверхностной защитной пленкой на  $c$ -Ge из нитрида кремния. Механизм, основанный на теории микровзрывов [50], изначально предложенный для случая облучения металлов [51], предполагает возникновение нанопор при ионной имплантации Ge в результате появления тепловых пиков и деформационных волн (волн давления), вызванных во время облучения перекрытием генерируемых ионных каскадов. В результате столкновения деформационных волн происходят микровзрывы в приповерхностной области Ge. Модель кластеризации вакансий определяется в целом неэффективностью рекомбинации точечных дефектов и появления вакансий, тогда как способность материала испытывать микроразрывы во время ионной имплантации пучка зависит от массы и энергии ионов, прочности межатомной связи, температуры плавления, атомарной плотности, средней атомной массы и т.д.

Как уже было отмечено, процесс порообразования зависит от условий и параметров ионной имплантации. Однако при обсуждении механизмов образования  $p$ -Ge, как правило, пренебрегают рассмотрением химического взаимодействия имплантированных ионов

с матрицей Ge с образованием различных композиционных соединений — германидов. Это обусловлено тем, что в ряде работ сообщается о формировании  $p$ -Ge при облучении  $c$ -Ge ионами  $^{73}\text{Ge}^+$ , например, [8,44,45]. Дискуссия и обзор работ по образованию различных морфологических форм  $p$ -Ge, приведенные в настоящей работе, с высокой степенью вероятности позволяют предполагать ситуации, в которых при ионной имплантации в структуре  $p$ -Ge могут образовываться химические соединения — германиды. Более того, возможно, что образующиеся фрагменты германидов определяют тип морфологических структур наряду с выбранными условиями ионной имплантации. Тем самым авторы настоящей работы привлекают внимание к широкой задаче по созданию германидов в имплантированных слоях Ge методом ионной имплантации в приповерхностных слоях Ge.

## Заключение

Экспериментальные результаты, полученные в работе, демонстрируют образование тонких аморфных слоев  $p$ -Ge различных морфологий в результате высокодозового облучения монокристаллических подложек  $c$ -Ge ионами металлов  $^{63}\text{Cu}^+$ ,  $^{108}\text{Ag}^+$  и  $^{209}\text{Bi}^+$  с энергией  $E = 10 - 40 \text{ keV}$ . Показано, что при малых  $E$  облучения в зависимости от массы ионов на поверхности  $c$ -Ge образуются игольчатые нанопоры ( $^{63}\text{Cu}^+$  и  $^{108}\text{Ag}^+$ ) или слой плотноупакованных нанонитей ( $^{209}\text{Bi}^+$ ). При высоких  $E$  морфология тонких поверхностных слоев нанопористого Ge с ростом массы внедряемого иона меняет свою форму последовательно от трехмерной сетчатой ( $^{63}\text{Cu}^+$ ) до губчатой ( $^{108}\text{Ag}^+$  и  $^{209}\text{Bi}^+$ ), образованной отдельными разряженными переплетающимися нанонитями. Таким образом, для возможного объяснения образования различных морфологических форм  $p$ -Ge необходимо рассматривать условия и параметры ионного облучения  $c$ -Ge такие, как  $E$  и масса имплантированного иона, что сделано в работе, а также необходимо принимать во внимание и другие факторы.

## Финансирование работы

Создание и исследование аморфных слоев нанопористого германия Ag: $p$ -Ge и Cu: $p$ -Ge были выполнены при поддержке гранта Российского научного фонда № 19-79-10216. Исследования аморфных слоев нанопористого германия Bi: $p$ -Ge проводились в рамках выполнения госзадания ФИЦ КазНЦ РАН.

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] D.P. Datta, T. Som. *Solar Energy*, **223**, 367 (2021). DOI: 10.1016/j.solener.2021.05.016
- [2] А.Л. Степанов, В.И. Нуждин, В.Ф. Валеев, Д.А. Коновалов, А.М. Рогов. Письма в ЖТФ, **49** (8), 10 (2023). DOI: 10.21883/PJTF.2023.08.55129.19466 [A.L. Stepanov, V.I. Nuzhdin, V.F. Valeev, D.A. Kononov, A.M. Rogov. *Tech. Phys. Lett.*, **49** (4), 51 (2023). DOI: 10.21883/TPL.2023.04.55878.19466]
- [3] D. Caudevilla, S. Algaidy, F. Perez-Zenteno, S. Duarte-Cano, R. Garsia-Hemme, E. San Andres, A. del Prado, R. Barrio, I. Torres, E. Garcia-Hemme, D. Pastor. *Semicond. Sci. Technol.*, **37**, 124001 (2022). DOI: 10.1088/1361-6641/ac9a67
- [4] H.N. Gandhi, D. Pastor, T.T. Tran, S. Kalchmair, L.A. Smile, J.P. Mailoa, R. Milazzo, E. Napolitani, M. Loncar, J.S. Williams, M.J. Aziz, E. Mazur. *Phys. Rev. Lett.*, **14**, 64051 (2020). DOI: 10.1103/PhysRevApplied.14.064051
- [5] N.G. Rudawski, B.L. Darby, B.R. Yates, K.S. Jones, R.G. Elliman, A.A. Volinsky. *Appl. Phys. Lett.*, **100**, 83111 (2012).
- [6] Т.П. Гаврилова, С.М. Хантимеров, В.И. Нуждин, В.Ф. Валеев, А.М. Рогов, А.Л. Степанов. Письма в ЖТФ, **48** (8), 33 (2022). DOI: 10.21883/PJTF.2022.08.52364.19096 [T.P. Gavrilova, S.M. Khantimerov, V.I. Nuzhdin, V.F. Valeev, A.M. Rogov, A.L. Stepanov. *Tech. Phys. Lett.*, **48** (4), 70 (2022). DOI: 10.21883/TPL.2022.04.53488.19096]
- [7] N.G. Rudawski, K.S. Jones. *J. Mater. Res.*, **28** (13), 1633 (2013). DOI: 10.1557/jmr.2013.24
- [8] А.Л. Степанов, В.И. Нуждин, А.М. Рогов, В.В. Воробьев, *Формирование слоев пористого кремния и германия с металлическими наночастицами* (ФИЦ КазНЦ РАН, Казань, 2019)
- [9] M.C. Ridgway, T. Bierschenk, R. Gullian, B. Afra, M.D. Rodriguez, L.L. Araujo, A.P. Byrne, N. Kirby, P.H. Pakerinen, F. Djurabekova, K. Nordlund, M. Schleberger, O. Osmani, N. Mendeleev, B. Rethfeld, P. Kluth. *Phys. Rev. Lett.*, **110**, 245502 (2013).
- [10] S. Hooda, S.A. Khan, B. Satpati, D. Kanjilal, D. Kabiraj. *Appl. Phys. Lett.*, **108**, 201603 (2016).
- [11] T. Lohner, A. Németh, Z. Zolnai, B. Kalas, A. Romanenko, N.Q. Khánh, E. Szilágyi, E. Kótai, E. Agócs, Z. Tóth, J. Budai, P. Petrik, M. Fried, I. Bársony, J. Gyulai. *Mater. Sci. Semicond. Proc.*, **152**, 107062 (2022). DOI: 10.1016/j.mssp.2022.107062
- [12] S. Prucnal, J. Zuk, R. Hübner, J. Duan, M. Wang, K. Pysznik, A. Drozdziel, M. Turek, S. Zhou. *Materials*, **13**, 1408 (2020). DOI: 10.3390/ma13061408ü
- [13] S.-Y. Wen, L. He, Y.-H. Zhu, J.-W. Luo. *J. Appl. Phys.*, **133**, 45703 (2023). DOI: 10.1063/5.0134924
- [14] D. Chowdhury, S. Mondal, M. Secchi, M.C. Giordano, L. Vanzetti, M. Barozzi, M. Bersani, D. Giubertoni, F.B. de Mongeot. *Nanotechnol.*, **33**, 305304 (2022). DOI: 10.1088/1361-6528/ac64ac
- [15] X. Ou, A. Keller, M. Helm, J. Fassbendr, S. Facko. *Phys. Rev. Lett.*, **111**, 16101 (2013). DOI: 10.1103/PhysRevLett.111.016101.
- [16] Y. Kudriavtsev, A. Hernandez-Zanabria, C. Salinas, R. Asomoza. *Vacuum*, **177**, 109393 (2020). DOI: 10.1016/j.vacuum.2020.109393
- [17] Y. Kudriavtsev, R. Asomoza, A. Hernandez, D.Y. Kazantsev, B.Y. Ber, A.N. Gorokhov. *J. Vacuum Sci. Technol. A*, **38**, 53203 (2020). DOI: 10.1116/6.0000262
- [18] M.A. Smirnova, A.S. Ivanov, V.I. Bachurin, A.B. Churilov. *J. Phys. Conf. Ser.*, **2086**, 12210 (2021). DOI: 10.1088/1742-6596/2086/1/012210
- [19] L. Vázquez, A. Redondo-Cubero, K. Lorentz, F.J. Palomares, R. Cuerno. *J. Phys. Conens. Matter.*, **34**, 333002 (2022). DOI: 10.1088/1361-648X/ac75a1
- [20] J.F. Ziegler, M.D. Ziegler, J.P. Biersack. *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B*, **268**, 1818 (2010). DOI: 10.1016/j.nimb.2010.02.091
- [21] M. Nastasi, J.W. Mayer, J.K. Hirvonen. *Ion-solid Interactions* (Cambridge Univ. Press: Cambridge, 1996), 540 p.
- [22] А.М. Рогов, В.И. Нуждин, В.Ф. Валеев, И.А. Романов, И.М. Климович, А.Л. Степанов. *Российские нанотехнологии*, **13** (9–10), 35 (2018). [A.M. Rogov, V.I. Nuzhdin, V.F. Valeev, I.A. Romanov, I.M. Klimovich, A.L. Stepanov. *Nanotechnologies in Russia*, **13** (9–10), 487 (2019).]
- [23] Г.В. Самсонов, Бондарев В.Н., *Германиды* (Металлургия, М., 1968), 200 с. [G.V. Samsonov, Y.N. Bondarev, *Germanides* (Springer, Berlin, 1969), 163 p.]
- [24] C. Furgeaud, L. Simont, A. Michel, G. Abadias. *Acta Mater.*, **159**, 286 (2018). DOI: 10.1016/j.actamat.2018.08.019
- [25] E.M. Smith, W.H. Streyer, N. Nader, S. Vangala, G. Grzybowski, R. Soref, D. Wasserman, J.W. Cleary. *Opt. Mater. Express*, **8** (4), 319998 (2018). DOI: 10.1364/OME.8.000968
- [26] C. Shang, L. Hu, D. Luo, K. Kempa, Y. Zhang, G. Zhou, X. Wang, Z. Chen. *Adv. Sci.*, **7**, 2002358 (2020). DOI: 10.1002/advs.202002358
- [27] M.O. Aboelfotoh, M.A. Borek, J. Narayan. *J. Appl. Phys.*, **87** (1), 365 (2000).
- [28] T. Steinbach, J. Wernecke, P. Kluth, M.C. Ridgway, W. Wesch. *Phys. Rev. B*, **84**, 104108 (2011). DOI: 10.1103/PhysRevB.84.104108
- [29] S. Hooda, S.A. Khan, B. Satpati, A. Uedono, S. Sellaiyan, K. Asokan, D. Kanjilal, D. Kabiraj. *Microporous Mesoporous Mater.*, **225**, 323 (2016). DOI: 10.1016/j.micromeso.2016.01.006
- [30] S. Hooda, S.A. Khan, B. Satpati, D. Kanjilal, D. Kabiraj. *Appl. Phys. Lett.*, **108**, 201603 (2016). DOI: 10.1063/1.4950710
- [31] S. Hooda, S.A. Khan, B. Satpati, D. Stange, D. Buca, M. Bala, C. Pannu, D. Kanjilal, D. Kabiraj. *Appl. Phys. A*, **122**, 227 (2016). DOI: 10.1007/s00339-016-9776-5
- [32] A.L. Stepanov, V.V. VorobeV, M.A. Ermakov, V.F. Valeev, V.I. Nuzhdin. *Scientific J. Microelectron.*, **4** (3), 11 (2014).
- [33] S. Delsante, G. Borzone, R. Novakovic. *Thermochimica Acta*, **682**, 178432 (2019). DOI: 10.1016/j.tca.2019.178432
- [34] D. Manasijevic, L. Balanovic, I. Markovic, M. Gorgievski, U. Stamenkovic, D. Minic, M. Premovic, A. Dordevic, V. Cosovic. *J. Thermak. Analysis Calorimetry*, **147**, 1995 (2022). DOI: 10.1007/s10973-021-10664-y
- [35] B.R. Appleton, O.W. Holland, J. Narayan, O.E. Schow III, J.S. Williams, K.T. Short, L. Lawson. *Appl. Phys. Lett.*, **41** (8), 711 (1982). DOI: 10.1063/1.93643
- [36] O.W. Holland, B.R. Appleton, J. Narayan. *J. Appl. Phys.*, **54** (5), 2295 (1983). DOI: 10.1063/1.332385
- [37] L. Bischoff, W. Pilz, B. Schmidt. *Appl. Phys. A*, **104**, 1153 (2011). DOI: 10.1007/s00339-011-6396-y
- [38] Z. Zhang, M. Song, C. Si, W. Cui, Y. Wang. *Science*, **3**, 100070 (2023). DOI: 10.1016/j.esci.2022.07.004

- [39] A.L. Stepanov, B.F. Farrakhov, Ya.V. Fattakhov, A.M. Rogov, D.A. Kononov, V.I. Nuzhdin, V.F. Valeev. *Vacuum*, **186**, 110060 (2021). DOI: 10.1016/j.vacuum.2021.110060
- [40] A.L. Stepanov, S.M. Khantimerov, V.I. Nuzhdin, V.F. Valeev, A.M. Rogov. *Vacuum*, **194**, 110552 (2021). DOI: 10.1016/j.vacuum.2021.110552
- [41] A.M. Rogov, V.I. Nuzhdin, V.F. Valeev, A.L. Stepanov. *Composit. Comm.*, **19**, 6 (2020). DOI: 10.1016/j.coco.2020.01.002
- [42] P. Bellon, S.J. Chey, J.E. van Nostrand, M. Ghaly, D.G. Cahill, R.S. Averback. *Surf. Sci.*, **339** (1–2), 135 (1995). DOI: 10.1016/0039-6028(95)00656-7
- [43] J.C. Kim, D.G. Cahill, R.S. Averback. *Surf. Sci.*, **574** (2–3), 175 (2005). DOI: 10.1016/j.susc.2004.10.026
- [44] I.H. Wilson. *J. Appl. Phys.*, **53**, 1698 (1982). DOI: 10.1063/1.221636
- [45] I.D. Desnica-Frankovic, P. Dubcek, U.V. Desnica, S. Bernstorff, M.C. Ridgway, C.J. Glover. *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B*, **249** (1–2), 114 (2006). DOI: 10.1016/j.nimb.2006.03.093
- [46] G. Impellizzeri, L. Romano, L. Bosco, C. Spinella, M.G. Grimaldi. *Appl. Phys. Express*, **5**, 35201 (2012).
- [47] L. Romano, G. Impellizzeri, M.V. Tomasello, F. Giannazzo, C. Spinella, M.G. Grimaldi. *J. Appl. Phys.*, **107**, 84314 (2010).
- [48] I.M. Klimovich, A.L. Stepanov. *Lett. Mater.*, **13** (3), 243 (2023). DOI: 10.22226/2410-3535-2023-3-243-248
- [49] A.V. Pavlikov, A.M. Rogov, A.M. Sharafutdinova, A.L. Stepanov. *Vacuum*, **184**, 109881 (2021). DOI: 10.1016/j.vacuum.2020.10988
- [50] M. Ghaly, K. Nordlund, R.S. Averback. *Philosoph. Magazin*, **79**, 795 (1999).
- [51] C. Cawthorne, E.J. Fulton. *Nature*, **216**, 575 (1967).