

08

Формирование слоев нанопористого германия на тонких пленках, полученных методом ионно-стимулированного осаждения

© А.Л. Степанов, И.А. Файзрахманов, В.И. Нуждин, В.Ф. Валеев, Д.А. Коновалов, А.М. Рогов

Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского ФИЦ Казанский научный центр РАН, Казань, Россия
E-mail: aanstep@gmail.com

Поступило в Редакцию 16 января 2025 г.

В окончательной редакции 7 февраля 2025 г.

Принято к публикации 7 февраля 2025 г.

Проверена возможность формирования нанопористых слоев Ge путем имплантации ионами Ag^+ тонких пленок аморфного α -Ge, полученных оригинальным методом ионно-стимулированного осаждения. Для этого проводилось распыление низкоэнергетическими ионами Xe^+ мишени c -Ge на подложку из кварцевого стекла, покрытого проводящим слоем Ni. Ионная имплантация выполнена при энергии $E = 30 \text{ keV}$, плотности тока в ионном пучке $J = 5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ и дозах $D = 2.0 \cdot 10^{16}$ и $6.0 \cdot 10^{16} \text{ ion}/\text{cm}^2$. Для анализа полученного материала использованы методы электронной микроскопии и спектроскопии оптического отражения. Показано, что при малой дозе имплантации поверхность пленок остается гладкой, тогда как увеличение дозы приводит к формированию нанопористого слоя Ge, состоящего из хаотически расположенных в плоскости поверхности образца игольчатых образований.

Ключевые слова: нанопористый германий, ионно-стимулированное осаждение, ионная имплантация.

DOI: 10.61011/PJTF.2025.10.60333.20257

Совершенствование литий-ионных аккумуляторов путем поиска новых композиционных материалов для анодов является одним из приоритетных направлений как фундаментальных, так и прикладных исследований. Как было показано [1], для создания анодов с высокими емкостными характеристиками могут быть использованы элементы IV группы, такие как Si, Ge, Sn и т.д. Из них наиболее привлекателен Ge, поскольку он обладает высокой электронной проводимостью, что при сохранении достаточной емкости значительно увеличивает скорость заряда/разряда аккумуляторов [2]. В этом плане определенные достижения могут быть реализованы на нанопористом германии (PGe), характеризующем большой удельной площадью, что повышает эффективность химических реакций в электролитах [3]. Кроме того, слои PGe являются перспективными фотонными и оптоэлектронными наноматериалами, которые могут быть эффективно использованы в термоэлектрических фотопреобразователях и элементах солнечных батарей [4], инфракрасных поглощающих газовых сенсорах [5], в качестве биосенсоров [6], а также каркасных структур для выращивания сверхмалых бактерий или биопленок в клинических и биомедицинских исследованиях [7], для создания химических сенсоров на эффекте SERS [8] и т.д.

Один из массово используемых подходов к формированию тонких слоев PGe заключается в ионной имплантации подложек Ge [9]. На практике были использованы различные варианты подложек Ge для получения PGe: монокристаллические пластины c -Ge [9], эпитаксиальные слои α -Ge [10] и пленки α -Ge, полученные при магнетронном осаждении [11]. В то же время продолжаются поиски новых технологий для дальнейшего удешев-

ления процесса формирования PGe, поскольку изготовление кристаллических полупроводниковых подложек является финансово затратным. Цель настоящей работы состоит в проверке возможности создания PGe путем низкоэнергетической высокодозовой имплантации ионов Ag^+ в тонкую пленку α -Ge (TFGe), полученную по относительно дешевой оригинальной технологии ионно-стимулированного осаждения. Ранее данный подход был предложен и успешно апробирован при изготовлении тонких диэлектрических пленок [12]. Основная идея предлагаемой технологии заключается в осаждении на подложку выбранного материала из мишени, облучаемой и одновременно распыляемой низкоэнергетическими ионами инертного газа. Более того, по данной технологии до получения TFGe в той же вакуумной камере возможно осаждение проводящего металлического слоя для технических целей в различных устройствах, что затруднительно в случае использования c -Ge-подложек.

Осаждение TFGe осуществлялось с использованием оригинальной вакуумной установки для ионно-стимулированного осаждения однородных по химическому составу тонких пленок. Распыление ионами Xe^+ мишени из c -Ge на подложку из кварцевого стекла, покрытого проводящим слоем Ni толщиной $L_{\text{Ni}} = 200 \text{ nm}$, проводилось в вакууме $\sim 2 \cdot 10^{-2} \text{ Pa}$. В данной установке был использован ионный источник Кауфмана при следующих режимах: энергия ионов Xe^+ $E = 1 \text{ keV}$, плотность тока в ионном пучке $J = 100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. В результате проведенного осаждения в течение $\sim 10 \text{ min}$ была получена TFGe аморфного α -Ge толщиной $L_{\text{TFGe}} = 150 \text{ nm}$. Подробности технологии нанесения слоя Ni при распылении из объемной мишени ионами Xe^+ при $E = 1 \text{ keV}$ приведены в работе [13]. Значения среднеквадратич-

ной шероховатости поверхности были определены на сканирующем зондовом микроскопе Dimention FastScan (Bruker) и в случае осажденных слоев Ni и TFGе не превышали $\sigma = 1$ nm.

Имплантация пленок TFGе проводилась ионами Ag^+ с $E = 30$ keV, $J = 5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ $D = 2.0 \cdot 10^{16}$ и $6.0 \cdot 10^{16} \text{ ion}/\text{cm}^2$ на ионном ускорителе ИЛУ-3 при комнатной температуре облучаемой мишени. Для наблюдения морфологии поверхности образца был использован сканирующий электронный микроскоп (СЭМ) Merlin (Carl Zeiss) при ускоряющем напряжении 5 kV и плотности тока 300 pA. Спектры оптического отражения образцов в диапазоне 350–1100 nm были измерены на волноводном спектрометре AvaSpec-2048 (Avantes).

Для оценки профилей неоднородного распределения имплантируемых ионов по глубине образца Ge для Ag^+ с величиной $E = 30$ keV была использована компьютерная программа DYNA. Физические принципы расчета, заложенные в нее, подробно обсуждаются в работе [14]. Данная программа основана на эффектах парных столкновений ускоренных ионов с атомами облучаемой матрицы, которые приводят к динамическому по времени облучения изменению элементного состава имплантированного слоя подложки, одновременно с учетом его изменения вследствие поверхностного распыления. Полученные результаты показывают, что имплантированные ионы Ag^+ залегают в Ge в соответствии с гауссовой статистической кривой распределения примеси с максимумом на глубине $R_p \sim 14.6$ nm и разбросом $\Delta R_p \sim 6.8$ nm. Толщина приповерхностного легированного слоя с учетом распыления поверхности при имплантации по оценке $h = R_p + 2\Delta R_p$ составляет порядка 30 nm. Данная величина h оказывается заметно меньше L_{TFGe} .

На рис. 1 приведено СЭМ-изображение поверхности образца TFGе после имплантации с $D = 2.0 \cdot 10^{16} \text{ ion}/\text{cm}^2$. Как видно, поверхность образца выглядит гладкой, без каких-либо существенных морфологических образований аналогично неимплантированной TFGе. Облучение ионами Ag^+ при более высоких значениях $D = 6.0 \cdot 10^{16} \text{ ion}/\text{cm}^2$ приводит к формированию структуры PGe на аморфной TFGе в виде наноструктурированных игольчатых образований примерно одного размера, хаотично ориентированных в плоскости поверхности образца. Следует отметить, что подобная наноструктура PGe ранее впервые наблюдалась на подложках c-Ge, имплантированных ионами Ag^+ при заметно меньших $E = 10$ keV, тогда как при $E = 30$ keV на c-Ge формируется PGe иной морфологической формы в виде губчатой структуры из переплетающихся нанонитей Ge [15]. Точные механизмы, определяющие образование PGe-слоев различных морфологических форм, к настоящему времени еще не определены, хотя в литературе подробно обсуждаются [9–11,15].

Спектры оптического отражения исходной TFGе, имплантированных образцов и для сравнения подложки

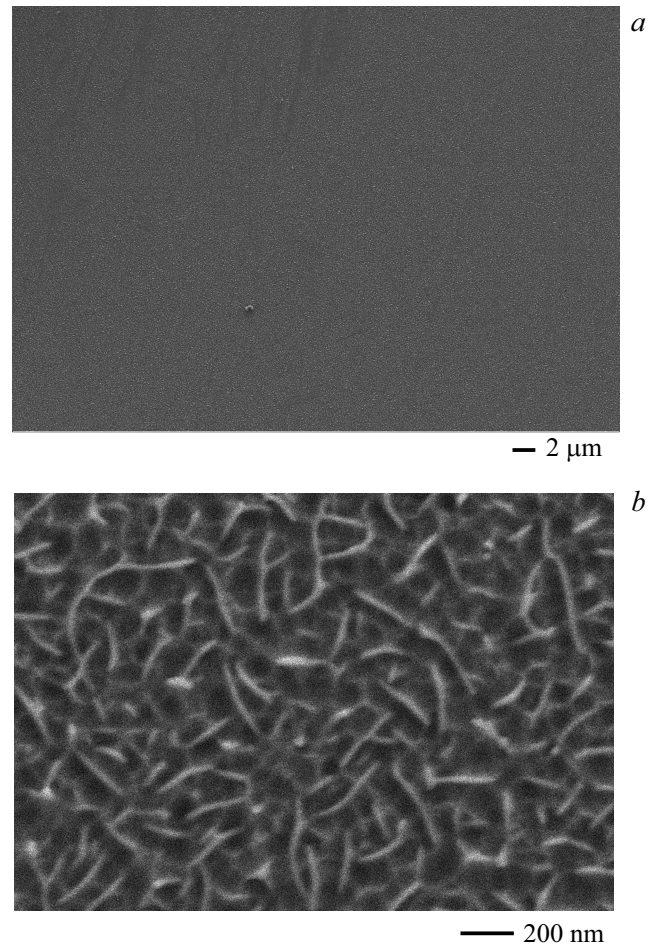


Рис. 1. СЭМ-изображения поверхности TFGе, имплантированной ионами Ag^+ при $E = 30$ keV, $J = 5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ и $D = 2.0 \cdot 10^{16}$ (a) и $6.0 \cdot 10^{16} \text{ ion}/\text{cm}^2$ (b).

c-Ge представлены на рис. 2. Спектр c-Ge характеризуется полосами с максимумами 276, 564 и 820 nm (кривая 1), определяемыми внутризонным и межзонным электронными переходами [16]. Степень кристалличности Ge идентифицируется интенсивностью полосы отражения с максимумом 276 nm [17]. Как видно, в спектре отражения TFGе отсутствуют коротковолновые полосы отражения 276 и 564 nm, что характеризует аморфную структуру осажденной пленки (кривая 2 на рис. 2). При этом в осажденном слое не исключается присутствие локальных наноразмерных областей квазикристаллической упорядоченной структуры.

У имплантированных ионами Ag^+ подложек TFGе последовательно с ростом D наблюдается уменьшение коэффициента отражения R , особенно в коротковолновой области спектров (кривые 3 и 4 на рис. 2). Данное уменьшение отражения обусловлено дополнительным разупорядочением имплантированного TFGе-слоя на наноуровне (увеличение концентрации вакансий и междоузельных дефектов) и на микроуровне (появление пористости). Интегральное уменьшение отражения при

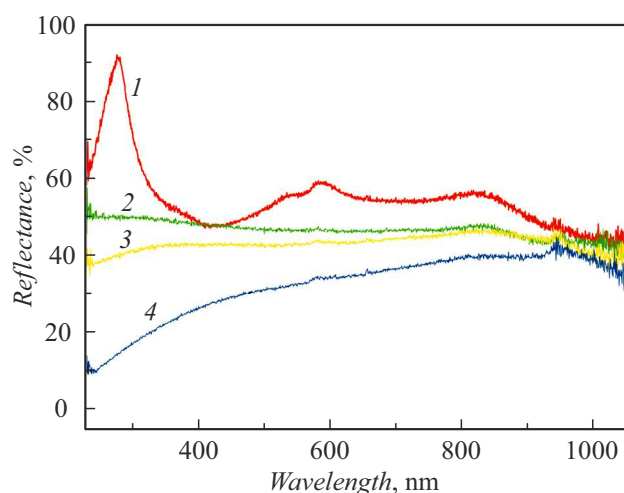


Рис. 2. Спектры оптического отражения подложки *c*-Ge (1), исходной TFGe (2) и TFGe, имплантированных ионами Ag^+ при $D = 2.0 \cdot 10^{16}$ (3) и $6.0 \cdot 10^{16} \text{ ion/cm}^2$ (4).

аморфизации поверхностного слоя на *c*-Ge, имплантированного ионами $^{59}\text{Ni}^+$, было зарегистрировано в работе [18], при этом, однако, изменения морфологии поверхности Ge не происходило. Поэтому следует отметить дополнительную причину, приводящую к снижению отражения имплантированной TFGe, заключающемуся в интенсивном рэлеевском рассеянии света поверхностными наноструктурами [19,20].

Таким образом, в настоящей работе продемонстрирована возможность получения аморфной структуры TFGe методом ионно-стимулированного осаждения при распылении мишени из *c*-Ge низкоэнергетическими ионами Xe^+ на подложку из кварцевого стекла, покрытого проводящим слоем Ni. Использование методики высокодозовой имплантации ионами Ag^+ TFGe с $E = 30 \text{ keV}$, $J = 5 \mu\text{A/cm}^2$ и $D = 6.0 \cdot 10^6 \text{ ion/cm}^2$ позволяет сформировать тонкопленочный аморфный слой PGe с морфологией игольчатого типа с хаотическим распределением иголок в плоскости поверхности образца. Также можно сделать заключение, что тип морфологических структур PGe определяется не только параметрами ионной имплантации, но и особенностями изготовления матрицы Ge для ее облущения.

Финансирование работы

Работа проводилась в рамках выполнения проекта РНФ № 25-29-00022.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] P. Selinis, F. Farmakis, J. Electrochem. Soc., **169**, 10526 (2022). DOI: 10.1149/1945-7111/ac49cc
- [2] M. Yanilmaz, G. Cihanbeyoglu, J. Kim, ACS Omega, **8**, 16987 (2023). DOI: 10.1021/acsomega.3c00990
- [3] Y. Zhang, N. Zhou, X. Liu, X. Gao, S. Fang, Dalton Trans., **51**, 14767 (2022). DOI: 10.1039/d2dt01528e
- [4] Z. Zhou, W. Liu, Y. Guo, H. Huang, X. Ding, Coatings, **12**, 1652 (2022). DOI: 10.3390/coatings12111653
- [5] R. Zegadi, N. Lorrain, S. Meziani, Y. Dumeige, L. Bodiou, M. Guendouz, A. Zegadi, J. Charrier, Sensors, **22**, 844 (2022). DOI: 10.3390/s22030844
- [6] P. Blond, R. Bevernaegie, L. Troian-Gautier, C. Lagrost, J. Hubert, F. Reniers, V. Raussens, I. Jabin, Langmuir, **36**, 12068 (2020). DOI: 10.1021/acs.langmuir.0c02681
- [7] V.G. Evtugin, A.M. Rogov, L.R. Valeeva, N.N. Khabirova, V.I. Nuzhdin, V.F. Valeev, A.L. Stepanov, Vacuum, **177**, 109403 (2020). DOI: 10.1016/j.vacuum.2020.109403
- [8] M.E. Koleva, M. Dutta, N. Fukata, Mater. Sci. Eng. B, **187**, 102 (2014). DOI: 1.1016/j.mseb.2014.05.008
- [9] А.Л. Степанов, В.И. Нуждин, А.М. Рогов, В.В. Воробьев, *Формирование слоев пористого кремния и германия с металлическими наночастицами* (ФИЦПРЕСС, Казань, 2019).
- [10] G. Impellizzeri, L. Romano, L. Bosco, C. Spinella, M.G. Grimaldi, Appl. Phys. Express, **5**, 035201 (2012). DOI: 10.1143/APEX.5.035201
- [11] I.M. Klimovich, A.L. Stepanov, Lett. Mater., **13**, 243 (2023). DOI: 10.22226.2410-3535-2023-3-243-248
- [12] A.L. Stepanov, Appl. Phys. A, **127**, 629 (2006). DOI: 10.1007/s00339-021-04789-y
- [13] Н.М. Лядов, В.В. Базаров, И.Р. Вахитов, А.И. Гумаров, Ш.З. Ибрагимов, Д.М. Кузина, И.А. Файзрахманов, Р.И. Хайбуллин, В.А. Шустов, ФТТ, **63** (10), 1687 (2021). DOI: 10.21883/FTT.2021.10.51424.117 [N.M. Lyadov, V.V. Bazarov, I.R. Vakhitov, A.I. Gumarov, Sh.Z. Ibragimov, D.M. Kuzina, I.A. Faizrahmanov, R.I. Khaibullin, V.A. Shustov, Phys. Solid State, **63**, 1723 (2021). DOI: 10.1134/S1063783421100231].
- [14] A.L. Stepanov, V.A. Zhikharev, D.E. Hole, P.D. Townsend, Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B, **166**, 26 (2000). DOI: 10.1016/S0168-583X(99)00641-2
- [15] Т.П. Гаврилова, В.Ф. Валеев, В.И. Нуждин, А.М. Рогов, Д.А. Коновалов, С.М. Хантимеров, А.Л. Степанов, ЖТФ, **94** (4), 613 (2024). DOI: 10.61011/JTF.2024.04.57532.276-23 [Т.П. Гаврилова, В.Ф. Валеев, В.И. Нuzhdin, А.М. Рогов, Д.А. Коновалов, С.М. Хантимеров, А.Л. Степанов, Tech. Phys., **69** (4), 578 (2024). DOI: 10.61011/JTF.2024.04.57532.276-23].
- [16] Я. Тауц, УФН, **94** (3), 501 (1968). DOI: 10.3367/UFNr.0094.196803e.0501 [J. Tauc, Prog. Semicond., **9**, 89 (1965)].
- [17] H. Liu, S. Li, P. Sun, X. Yang, D. Liu, Y. Ji, F. Zhang, D. Chen, Y. Cui, Mater. Sci. Semicond. Proc., **83**, 58 (2018). DOI: 10.1016/j.mssp.2018.04.019

- [18] K.L. Bhatia, P. Singh, M. Singh, N. Kishore, N.C. Mehra, D. Kanjilal, Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B, **94**, 379 (1994). DOI: 10.1016/0168-583X(94)95412-7
- [19] S. Schicho, A. Jaouad, C. Sellmer, D. Morris, V. Aimez, R. Ares, Mater. Lett., **94**, 86 (2013). DOI: 10.1016/j.matlet.2012.12.014
- [20] C.F. Bohren, D.R. Huffman, *Absorption and scattering of light by small particles* (Wiley, N.Y., 1983).