

ЛОКАЛЬНЫЙ НАГРЕВ НАНОСТРУКТУР ГЕРМАНИЯ, СФОРМИРОВАННЫХ КАТОДНЫМ ОСАЖДЕНИЕМ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

А.В. Павликов¹), А.М. Шарафутдинова¹), И.М. Гаврилин²), С.А. Гаврилов²), Р.Л. Волков²),
Н.И. Боргардт²), С.Н. Бокова-Сирош³), Е.Д. Образцова³), ⁴) П.А. Форш⁴), ⁵)

¹)Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы 1/2, ГСП-1,
119991 Москва, Россия, pavlikov@physics.msu.ru, alfick2001@gmail.com

²)Национальный исследовательский университет МИЭТ,
пл. Шокина 1, 124498 Москва, Зеленоград, gavrilin.ilya@gmail.com

³)Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, ул. Вавилова 38, 119991 Москва, Россия

⁴)Московский физико-технический институт,

Институтский пер. 9, 141701 Долгопрудный, Московская обл., Россия, elobr@kapella.gpi.ru

⁵)НИЦ «Курчатовский институт», пл. Курчатова 1, 123182 Москва, Россия, phorsh@mail.ru

Сформированы нитевидные наноструктуры германия методом катодного осаждения из водных растворов оксида германия. Осаждение производилось на титановую фольгу, в качестве центров роста использовались наночастицы индия. Полученные наноструктуры исследовались методами электронной микроскопии, комбинационного рассеяния света (КРС) и инфракрасной (ИК) спектроскопии. Изображения, полученные с помощью растрового электронного микроскопа, показали, что образуются нитевидные наноструктуры, а при плотности тока 0.5 мА/см² также образуется сплошной слой, что согласуется с данными ИК спектроскопии. На основании данных КРС установлено, что полученные нитевидные наноструктуры являются нанонитями аморфного германия. Облучение наноструктур гелий-неоновым лазером интенсивностью более 30 Вт/см² приводит к локальному нагреву и последующей локальной кристаллизации облученных областей.

Ключевые слова: наноструктуры германия; катодное осаждение; РЭМ; КРС спектроскопия; ИК спектроскопия.

LOCAL HEATING OF GERMANIUM NANOSTRUCTURES FORMED BY CATHODE DEPOSITION FROM AQUEOUS SOLUTIONS

Alexander Pavlikov¹), Alfia Sharafutdinova¹), Ilya Gavrilin²), Sergey Gavrillov²), Roman Volkov²),
Nickolay Borgardt²), Sofya Bokova-Sirosh³), Elena Obratsova³), ⁴) Pavel Phorsh⁴), ⁵)

¹)M.V. Lomonosov Moscow State University, Leninskie gory 1/2, 119991 Moscow, Russia,
pavlikov@physics.msu.ru, alfick2001@gmail.com

²)National Research University of Electronic Technology – MIET,
1 Shokin Sq., 124498 Zelenograd, Russia, gavrilin.ilya@gmail.com

³)Prokhorov General Physics Institute of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991, Russia

⁴)Moscow Institute of Physics and Technology,

9 Institutskiy per., 141701 Dolgoprudny, Moscow Region, Russia, elobr@kapella.gpi.ru

⁵)National Research Centre “Kurchatov Institute”,

1 Kurchatov Sq., 123182 Moscow, Russia, phorsh@mail.ru

The nanostructured layers of germanium are formed by the method of cathodic deposition from aqueous solutions of germanium oxide. Deposition was performed on titanium foil, and indium nanoparticles were used as growth centers. The obtained nanostructures were studied by electron microscopy, Raman scattering and infrared (IR) spectroscopy. According to scanning electron microscopy layers of nanowires with thickness of about 100 nm were formed. The sample formed at a current density of 0.5 mA/cm² had a solid layer. This layer was well observed on SEM images, and the presence of this layer is consistent with IR spectroscopic data. Raman spectroscopy revealed that the obtained nanowires are amorphous germanium nanowires. This follows from the detected spectral band at 280 cm⁻¹, characteristic of a-Ge. This band was detected in the Raman spectra with the minimum power of the exciting laser radiation. Irradiation of nanostructures with a He-Ne laser with an intensity of more than 30 W/cm² leads to local heating and subsequent local crystallization of the irradiated areas. An additional confirmation of the local heating hypothesis was the study of the ratio of the Stokes to the anti-Stokes component. These results indicate that the region irradiated by the exciting laser is heated to a temperature of about 1000 K. This effect may be explained by low thermal conductivity of the layers. The IR reflectance spectra displayed the absence of any absorption lines characteristic of other compounds. The observed difference in the reflection coefficients is explained by the presence of the solid layer between the nanowires and the substrate consisting of Ge. The presence of a solid layer leads to an increase in the effective refractive index, which in turn increases the scattering of radiation by the rough surface of the layer. Therefore, the reflection coefficient for the sample with solid layer does not exceed 30%. The other samples are practically transparent for IR radiation in the range from 400 to 1000 cm⁻¹, and the reflection coefficient exceeds 80%. In the region of larger wavenumbers, scattering processes play an important role, since the radiation wavelength becomes comparable with the size of inhomogeneities of the surface of the Ge layer of nanostructures. Thus, we obtained layers of amorphous Ge nanowires with low thermal conductivity. These layers may be easily crystallized by visible radiation of low intensity.

Keywords: germanium nanostructures; ec-LLS; SEM; Raman spectroscopy; IR spectroscopy.

Введение

В настоящее время большое внимание уделяется применению германиевых (Ge) наноструктур в различных электронных устройствах [1]. Потенциальное использование данного материала в высокочастотных устройствах обусловлено превосходством электронных свойств германия по сравнению с традиционно используемым кремнием [2]. Наибольший интерес представляет перспектива построения литий-ионных аккумуляторов на основе германиевых наноструктур [3, 4]. Германий, как и кремний, обладает удельной емкостью, в несколько раз превышающую удельную емкость графита [3]. Однако в германии коэффициент диффузии ионов лития в 400 раз выше, чем в кремнии [4]. Кроме того, германий претерпевает меньшее изменение в объеме в процессе зарядки-разрядки аккумулятора [4]. Данные свойства позволяют рассматривать германиевые наноструктуры в качестве перспективного анодного материала для литий-ионных аккумуляторов.

В процессе данной работы проводилось исследование структуры Ge нанонитей. За последние годы было разработано множество различных методов синтеза [1, 2]. Одним из наиболее широко применяемых является метод осаждения из газовой фазы (VLS-процесс) [5]. Однако данный метод синтеза обладает рядом серьезных недостатков: выращивание нитей происходит при высоких температурах, для чего необходимо дорогостоящее и сложное оборудование и большие энергетические затраты. Кроме того, необходимые для синтеза в данном процессе прекурсоры являются ядовитыми.

С помощью использования низкотемпературных методов синтеза нанонитей можно избежать описанные ранее трудности. В данной работе германиевые нанонити были выращены методом электрохимического осаждения из раствора (ес-LLS-метод) [6].

Использование данных низкотемпературных методов синтеза не гарантирует формирование кристаллических нанообъектов. Но их небольшой нагрев может привести к кристаллизации, т.е. к необратимым изменениям структуры.

Применяемая в данной работе спектроскопия комбинационного рассеяния света, как наиболее щадящий структурный метод исследования, дает возможность наблюдать исходную структуру за счет уменьшения мощности лазерного излучения. Одновременно, метод КРС позволяет наблюдать необратимые структурные изменения по форме спектральной линии.

Материалы и методы исследования

В качестве подложек для электрохимического осаждения германия использовали титановую фольгу (толщина 50 мкм, марка ВТ 1-0). На поверхность подложек наносили массивы наночастиц индия. Для формирования массива сферических наночастиц заданного среднего размера использовали методику, описанную в [7]. Электрохимическое осаждение германия проводили в трехэлектродной ячейке. Раствор содержал 0.05 М оксида германия (IV), 0.5 М сульфата калия в качестве индифферентного электролита и 0.5 М янтарной кислоты в

качестве буферизирующей добавки. Температуру раствора поддерживали на уровне 20°C с помощью термостата LAUDA Alpha (LAUDA, Германия). Процесс осаждения проводили с помощью потенциостата-гальваностата «Элинс Р-45Х» (ООО «Элинс», Россия) при постоянном токе. Плотность тока варьировали в диапазоне от 0.1 до 2 мА/см².

Для исследования структуры выращенных описанным методом нанонитей были получены снимки на сканирующем электронном микроскопе. (FEI Helios NanoLab 650). На рис.1 для сравнения представлены снимки двух образцов, полученных при разных плотностях тока.

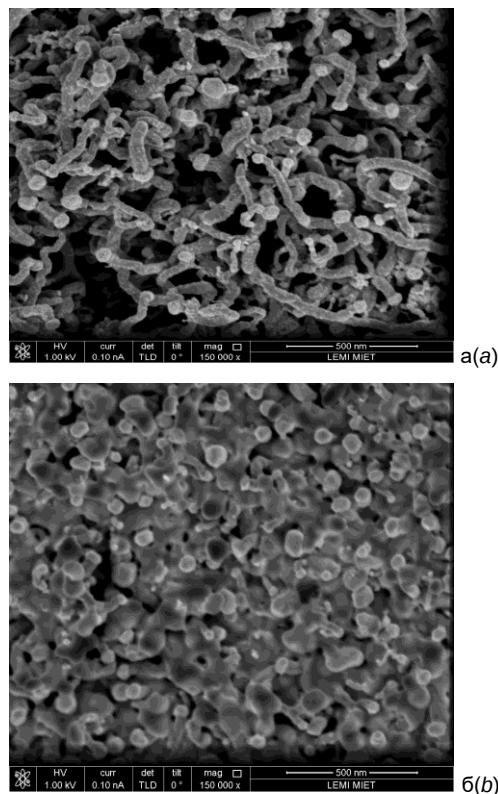


Рис. 1. Структура Ge нанонитей: а – выращенных при плотности тока 0.1 мА/см²; б – выращенных при плотности тока 0.5 мА/см²

Fig. 1. Structure of Ge nanowires: a – grown at the electric current density of 0.1 mA/cm²; b – grown at the electric current density of 0.5 mA/cm²

Образцы, выращенные при плотностях тока 0.2, 1 и 2 мА/см² на снимках сканирующей электронной микроскопии имеют структуру, аналогичную образцу на рис. 1а. Структура образца, выращенного при плотности тока 0.5 мА/см², визуально отличается от остальных. На рис. 1б можно наблюдать плотный слой вещества между нанонитями и подложкой. Для того чтобы определить состав данного слоя и его влияние на свойства образца, были проведены дальнейшие исследования методами комбинационного рассеяния света и инфракрасной спектроскопии.

Исследования методом комбинационного рассеяния света (КРС) проводились на микроамановских спектрометрах Horiba LabRAM HR-800 и HR Evolution. В качестве возбуждающего излучения использовался гелий-неоновый (He-Ne) лазер с

длиной волны $\lambda=633$ нм. В процессе измерений мощность лазерного излучения изменялась от 10 Вт/см² до 50 Вт/см². Спектры отражения в средней инфракрасной области были получены на ИК-спектрометре Bruker IFS 66v/s.

Результаты и их обсуждение

Результаты исследования методом КРС показали, что нитевидные наноструктуры являются наноструктурами аморфного Ge (a-Ge). Это следует из обнаруженной спектральной полосы на 280 см⁻¹, характерной для a-Ge [8]. Указанная полоса была обнаружена в спектрах КРС при минимальной мощности возбуждающего лазерного излучения. Для образцов, выращенных при плотностях тока 0.1, 0.2, 1 и 2 мА/см², при повышении мощности возбуждающего лазерного излучения не наблюдается сдвига полосы, интенсивность полосы растет линейно с ростом мощности лазерного луча.

Для образца, выращенного при плотности тока 0.5 мА/см², при повышении мощности возбуждающего лазерного излучения до 30 Вт/см² наблюдается сдвиг спектральной полосы в сторону больших волновых чисел, а также существенное увеличение интенсивности и изменение формы спектральной полосы.

Для описания данных изменений спектральной полосы было проведено ее разложение на аморфную и кристаллическую составляющие (рис. 2). Полученная в результате разложения теоретическая кривая хорошо согласуется с результатами эксперимента. Данное разложение подтверждает предположение о том, что в процессе измерений под действием лазерного излучения происходит локальный нагрев нитей, приводящий к их кристаллизации.

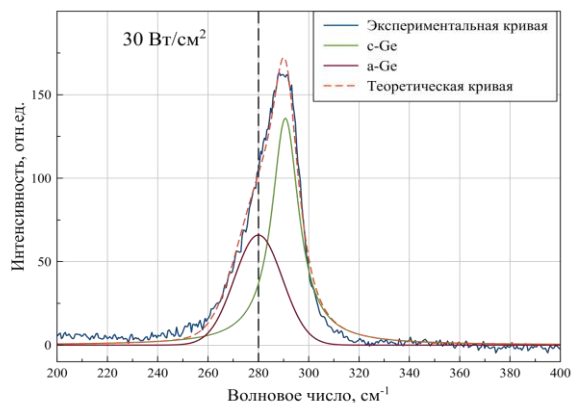


Рис. 2. Разложение полосы в спектре КРС образца, выращенного при плотности тока 0.5 мА/см²

Fig. 2. Raman spectrum computer decomposition of the sample grown at the electric current density of 0.5 мА/см²

Для других образцов при данной мощности возбуждающего лазерного излучения такого явления не наблюдается, но может произойти при существенно больших интенсивностях возбуждения. Стоит отметить, что при повторных измерениях на низкой мощности лазерного излучения в соседней точке образца, спектральная полоса остается на

280 см⁻¹, что говорит о локальных необратимых изменениях в структуре образца.

Дополнительным подтверждением гипотезы о локальном нагреве стали исследования отношения стоксовой к антистоксовой компоненте. Эти результаты свидетельствуют о нагреве облучаемой возбуждающим лазером области до температуры порядка 1000 К.

Чтобы определить состав упомянутого ранее слоя вещества в образце, выращенном при плотности тока 0.5 мА/см², а также его влияние на оптические свойства нанонитей, были получены спектры отражения в среднем ИК диапазоне. Данные спектры представлены на рис. 3.

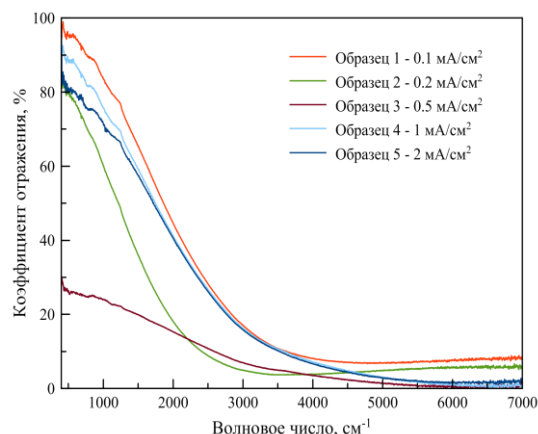


Рис. 3. Спектры отражения в среднем ИК диапазоне

Fig. 3. MIR reflectance spectra

В спектрах отражения всех образцов наблюдается рассеяние на больших волновых числах, обусловленное их наноразмерной структурой. Коэффициент отражения образца, выращенного при плотности тока 0.5 мА/см², в 3-4 раза ниже коэффициентов отражения других образцов в области волновых чисел 400-1000 см⁻¹, где практически отсутствует рассеяние на наноструктурах. Наблюдаемое различие коэффициентов отражения объясняется наличием сплошного слоя между нанонитями и подложкой, состоящего из Ge. Присутствие плотного слоя приводит к увеличению эффективного показателя преломления, что в свою очередь увеличивает рассеяние излучения шероховатой поверхностью данного слоя. Поэтому коэффициент отражения не превышает значения 30%.

Остальные образцы, представляющие из себя нитевидные наноструктуры, являются практически прозрачными для ИК излучения в диапазоне от 400 до 1000 см⁻¹, и коэффициент отражения превышает 80%. В области больших волновых чисел существенную роль играют процессы рассеяния, так как длина волны излучения становится сопоставимой с размерами неоднородностей поверхности слоя Ge наноструктур.

Заключение

Таким образом, в данной работе было проведено исследование Ge нанонитей, выращенных на титановой подложке методом электрохимического осаждения из раствора (ec-LLS) при различных

плотностях тока. В процессе исследования структуры образцов на сканирующем электронном микроскопе было обнаружено наличие сплошного слоя в одном из образцов, который является следствием побочных реакций в процессе роста. Согласно данным КРС и ИК этот слой состоит из а-Ge.

Наличие обнаруженного слоя приводит к более эффективному нагреву данного образца под воздействием возбуждающего лазерного излучения. Согласно данным КРС, этот нагрев приводит к локальной кристаллизации. Для других образцов при малых интенсивностях излучения (до 30 Вт/см²) кристаллизация не наблюдалась. Эффект локальной кристаллизации может быть объяснен низкой теплопроводностью слоев Ge нанонитей.

Спектроскопия ИК отражения подтверждает предположение о том, что слой состоит из Ge, так как в спектрах ИК не обнаружено никаких линий поглощения, характерных для иных соединений. Образование сплошного слоя приводит к увеличению эффективного показателя преломления, а, следовательно, увеличивается рассеяние шероховатой (порядка десятков мкм) поверхностью сплошного слоя. Остальные образцы являются практически прозрачными в среднем ИК диапазоне, и все излучение полностью отражается титановой фольгой. Этим объясняется существенное отличие коэффициентов отражения исследованных образцов.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ № 18-29-23005 и 18-02-01103.

Библиографические ссылки / References

1. O'Regan C., Biswas S., Petkov N., Holmes J. D., Recent advances in the growth of germanium nanowires: synthesis, growth dynamics and morphology control. *Journal of Materials Chemistry C* 2014; 2 (1): 14-33.
2. Pei L.Z.; Cai Z.Y. A review on germanium nanowires. *Recent Patents on Nanotechnology* 2012;(6):44-59.
3. Tian H., Xin F., Wang X., He W., Han W. High capacity group-IV elements (Si, Ge, Sn) based anodes for lithium-ion batteries. *Journal of Materiomics* 2015; 1(3):m153-169.
4. Liua S., Fenga J., Biana X., Qianb Y., Liuc J., Xu H. Nanoporous germanium as high-capacity lithium-ion battery anode. *Nano Energy* 2015; (13): 651-657.
5. Dayeh S. A, Picraux S. T. Direct Observation of Nanoscale Size Effects in Ge Semiconductor Nanowire Growth. *Nano Letters* 2010; 10(10): 4032-4039.
6. Gu J., Collins S.M., Carim A.I., Hao X., Bartlett B.M., Maldonado S. Template-free preparation of crystalline Ge nanowire film electrodes via an electrochemical liquid-liquid-solid process in water at ambient pressure and temperature for energy storage. *Nano Letters* 2012; 12(9): 4617-4623.
7. Gavrilin I.M., Gromov D.G., Dronov A.A., Dubkov S.V., Volkov R.L., Trifonov A.Yu. et al. Effect of electrolyte temperature on the cathodic deposition of Ge nanowires on In and Sn particles in aqueous solutions. *Semiconductors* 2017; 51(8): 1067-1071.
8. Bermejo D., Cardona M. Raman scattering in pure and hydrogenated amorphous germanium and silicon. *Journal of Non-Crystalline Solids* 1979; 32(1-3): 405-419.