

ПОРИСТЫЙ ГЕРМАНИЙ С НАНОЧАСТИЦАМИ МЕДИ

А.М. Рогов^{1), 2)}, В.И. Нуждин²⁾, В.Ф. Валеев²⁾, А.Л. Степанов²⁾

¹⁾Казанский федеральный университет, ул. Кремлевская 18, 420008 Казань, Россия

²⁾Казанский физико-технический институт ФИЦ КазНЦ РАН,

Сибирский тракт 10/7, 420029 Казань, Россия,

alexeyrogov111@gmail.com, nuzhdin@kfti.knc.ru, valeev@kfti.knc.ru, aanstep@gmail.com

Проведена низкоэнергетическая имплантация ионами Cu^+ в монокристаллический c-Ge с энергией $E = 40$ кэВ дозами облучения (D) от 1.8×10^{15} до 1.5×10^{17} ион/см² и плотностью тока в ионном пучке 5 мкА/см². С помощью методов сканирующей электронной микроскопии была исследована морфология поверхности имплантированного c-Ge . Состав и структура образцов изучались методами микрозондового элементного микроанализа, дифракции отраженных электронов и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Показано, что в начальный момент имплантации при дозах облучения менее 1.8×10^{15} ион/см² c-Ge происходит аморфизация его приповерхностного слоя. Установлено, что в результате превышения пороговой дозы ионной имплантации 3.1×10^{15} ион/см² в облучаемом слое Ge образуются наночастицы Cu , однородно распределенные по поверхности. Для образца, имплантированного дозой 6.2×10^{16} ион/см² наблюдается образование пористой сетчатой структуры Ge , в узлах которой расположены наночастицы Cu . Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии показано, что при выбранных условиях имплантации c-Ge образование германата меди не происходит, а формируются наночастицы Cu в структуре пористого Ge .

Ключевые слова: ионная имплантация; пористый германий; наночастицы меди.

POROUS GERMANIUM WITH COPPER NANOPARTICLES

Alexey M. Rogov^{1), 2)}, Vladimir I. Nuzhdin²⁾, Valery F. Valeev²⁾, Andrey L. Stepanov²⁾

¹⁾Kazan Federal University, 18 Kremlevskaya Str., 420008 Kazan, Russia

²⁾Kazan Physical-Technical Institute FSC KSC RAS, 10/7 Sibirsky Trakt, 420029 Kazan, Russia,

alexeyrogov111@gmail.com, nuzhdin@kfti.knc.ru, valeev@kfti.knc.ru, aanstep@gmail.com

Cu^+ -ion implantation into single-crystal c-Ge with an energy of $E = 40$ keV, doses $D = 1.8 \times 10^{15} - 1.5 \times 10^{17}$ ion/cm² and current density of $J = 5$ $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ was carried out. By scanning electron microscopy, as well as energy-dispersion X-ray analysis and electron backscattered diffraction was shown that as a result of the implantation on the c-Ge surface a porous amorphous porous Ge (PGe) layer as a network of intersecting Ge nanowires was formed. The composition and structure of the samples were analyzed by X-ray photoelectron spectroscopy. It was shown that after exceeding the threshold of $D = 3.1 \times 10^{15}$ ion/cm², Cu nanoparticles uniformly distributed over the a-Ge surface are synthesized. For a sample implanted with $D = 6.2 \times 10^{16}$ ion/cm², a PGe network with which Cu nanoparticles located in the nodes is observed. Using XPS, it was shown that in implanted layer Cu -germanate does not form.

Keywords: ion implantation; porous germanium; copper nanoparticles.

Введение

В последние годы при разработке электродов аккумуляторных литиевых батарей, а также фотодетекторов и солнечных элементов все чаще на практике как перспективный материал рассматривается пористый германий (PGe). Полупроводник Ge характеризуется достаточно высокой подвижностью электронов и дырок, а поскольку ширина запрещенной зоны в Ge составляет ~ 0.67 эВ вблизи комнатной температуры (300 K), то Ge способен поглощать фотоны с длиной волны до 1800 нм, что востребовано для высокоэффективных солнечных элементов и термофотовольтаических ячеек. Однако для использования Ge и функционирования фотоприемников на его основе приходится изготавливать достаточно толстые слои в несколько микрон и более, что резко повышает стоимость данных устройств. Ограничением для эффективного применения тонкопленочных слоев Ge является достаточно высокое пропускание в видимой области света вблизи фундаментальной полосы поглощения полупроводника. С целью повышения поглощательной способности тонкослойных солнечных элементов недавно был предложен подход, заключающийся во внедрении в структуру полупроводника наночастиц благородных металлов [1], в которых под действием света возникает поверх-

ностный плазмонный резонанс электронов проводимости. Такой резонанс проявляется в интенсивном поглощении света металлическими наночастицами в области видимого спектрального диапазона, наличие которых в тонком Ge слое может обеспечить достаточно высокое суммарное поглощение света для фотоэлемента. Известны различные способы создания материалов на основе Ge с плазмонными металлическими наночастицами. Так, например, на практике проводят синтез наночастиц Ag и Au на микроволоконках и плоской поверхности Ge во время химического осаждения из раствора. Ранее нами был предложен иной физический подход по формированию тонких слоев PGe с наночастицами Ag (Ag:PGe) методом низкоэнергетической высокодозовой имплантации ионами Ag^+ пластин монокристаллического c-Ge в вакууме [2]. В настоящей работе исследуется возможность создания наночастиц Cu в PGe (Cu:PGe), а также морфологические изменения поверхности полированного c-Ge при его имплантации ионами Cu^+ в зависимости от дозы облучения. Ранее на практике различными способами были синтезированы композиционные материалы германата меди и метагерманата меди, однако, наноструктурированные материалы Cu:PGe с наночастицами Cu какими-либо методами сформированы не были.

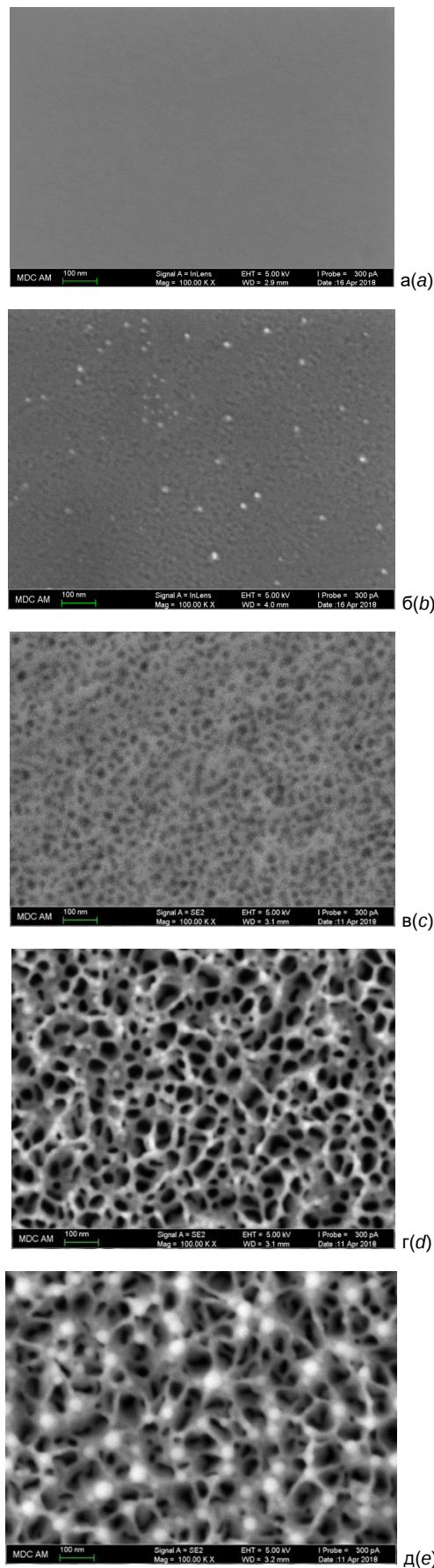
Материалы и методы исследования

В качестве подложки для ионной имплантации использовались полированные монокристаллические пластины c-Ge толщиной 0.5 мм марки ГЭС-40. Имплантация проводилась ионами Cu^+ с энергией $E = 40$ кэВ дозами облучения (D) от 1.8×10^{15} до 1.5×10^{17} ион/см² и плотности тока в ионном пучке $J = 5$ мкА/см² на ионном ускорителе ИЛУ-3 при комнатной температуре. Морфология структурируемой поверхности имплантированного c-Ge исследовалась на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Merlin (Carl Zeiss). Элементный анализ регистрировался с помощью энергодисперсионного (ЭДС) спектрометра X-Max (Oxford Instruments) на СЭМ микроскопе при нормальном угле падения электронного зондирующего пучка на образец. Для наклоненного образца относительно нормали зондирующего луча на угол равный 70° выполнялись структурные измерения методом дифракции отраженных электронов (ДОЭ). Анализ химического состава образцов и валентного состояния внедренной примеси Cu, а также структурообразующего элемента подложки Ge проводились методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) с применением техники профилирования (локального распыления) образцов ионами Ar^+ . РФЭС измерения выполнялись в сверхвысоковакуумной аналитической камере (SPECS GmbH, Германия), оборудованной немонохроматическим рентгеновским источником излучения с Al анодом ($E=1487$ эВ) и полусферическим анализатором энергий электронов Specs Phoibos 150. Обработка полученных экспериментальных спектров проводилась с использованием компьютерной программы CasaXPS.

Результаты и их обсуждение

Перед проведением имплантации были выполнены оценочные расчеты зависимостей распределения ионов Cu^+ и генерируемых вакансионных дефектов в Ge для энергии облучения 40 кэВ, с использованием компьютерной программы SRIM-2013 (www.srim.org) и заложенного в ней алгоритма по методу Монте-Карло. Из полученных зависимостей следует, что в начальный период облучения в приповерхностной области Ge происходит накопление атомов Cu с максимумом статистического распределения концентрации по гауссовой кривой на глубине $R_p \sim 24.4$ нм, а разброс пробега ионов от R_p составляет $\Delta R_p \sim 13.2$ нм. При этом толщина имплантированного слоя, условно оцениваемая на практике как $R_p + 2\Delta R_p$, составляет 50.8 нм. Отметим, что по сравнению с более тяжелыми ионами Ag^+ , для которых R_p , ΔR_p и общая толщина в Ge при энергии 30 кэВ равны соответственно 14.6, 6.9 и 28.4 нм [2], глубина проникновения в имплантированном слое Ge при его облучении ионами Cu^+ оказывается практически в два раза больше. Профиль генерируемых вакансий в Ge для имплантации ионами Cu^+ имеет ту же форму и практически совпадает с распределением ионов Cu^+ по глубине образца.

На рис. 1 приведены СЭМ-изображения поверхности имплантированного Ge, полученные для различных значений D . Следует отметить, что морфо-



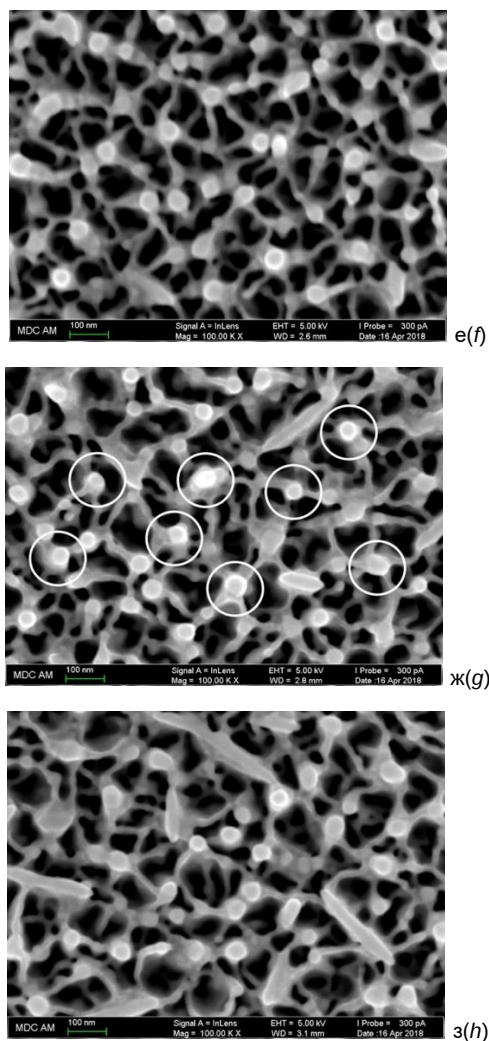


Рис. 1. СЭМ-изображения поверхности Ge, имплантированного ионами Cu^+ при различных значениях D : 1.8×10^{15} (а), 3.1×10^{15} (б), 6.2×10^{15} (в), 3.1×10^{16} (г), 6.2×10^{16} (д), 1.0×10^{17} (е), 1.2×10^{17} (ж), 1.5×10^{17} ион/см² (з).

Fig. 1. SEM-images of Ge surface implanted with Cu^+ ions at various values of D : 1.8×10^{15} (a), 3.1×10^{15} (b), 6.2×10^{15} (c), 3.1×10^{16} (d), 6.2×10^{16} (e), 1.0×10^{17} (f), 1.2×10^{17} (g), 1.5×10^{17} (h) ion/cm².

логия поверхности образцов Ge, имплантированных до 1.8×10^{15} ион/см², наблюдаемая на СЭМ-изображениях, не изменяется, остается гладкой и ровной, сравнимой с исходной полированной подложкой, как это показано на рис. 1а.

Методом ДОЭ показано, что для $D = 1.8 \times 10^{15}$ ион/см² происходит полная аморфизация приповерхностной области Ge.

Наблюдая дозовую зависимость изменения топологии поверхности образца, можно определить пороговую величину D для имплантации ионами Cu^+ в с-Ge с энергией 40 кэВ, при которой происходит зарождение металлических наночастиц. Как следует из рис. 1б, данная пороговая величина составляет $D_{\text{Cu}} = 3.1 \times 10^{15}$ ион/см². Это видно по появлению сферических белых пятен более плотного вещества металла Cu (в виде наночастиц) на однородном сером фоне слегка неровной поверхности Ge матрицы. Наиболее крупные отдельные наночастицы Cu достигают размера ~ 20 нм. Ана-

логичной оценкой по контрасту плотности вещества в СЭМ-изображениях ранее были зарегистрированы наночастицы Ag для имплантированных ионами Ag^+ слоев Ge или Si [2, 3].

Как было указано во введении, Ge и Cu потенциально могут вступать в химическую реакцию с образованием соединений материалы германата меди Cu_3Ge и Cu_5Ge_2 и метагерманата меди CuGeO_3 . Поэтому для подтверждения формирования наночастиц Cu в PGe при ионной имплантации с-Ge были проведены РФЭС измерения поверхности Cu:PGe образца, сформированного при $D = 1.5 \times 10^{17}$ ион/см². Спектры РФЭС позволяют оценить наличие различных химических связей между элементами композиционных материалов, подвергнутых ионному облучению. Исследована эволюция форм линий для Cu 2р фотоэлектронов при травлении поверхности образца ионами Ar^+ по глубине до подложки Ge. Положения пиков и соответствующих им энергий связи для данных фотоэлектронов совпадают со спектральными положениями подобных в РФЭС спектрах, измеренных для тестовой Cu фольги, а также с табличными данными для металла Cu. Таким образом, при имплантации с-Ge ионами Cu^+ в его структуре формируются наночастицы Cu.

Наночастицы металла появляются после того как в тонком поверхностном слое Ge происходит накопление достаточного количества ионов Cu, нейтрализующихся в атомы, сверх предела растворимости в Ge $\sim 10^{16} \cdot 10^{17}$ см⁻³ при комнатной температуре. В момент возникновения пересыщения атомы Cu, диффундируя по приповерхностному объему Ge, сегрегируют в сферические металлические наночастицы аналогично тому, как это происходит в пересыщенных растворах во время химического синтеза, а также в стеклах и оксидных полупроводниках при их высокodoзовой ионной имплантации. Отметим, что для образцов, сформированных наиболее высокими $D = 1.2 \times 10^{17}$ и 1.5×10^{17} ион/см² помимо сферических наночастиц Cu наблюдаются также металлические частицы вытянутой формы, образующиеся вдоль отдельных нитей пористой сетки Ge (рис. 1ж, з).

На ЭДС-спектре образца, полученного имплантацией для $D = 3.5 \times 10^{15}$ ион/см² дополнительно к сигналу от подложки Ge присутствуют пики, расположенные примерно на 1.0, 8.1 и 8.9 кэВ, которые соответствуют характеристическим линиям Cu. По расчетным данным толщина имплантированного ионами Cu^+ приповерхностного слоя Ge составляет порядка 50 нм, что заведомо меньше глубины зондирования образца электронами для ускоряющего напряжения 20 кэВ (~ 1 мкм) при ЭДС-анализе. Из этого можно заключить, что при ЭДС-измерении определяется все вещество Cu, имплантированное в Ge. Отсутствие видимых морфологических изменений на поверхности образца при ионном облучении Ge вплоть до $D = 1.8 \times 10^{15}$ ион/см² указывает на то, что Cu в приповерхностном слое Ge находится в атомарном состоянии, тогда как для больших доз также присутствуют наночастицы Cu. С ростом D интенсивность ЭДС-пигов Cu увеличивается.

Для с-Ge, имплантированного ионами Cu^+ более высокой $D = 6.2 \times 10^{15}$ ион/см², как видно на СЭМ-изображении (рис. 1в), в отличие от облучениях

меньшими D (рис. 1а, б), наблюдается резкое изменение морфологии плоской поверхности и образование пористой структуры (PGe). На рисунке PGe выглядит как однородный слой Ge стенок (светлого цвета), очерчивающих отверстия открытых пор (темные пятна). Пористая структура распределена равномерно по поверхности образца. Размер отверстий (условный диаметр) пор для данного образца не превышает 30 нм. Наночастицы Si, наблюдаемые на образце, сформированном при меньшей $D=3.5 \times 10^{15}$ ион/см² на практически ровной поверхности имплантированного Ge, в случае $D=6.2 \times 10^{15}$ ион/см² (рис. 1б), оказываются полностью скрытыми слоем мелкопористого PGe (рис. 1в). С дальнейшим ростом D до 1.5×10^{17} ион/см² происходит постепенное развитие слоя PGe и изменение его морфологии. Внешний вид пористого слоя начинает представлять собой трехмерную сетку для образцов, полученных при больших значениях $D=6.2 \times 10^{16}$ - 1.5×10^{17} ион/см² (рис. 1д-з). Отверстия пор заметно увеличиваются в размере превышая 100 нм в диаметре (рис. 1г-з). Сетка организована таким образом, что в каждом из ее узлов располагаются наночастицы Si, наблюдаемые на СЭМ-изображении в виде светлых пятен. Для наглядности некоторые наночастицы Si обведены окружностями на рис. 1ж.

Отметим, что трехмерная сетка для образцов Si:PGe (рис. 1д-з) существенно отличается от пористой губчатой структуры PGe, содержащей имплантированные наночастицы Ag [2]. По-видимому, следует принять во внимание, что масса атома Ag 107.9 г/мол превышает массу атома Si 63.6 г/мол более чем в 1.5 раза. На практике, при описании процессов порообразования в Ge при облучении ионами различных химических элементов обсуждается характер появления дефектов и пор в Ge в зависимости как от параметров имплантации (доза, энергия и т.д.), так и от массы внедряемого иона. Наблюдаемое в настоящем исследовании существенное различие в структурах PGe для случаев имплантации ионами Cu^+ и Ag^+ , т.е. трехмерной сетки в противоположность порам в виде губки, состоящей из переплетенных нитей Ge [2] подтверждает зависимость PGe структуры от массы имплантируемого иона. Формирование сетчатой структуры PGe при имплантации с-Ge ранее обнаружено не было.

Несмотря на многообразие пористых структур PGe, обсуждаемых в настоящей работе – дырочной, сетчатой и губчатой, к настоящему времени в научной литературе обсуждаются только два основных доминирующих механизма, объясняющих образование пор в ионно-имплантированном Ge. К таким механизмам относятся вакансионно-кластерный и микровзрывной. Предполагается, что вакансионно-кластерный путь возникает вследствие малой эффективности рекомбинации точечных радиационных дефектов и быстрого накопления вакансий, создаваемых в Ge во время имплантации. По мере увеличения дозы облучения, концентрация избыточных вакансий увеличивается до некоторой величины, и они сливаются, образуя

макроскопические объемные и поверхностные пустоты. Теория микроструктурирования и порообразования на поверхности облученного с-Ge вследствие микровзрывов принципиально отличается от вакансионно-кластерной модели. Теория микровзрывов предполагает, что поры (пустоты) в облученном Ge возникают в результате появления деформационных волн (волн давления), вызванных перекрытием ионных каскадов. Иными словами, поры являются результатом деформационных микровзрывов в объеме Ge. Модель кластеризации вакансий определяется 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.

В настоящий момент сложно определить доминирующий механизм порообразования в Ge при имплантации ионами Cu^+ . Однако, уже сейчас можно обратить внимание на появление разнообразных типов пористых структур, зависимость порообразования от массы имплантируемого иона, если сравнить полученные в предлагаемой работе данные с результатами облучения Ge ионами Ag^+ [2]. Отметим также, что упомянутые механизмы не отражают участия в порообразовании Ge процессов синтеза в них металлических наночастиц, что требует, очевидно, отдельного изучения.

Заключение

В работе показано, что использование низкоэнергетической имплантации с-Ge ионами Cu^+ с энергией $E=40$ кэВ при D от 1.8×10^{15} до 1.5×10^{17} ион/см² и плотностью тока в ионном пучке $J=5$ мкА/см² приводит к изменению структуры, топографии и фазового состава приповерхностного слоя Ge. Для $D=1.8 \times 10^{15}$ ион/см² происходит полная аморфизация приповерхностной области Ge. При превышении пороговой дозы 3.1×10^{15} ион/см² наблюдается формирование в облучаемом слое Ge наночастиц Si, однородно распределенных по поверхности. Для $D=6.2 \times 10^{16}$ ион/см² происходит образование пористой сетчатой структуры Ge, в узлах которой расположены наночастицы Si.

Авторы выражают благодарность А.И. Гумарову за РФЭС измерения на оборудовании центра коллективного пользования КФУ. Работа выполнена при финансовой поддержке грантом РФФИ № 17-12-01176 «Формирование слоев пористого кремния и германия с металлическими наночастицами методом ионной имплантации», рук. А.П. Степанов.

Библиографические ссылки / References

1. Polman A. Plasmonic applied. *Science* 2008; 322: 868-869.
2. Stepanov A.L., Nuzhdin V.I., Valeev V.F., Rogov A.M., Vorobev V.V. Porous germanium formed by low energy Ag^+ -ion implantation. *Vacuum* 2018; 152: 200-204.
3. Stepanov A.L., Nuzhdin V.I., Valeev V.F., Vorobev V.V., Rogov A.M. Study of silicon surface implanted by silver ions. *Vacuum* 2019; 159: 353-357.