

## ОТЖИГ СЛОЕВ НАНОПОРИСТОГО ГЕРМАНИЯ НЕКОГЕРЕНТНЫМ ИМПУЛЬСОМ СВЕТА

А.Л. Степанов<sup>1)</sup>, Я.В. Фаттахов<sup>1)</sup>, С.М. Хантимеров<sup>1)</sup>, В.И. Нуждин<sup>1)</sup>, В.Ф. Валеев<sup>1)</sup>,  
Д.А. Коновалов<sup>1)</sup>, Б.Ф.Фаррахов<sup>1)</sup>, А.М. Рогов<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup>Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского ФИЦ  
Казанский научный центр РАН, Сибирский тракт 10/7, 420029 Казань, Россия

<sup>2)</sup>Казанский федеральный университет,  
ул. Кремлевская 8, 420000 Казань, Россия, aanstep@kfti.knc.ru

Методами сканирующей электронной микроскопии и оптического отражения установлено, что в результате ионной имплантации ионами  $Ag^+$  на поверхности подложек *c*-Ge образуется аморфный пористый слой Ag:PGe губчатой структуры, состоящий из нанонитей Ge. Установлено, что отжиг с последовательным возрастанием длительности импульсов от 1 до 5 с приводит к увеличению диаметров нанонитей Ge от 26 до 35 нм, составляющих гупкоподобную структуру Ag:PGe, сформированную ионной имплантацией. Предполагается, что увеличение диаметров нанонитей объясняется механизмом Оствальдовского созревания в нагретых при отжиге образцов. Отжиг с импульсами, превышающими длительность 5 с, приводит к разрушению пористой структуры Ag:PGe и испарению Ag из образцов. Наблюдается частичная рекристаллизация имплантированных слоев Ag:PGe, подвергнутых отжигу некогерентными импульсами света с длительностью более 1 с.

**Ключевые слова:** нанопористый германий; ионная имплантация; морфология; световой отжиг.

## ANNEALING OF NANOPOROUS GERMANIUM LAYERS BY INCOHERENT LIGHT PULSE

Andrey L. Stepanov<sup>1)</sup>, Yahia V. Fattakhov<sup>1)</sup>, Sergey M. Khantimerov<sup>1)</sup>, Vladimir I. Nuzhdin<sup>1)</sup>,  
Valery F. Valeev<sup>1)</sup>, Dmitry A. Konovalov<sup>1)</sup>, Bulat F. Farrakhov<sup>1)</sup>, Alexey M. Rogov<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup>Zavoisky Physical-Technical Institute, FRC Kazan Scientific Center,

Russian Academy of Sciences, 10/7 Sibirsky Trakt, 420029 Kazan, Russia

<sup>2)</sup>Kazan Federal University, 8 Kremlevskaia Str., 420000 Kazan, Russia, aanstep@kfti.knc.ru

It was found that annealing with an increase in the pulse duration to 5 s consequently leads to an increase in the diameters of Ge nanowires from 26 to 35 nm, which constitute an amorphous sponge-like structure of Ag:PGe with nanowires formed by ion implantation. It was assumed that the increase in nanowire diameters is explained by the mechanism of Ostwald ripening in samples heated during annealing. Annealing with pulses exceeding 5 s led to the destruction of the porous structure and evaporation of Ag from the samples. Partial recrystallization of the implanted Ag:PGe layers annealed by incoherent light pulses with a duration of more 1 s was observed.

**Keywords:** nanoporous germanium; ion implantation; morphology; light annealing.

### Введение

В настоящее время для быстрой и эффективной модификации структуры и свойств различных ионно-имплантированных полупроводниковых материалов широко используются технологии отжига световыми импульсами с различной длительностью ( $\tau$ ). К таким технологиям, отличающимся  $\tau$ , относятся: (1) импульсный лазерный отжиг с  $\tau = 1 - 1000$  нс; (2) отжиг при помощи газораз-

рядных ламп-вспышек (Flash Lamp Annealing - FLA) с  $\tau = 100$  мкс – 100 мс и (3) быстрый термический процесс (Rapid Thermal Processing - RTP), осуществляемый галогеновыми лампами при существенно больших значениях  $\tau = 1-100$  с [1]. Основное различие между данными технологиями в воздействии на полупроводниковый материал заключается в глубине нагрева и модификации поверхностного слоя. В случае RTP достигается

наибольшая глубина.

Одними из интересных объектов, подвергаемых отжигу импульсами некогерентного света, являются тонкие слои нанопористого германия (PGe), сформированные методом ионной имплантации [2]. В работе [2] имплантацией тяжелых ионов  $^{119}\text{Sn}^+$  в подложки монокристаллического *c*-Ge при энергии  $E = 150$  кэВ, плотности тока в ионном пучке  $J = 0.35$  мкА/см<sup>2</sup> и дозах  $D = 1.4 \cdot 10^{15} - 4.2 \cdot 10^{15}$  ион/см<sup>2</sup>, были сформированы слои Sn:PGe, состоящие из открытых пор колончатой структуры, подобной пчелиным сотам. Данные слои Sn:PGe были использованы для изучения возможностей FLA отжига с  $\tau = 3$  мс. Согласно исследованиям Рамановской спектроскопии, отожженные слои Sn:PGe имели кристаллическую структуру, содержащую сплав GeSn. При этом было высказано предположение, что наблюдаемая рекристаллизация имплантированного слоя происходит вследствие твердофазной эпитаксии. В целом сотовая структура Sn:PGe после FLA отжига сохранялась, хотя и наблюдалось ее разрушение или плавление в локальных местах на поверхности образца. В настоящей работе представлены результаты по RTP отжигу имплантированных слоев Ag:PGe при использовании импульсов света с различной  $\tau$ .

### Материалы и методы исследования

В качестве подложек для ионной имплантации использовались полированные пластины *c*-Ge с проводимостью *n*-типа толщиной 0.5 мм с кристаллографической ориентацией (111). Имплантация проводилась ионами  $\text{Ag}^+$  с  $E = 30$  кэВ,  $D = 2.5 \cdot 10^{16}$  ион/см<sup>2</sup> при  $J = 5$  мкА/см<sup>2</sup> на ионном ускорителе ИЛУ-3. RTP отжиг имплантированных образцов Ag:PGe проводился на модернизированной установке «Импульс-6». Световое воздействие проводилось одиночным импульсом с различным значением  $\tau = 1-9.5$  с. Контроль температуры осуществлялся с помощью хромель-алюмелевой термопары, а форма

светового импульса отслеживалась фотодиодом. На рис. 1 приведены диаграммы изменения температуры имплантированных образцов Ag:PGe от времени при RTP отжиге. Максимальные значения температуры на поверхности образцов ( $T = 250-950^\circ\text{C}$ ), соответствующие импульсам с различной  $\tau$ , приведены на рис. 1. На приведенных диаграммах прослеживается неоднородная динамика нагрева образцов. Для наиболее короткого импульса света с  $\tau = 1$  с наблюдается резкое возрастание температуры до  $T = 250^\circ\text{C}$  и быстрый ее спад после прекращения светового импульса. Для импульсов света с большей  $\tau$  происходит продолжительное монотонное возрастание и постепенное снижение температуры образца.

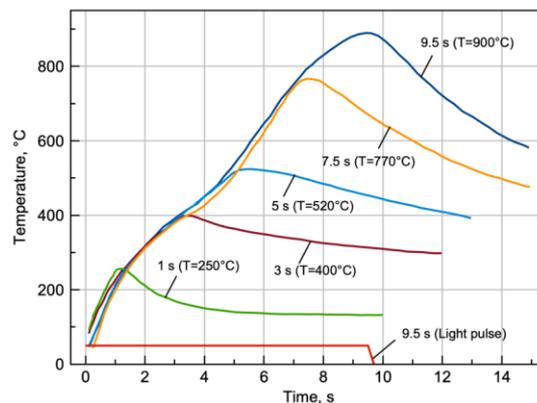


Рис. 1. Диаграммы изменения температуры имплантированных образцов Ag:PGe от времени при RTP отжиге для импульсов света с различной  $\tau$ . В скобках указаны максимальные значения температуры для каждого  $\tau$ . В качестве примера, показана форма светового импульса (Light pulse) с  $\tau = 9.5$  с, измеряемая фотодиодом

Fig. 1. Diagrams of temperature variation of implanted Ag:PGe samples with time during RTP annealing for light pulses with different  $\tau$ . The maximum temperature values for each  $\tau$  are indicated in parentheses. As an example, the light pulse shape with  $\tau = 9.5$  s measured by a photodiode is shown

Исследование морфологии поверхности образцов и энергодисперсионный (ЭДС) анализ проводились на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Merlin (Carl Zeiss). Спектры оптического отражения были измерены на спектрометре AvaSpec-2048 (Avantes).

## Результаты и их обсуждение

СЭМ-изображение поверхности образца Ag:PGe, сформированной имплантацией ионами  $\text{Ag}^+$ , а также гистограмма распределения диаметров нанонитей Ge ( $\varnothing$ ) по размерам, приведены на рис 2. СЭМ-изображение выглядит схожим с губкоподобными структурами, наблюдаемыми ранее в работах [3, 5]. Как видно из рис. 2, при выбранных условиях ионной имплантации величина  $\varnothing$  составила 26 нм.

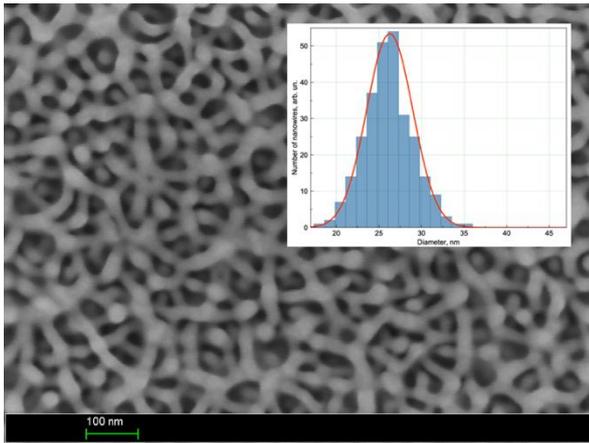


Рис. 2. СЭМ-изображение поверхности *c*-Ge, имплантированного ионами  $\text{Ag}^+$   
Fig. 2. SEM-image of the Ag:PGe sample surface formed by implantation with  $\text{Ag}^+$  ions

На рис. 3 приведены СЭМ-изображения Ag:PGe слоев после RTP отжига световыми импульсами с  $\tau = 1, 3$  и  $5$  с, которые вызывали нагрев образцов до  $T = 250, 400$  и  $520^\circ\text{C}$ , соответственно. На всех образцах сохраняется губчатая структура. При этом просматривается динамика монотонного увеличения  $\varnothing = 29, 31$  и  $35$  нм нанонитей Ge в отожженных образцах.

Наблюдаемая на рис. 3 динамика увеличения  $\varnothing$  нанонитей Ge с повышением температуры образца при RTP отжиге качественно подтверждает механизм Оствальдовского созревания, поскольку при возрастании температуры следует ожидать плавления большего числа нанонитей, в том числе, с более крупными  $\varnothing$ .

Этому способствует понижение температуры плавления Ge относительно величины объемного материала  $T_{\text{Ge}} = 938.25^\circ\text{C}$

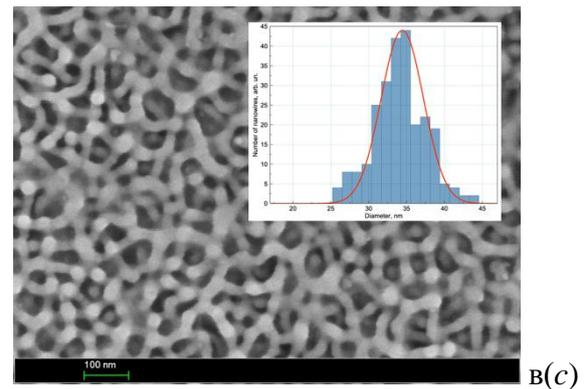
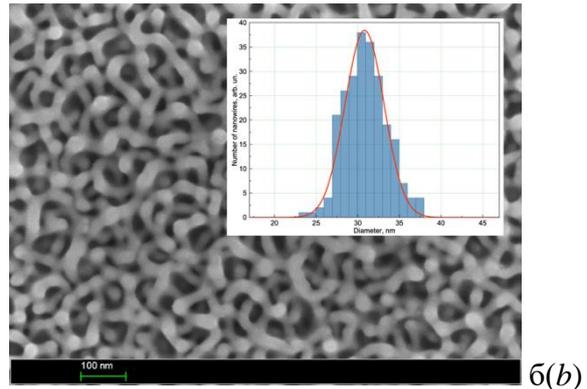
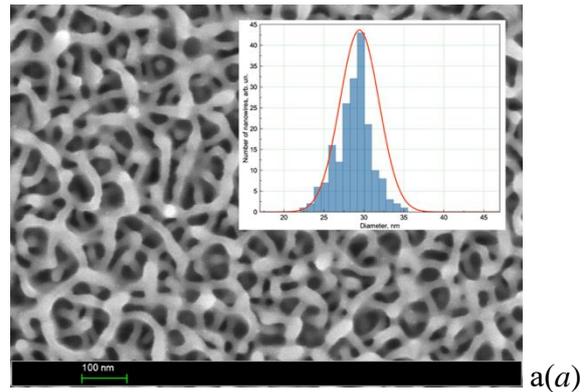


Рис. 3. СЭМ-изображения поверхностей образцов Ag:PGe, повергнутых RTP отжигу световыми импульсами с различными  $\tau$ . (а) 1 ( $T=250^\circ\text{C}$ ); (б) 3 ( $T=400^\circ\text{C}$ ) и (в) 5 ( $T=520^\circ\text{C}$ ) с  
Fig. 3. SEM-images of Ag:PGe sample surfaces after RTP annealing by light pulses with different values of  $\tau$ . (a) 1 ( $T = 250^\circ\text{C}$ ); (b) 3 ( $T = 400^\circ\text{C}$ ) and (c) 5 ( $T = 520^\circ\text{C}$ ) s

при уменьшении размерности его структуры. Например, в работе [5] экспериментально показано, что температура плавления наночастиц Ge размером 20 нм составляет  $498^\circ\text{C}$ . Поэтому при нагреве слоя Ag:PGe под воздействием светового импульса происходит плавление отдельных наиболее тонких нанонитей. Освободившиеся при этом атомы Ge диффундируют

и встраиваются в структуру неразрушенных нанонитей, увеличивая их  $\varnothing$ .

При использовании светового импульса с  $\tau$  более 5 с, происходит полное плавление губчатой пористой структуры. При достижении температуры  $T=770$  и  $900^\circ\text{C}$ , слой Ag:PGe отсутствует. Поверхность образца представляет из себя чередующиеся микронные по размеру области, схожие с гладкой поверхностью *c*-Ge, окруженные рваными оплавленными террасами.

ЭДС измерения не отожженного Ag:PGe образца указывают на наличие в спектрах линий вблизи 2.5 keV, соответствующих Ag. После проведения RTP отжига с  $\tau = 1, 3$  и  $5$  с Ag-пики также присутствуют в ЭДС-спектрах. В то же время, при использовании световых импульсов с более высокими значениями  $\tau$ , Ag в отожженных образцах не регистрируется. Данное обстоятельство указывает на то, что при высоких температурах RTP отжига, помимо процесса плавления происходит интенсивное испарение легирующих атомов с поверхности нагретых образцов, что приводит к потере Ag.

На рис. 4 приведены спектры оптического отражения подложки *c*-Ge, образца Ag:PGe, сформированного ионной имплантацией, а также его поверхности после RTP отжига световыми импульсами с различными  $\tau$ . Спектр исходного *c*-Ge состоит из нескольких полос с максимумами около 276, 564 и 820 нм, соответствующих внутризонным и межзонным электронным переходам. Интенсивность полосы 276 нм характеризует степень кристалличности полупроводникового материала [6]. Имплантация подложки *c*-Ge ионами  $\text{Ag}^+$  приводит к резкому снижению интенсивности полос отражения с максимумами 276 и 564 нм, что указывает на аморфизацию поверхности образца и образование пористого слоя Ag:PGe. Потемнение образца возникает вследствие повышения Релеевского рассеяния структурой Ag:PGe, что также приводит к снижению оптического отражения.

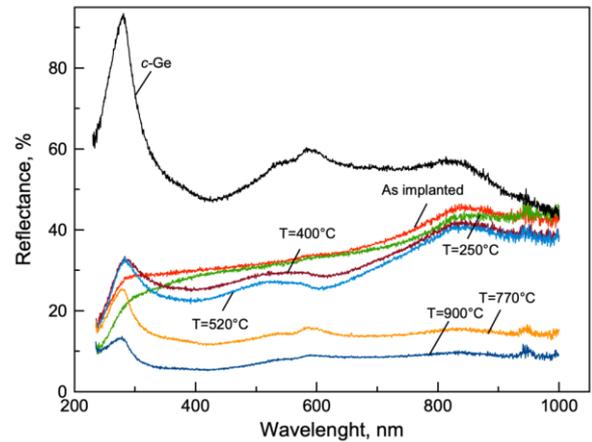


Рис. 4. Спектры оптического отражения подложки *c*-Ge и образцов Ag:PGe до и после RTP отжига  
Fig. 4. Optical reflectance spectra of virgin *c*-Ge wafer, implanted and RTP annealed Ag:PGe samples

RTP отжиг ( $\tau = 1$  с,  $T = 250^\circ\text{C}$ ) образца Ag:PGe приводит к снижению интенсивности оптического отражения в ближней ультрафиолетовой области относительно неотожженного материала, тогда как в другой части оптического диапазона формы спектральных линий практически совпадают. Можно полагать, что наблюдаемое уменьшение отражения происходит вследствие повышенного Релеевского рассеяния света, поскольку, как было показано на рис. 2 и 3а(а),  $\varnothing$  нанонитей Ge увеличился с 26 до 29 нм. Однако, при RTP отжигах ( $\tau = 3$  с,  $T = 400^\circ\text{C}$ ;  $\tau = 5$  с,  $T = 520^\circ\text{C}$ ) образцов Ag:PGe, в отличие от спектра отражения для  $T = 250^\circ\text{C}$ , наблюдается возрастание интенсивности полосы с максимумом 276 нм примерно на 10%. Несмотря на увеличение  $\varnothing$  нанонитей Ge до 35 нм (рис. 3с(д)) и сопутствующее этому повышение Релеевского рассеяния, проявляется эффект частичной кристаллизации аморфного имплантированного слоя Ag:PGe, приводящее к росту отражения на коротковолновом участке спектра.

При RTP отжигах ( $\tau = 7.5$  с,  $T = 770^\circ\text{C}$ ;  $\tau = 9.5$  с,  $T = 900^\circ\text{C}$ ) Ag:PGe образца спектры отражения соответствуют поверхностям без нанонитей Ge (рис. 4), но содержащих микронные террасные образования. Такие крупные образования приводят к смещению спектра Релеевского рассея-

ния света из ультрафиолетовой в длинноволновую область оптического диапазона.

### Заключение

Таким образом, в данной работе обсуждается экспериментальное исследование подложек *c*-Ge, имплантированных ионами Ag<sup>+</sup> и подвергнутых RTP отжигу. Было показано, что в результате ионной имплантации на поверхности *c*-Ge формируется аморфный пористый слой Ag:PGe губчатой структуры с нанонитями. Отжиг с последовательным возрастанием  $\tau$  от 1 до 5 с приводит к увеличению диаметров нанонитей Ge от 26 до 35 нм, составляющих губкоподобную структуру Ag:PGe. Отжиг с  $\tau$  более 5 с приводит к разрушению пористой структуры Ag:PGe и испарению Ag из образцов. После RTP отжига с  $\tau = 3-9.5$  с происходит частичная рекристаллизация аморфных имплантированных слоев Ag:PGe.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российским научным фондом (грант № 19-79-10216).

### Библиографические ссылки/ References

1. Prucnal S., Rebohle L., Skorupa W. Doping by flash lamp annealing, *Mater. Sci. Semiconduct. Process.* 2017; 62: 115-127.
2. Stepanov A.L., Nuzhdin V.I., Valeev V.F., Rogov A.M., Vorobev V.V. Porous germanium formed by low energy high dose Ag<sup>+</sup>-ion implantation. *Vacuum* 2018; 152: 200-204.
3. Rogov A.M., Nuzhdin V.I., Valeev V.F., Gumarov A.I., Tagirov L.R., Klimovich I.M., Stepanov A.L. Porous germanium with copper nanoparticles formed by ion implantation *Vacuum* 2019; 166: 84-87.
4. Rogov A.M., Gumarov A.I., Tagirov L.R., Stepanov A.L. Swelling and sputtering of porous germanium by silver ions. *Composites Comm.* 2019; 16: 57-60.
5. Lopeandía A.F., Rodríguez-Viejo J., Size-dependent melting and supercooling of Ge nanoparticles embedded in SiO<sub>2</sub> thin films. *Thermochimica Acta* 2007; 462: 82-87.
6. Liu H., Li S., Sun P., Yang X., Liu D., Ji Y., et al. Study of characterization method of optical constants of germanium thin films from absorption to transparent region, *Mater. Sci. Semicond. Processing* 2018; 83: 58-62.