

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДОЛИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ФАЗЫ В НАНОПОРИСТЫХ СЛОЯХ ГЕРМАНИЯ, СФОРМИРОВАННЫХ ИМПЛАНТАЦИЕЙ ИОНОВ ИНДИЯ

А.В. Павликов¹⁾, А.А. Железняк¹⁾, А.М. Рогов²⁾, А.Л. Степанов²⁾

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

²⁾Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского ФИЦ КазНЦ РАН,
Сибирский тракт 10/7, Казань 420029, Россия, aanstep@gmail.com

Нанопористые слои Ge, сформированные методом имплантации ионов In⁺ с энергией $E=30$ кэВ и дозами D от $1.8 \cdot 10^{16}$ до $7.5 \cdot 10^{16}$ ион/см², исследовались методами растровой электронной микроскопии и комбинационного рассеяния света (КРС). Полученные микрофотографии позволили оценить морфологию и пористость слоев. На основании данных КРС установлено, что полученныеnanoструктуры являются аморфными. Возбуждение КРС лазером с интенсивностью более 1500 Вт/см² приводит к нагреву и последующей локальной кристаллизации облученных областей. По результатам КРС исследований оценена объемная доля кристаллической фазы, которая оказалась максимальной для образца с $D = 5.6 \cdot 10^{16}$ ион/см², что коррелирует с оценкой пористости.

Ключевые слова: пористый германий; ионная имплантация; РЭМ; КРС спектроскопия.

DETERMINATION OF THE CRYSTALLINE VOLUME FRACTION IN NANOPOROUS GERMANIUM LAYERS FORMED BY IMPLANTATION WITH INDIUM IONS

Alexander V. Pavlikov¹⁾, Anna A. Zhelezniak¹⁾, Alexey M. Rogov²⁾, Andrey L. Stepanov²⁾

¹⁾M.V. Lomonosov Moscow State University,

1/2 Leninskie gory, 119991 Moscow, pavlikov@physics.msu.ru

²⁾Zavoisky Physical-Technical Institute FRC KSC RAS, 10/7 Sibirsky Trakt,
420029 Kazan, Russia, aanstep@kfti.knc.ru

Nanoporous Ge layers formed by implantation of In⁺ ions with the energy $E=30$ keV, at the current density in the ion beam $J=5$ μ A/cm², and doses D from $1.8 \cdot 10^{16}$ to $7.5 \cdot 10^{16}$ ion/cm² with the ion accelerator ILU-3, were studied by the methods of scanning electron microscopy (SEM) and Raman scattering (RS). The obtained SEM micrographs allowed us to establish the morphology of the nanoporous layers, which turned out to be a spongy structure consisting of intertwined nanowires. Quantitative estimates of the nanowire diameters were carried out and the dependences of the change in their diameters on the ion D were plotted. Based on the Raman scattering data carried out at low laser intensities, it was found that the porous Ge structures obtained in the process of ion implantation are amorphous. Excitation of Raman scattering by a laser with an intensity of more than 1500 W/cm² leads to heating and subsequent local crystallization of the irradiated areas. For each sample, the spectra were decomposed into crystalline and amorphous components. The fraction of the crystalline phase was calculated for each value of the laser radiation intensity. The volume fraction of the crystalline phase was maximum for the sample with $D = 5.6 \cdot 10^{16}$ ion/cm², which correlates with the porosity estimate from SEM data.

Keywords: porous germanium nanostructures; ion implantation; SEM; Raman spectroscopy.

Введение

Полупроводниковые материалы, состоящие из нанонитей, обладают большим потенциалом применения, например, в солнечных элементах [1] и термоэлектрических устройствах [2]. Солнечные батареи из кристаллического Si занимают большую часть рынка, однако,

кристаллический c-Ge также широко используется в тандемных солнечных элементах [3]. Высокие значения коэффициента поглощения и показателя преломления для c-Ge позволяют создавать нанопористые слои Ge с желаемыми оптическими свойствами. Поэтому дополнительным перспективным

направлением является создание субмикронных решеток из Ge, которые могут служить антиотражающими покрытиями и тем самым повышающими эффективность солнечных батарей [4].

Наноструктуры Ge демонстрируют примечательные характеристики в качестве анодного материала для Li-ионных батарей с высокой удельной емкостью [5, 6]. Было показано, что уменьшение объемного полупроводника до наноразмеров улучшает характеристики Li-ионных батарей. Поэтому создание нанопористых слоев Ge и изучение, в частности, их оптических свойств представляет большой интерес.

Материалы и методы исследования

Имплантация пластин c-Ge проводилась ионами In^+ на ускорителе ИЛУ-3 при комнатной температуре, как подробно описано в работе [7]. Пластины c-Ge имели толщину 0.5 мм и ориентацию $<100>$. Энергия E составляла 30 кэВ при плотности тока в ионном пучке $J=5 \text{ мА}/\text{см}^2$. Доза ионов D варьировалась от $1.8 \cdot 10^{16}$ до $7.5 \cdot 10^{16}$ ионов/ см^2 .

Для регистрации спектров КРС использовалась микрораманская установка Horiba Jobin Yvon HR800. Источником возбуждения являлся гелий-неоновый (He-Ne) лазер (длина волны $\lambda = 633 \text{ нм}$) с максимальной мощностью 6 мВт. Мощность лазера ослаблялась с помощью фильтров различной оптической плотности. Регистрация сигнала КРС производилась в конфигурации на отражение с 100x объективом. Разложение в спектр осуществлялось дифракционной решеткой со 1800 штрихов/мм. В качестве детектора использовалась охлаждаемая цифровая камера с кремниевой ПЗС матрицей.

Результаты и их обсуждение

Для имплантированных образцов были получены микроскопические РЭМ изображения. Характерное изображение для образца с $D = 5.6 \cdot 10^{16}$ ион/ см^2 приведено на

рис. 1а. Образцы представляют собой слой из переплетающихся нанонитей. По РЭМ-изображениям было рассчитано распределение нанонитей по диаметрам (рис. 1б). РЭМ-изображения были преобразованы в черно-белые снимки посредством задания порога яркости пикселя, после чего найдено отношение площади пористых областей ко всей площади и оценена пористость образцов.

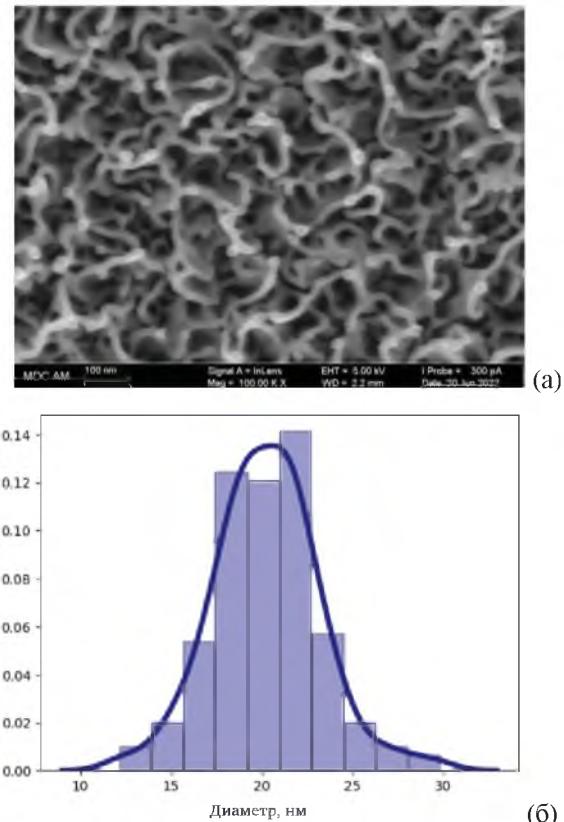


Рис. 1. а – РЭМ изображения поверхности имплантированного слоя Ge ($D = 5.6 \cdot 10^{16}$ ион/ см^2); б – распределение по размерам диаметров нанонитей

Были получены спектры КРС образцов нанопористого Ge при последовательном увеличении интенсивности лазерного излучения I от 300 до 3000 Вт/ см^2 , а далее с понижением I до начального значения 300 Вт/ см^2 . Как пример, на рис. 2 представлены результаты измерений для образца с $D = 5.6 \cdot 10^{16}$ ион/ см^2 . При минимальной интенсивности возбуждения все спектры имеют форму, соответствующую для a-Ge. При повышении интенсивности излучения до 1500 Вт/ см^2 появляется острый пик на 300 см^{-1} , характерный для c-Ge.

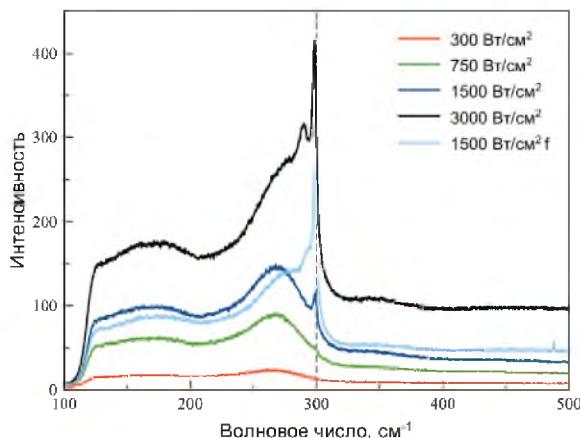


Рис. 2. Спектры КРС для имплантированного Ge ($D = 5.6 \cdot 10^{16}$ ион/ см^2)

Для каждого образца было произведено разложение спектров на кристаллическую и аморфную составляющие. Была рассчитана доля кристаллической фазы при каждом значении интенсивности лазерного излучения.

Заключение

Анализируя данные РЭМ, было получено распределение нанонитей по диаметрам для образцов с разной дозой облучения. Средний размер диаметра для всех образцов составил около 20 нм. Также качественно оценена пористость образцов. Данный анализ позволяет сделать вывод о том, что пористость меняется не монотонно, а образец с $D = 5.6 \cdot 10^{16}$ ион/ см^2 имеет максимальное значение.

При разных интенсивностях возбуждающего излучения получены спектры КРС пористых слоев Ge, сформированных имплантацией ионов In^+ пластин c-Ge. Показано, что исходно пористые слои имеют аморфную структуру. В результате локаль-

ного облучения возбуждающим He-Ne лазером наблюдается необратимое изменение структуры нитей, состоящее в появлении кристаллической фазы Ge.

Выполнено разложение спектров КРС пористых слоев на аморфную и кристаллическую составляющие. Результаты разложения позволили оценить объемную долю кристаллической фазы, которая оказалась максимальной для образца с $D = 5.6 \cdot 10^{16}$ ион/ см^2 , что коррелирует с оценкой пористости.

Библиографические ссылки

1. Yun J.H., Park Y.C., Kim J. et al. Solution-processed germanium nanowire-positioned Schottky solar cells. *Nanoscale Res Lett* 2011; 6: 2871-2875.
2. Kim J., Bahk J.-H., Hwang J., Kim H., Park H. and Kim W. Thermoelectricity in semiconductor nanowires. *Phys. Status Solidi RRL* 2013; 7(10): 767-780.
3. Isomura M., Nakahata K., Shima M., Taira S., Wakisaka K., Tanaka M., Kiyama S. Microcrystalline silicon-germanium solar cells for multi-junction structSolar Energy Materials and Solar Cells 2002; 74(1-4): 519-524.
4. Leem J.W., Kim Y.P., Yu J. S., Tunable behavior of reflectance minima in periodic Ge submicron grating structures, *Journal of the Optical Society of America B* 2012; 29: 357-362.
5. Liu S., Feng J., Bian X., Qian Y., Liu J., Xu H., Nanoporous germanium as high-capacity lithium-ion battery anode. *Nano Energy* 2015; 13: 651-657.
6. Гаврилова Т.П., Хантимеров С.М., Нуждин В.И., Валеев В.Ф., Рогов А.М., Степанов А.Л. Создание анода литий-ионного аккумулятора на основе нанопористого германия, сформированного имплантацией ионами серебра, *Письма в ЖТФ* 2022; 48(8): 33.
7. Степанов А.Л., Нуждин В.И., Рогов А.М., Воробьев В.В. Формирование слоев пористого кремния и германия с металлическими наночастицами. Казань: ФИЦПРЕСС; 2019.