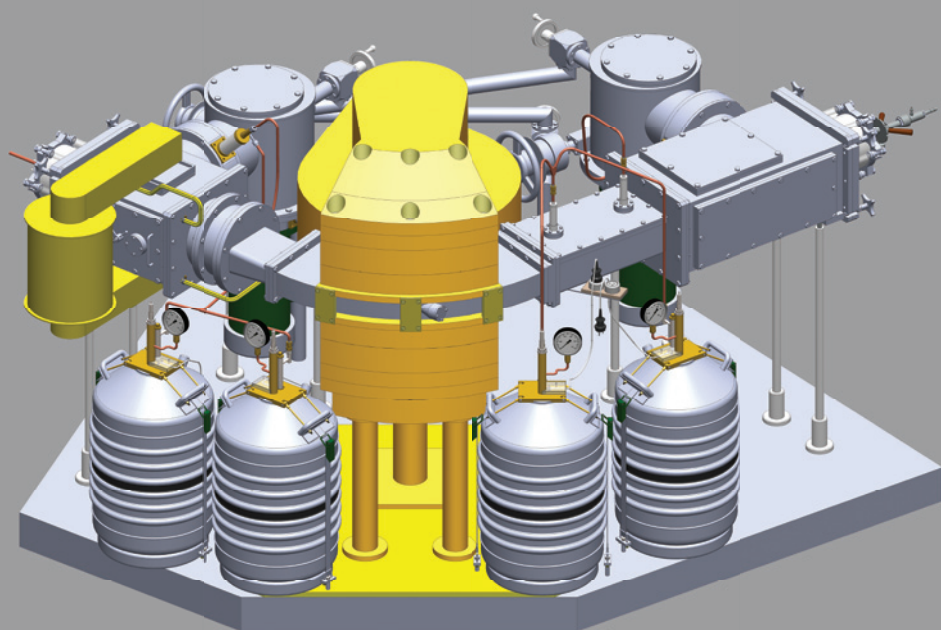


Степанов А. Л., Нуждин В. И.,  
Рогов А. М., Воробьев В. В.



# Формирование слоев пористого кремния и германия с металлическими наночастицами

ФИЦПРЕСС  
ИЗДАТЕЛЬСТВО  
ФИЦ КАЗНЦ РАН



Степанов А. Л., Нуждин В. И.,  
Рогов А. М., Воробьев В. В.

Формирование  
слоев пористого  
кремния и германия  
с металлическими  
наночастицами

ФИЦПРЕСС  
ИЗДАТЕЛЬСТВО  
ФИЦ КАЗНЦ РАН

Казань 2019

УДК 539.2 / 6  
ББК 22.338  
Ф79

**Ф79** **Формирование слоев пористого кремния и германия с металлическими наночастицами** / Степанов А.Л., Нуждин В.И., Рогов А.М., Воробьев В.В. – Казань: ФИЦ КазНЦ РАН, 2019. 188 с.

**ISBN 978-5-94469-044-9**

Монография посвящена научным фундаментальным и технологическим проблемам субмикро- и нанofизики, связанным с разработкой новых функциональных материалов из тонких пористых полупроводниковых слоев с включениями металлических наночастиц, а также установлению закономерностей целенаправленного изменения физико-химических свойств таких сред при их формировании. Конкретная цель представляемой работы заключается в исследовании наноструктурированных материалов, получаемых по новой недавно разработанной и запатентованной авторами монографии методике формирования слоев пористых полупроводников с металлическими наночастицами базирующееся на оригинальной технологии низкоэнергетической высокодозовой имплантации ионами металла поверхности аморфного и монокристаллического Si и Ge. В монографии представлены новые экспериментальные результаты, полученные в ходе выполнения проекта Российского научного фонда по синтезу наночастиц благородных и переходных металлов в структуре пористого Si, Ge и GeSi, формирующихся одновременно с порами в поверхностном слое исходных подложек при их ионном облучении.

Монография представляет интерес для специалистов, работающих в области физики наноматериалов, а также для студентов университетов и аспирантов соответствующих специальностей.

**ISBN 978-5-94469-044-9**

Монография издана при финансовой поддержке гранта РФФ № 17-12-01176

УДК 539.2 / 6  
ББК 22.338

© ФИЦ КазНЦ РАН, 2019

© Степанов А. Л., Нуждин В. И., Рогов А. М., Воробьев В. В., 2019



---

## Оглавление

Принятые сокращения	5
ПРЕДИСЛОВИЕ	6
<b>ГЛАВА 1. ПОДГОТОВКА ОБРАЗЦОВ И ТЕХНИКА ИОННОЙ ИМПЛАНТАЦИИ</b>	
1.1. Подготовка образцов	12
1.2. Техника ионной имплантации	14
1.2.1. Общее описание ионного ускорителя ИЛУ-3	14
1.2.2. Система контроля ионного тока в ускорителе ИЛУ-3	15
1.2.3. Устройство высокотемпературного контроля образца в приемнике ионов	20
<b>ГЛАВА 2. СИНТЕЗ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ МЕТОДОМ ИОННОЙ ИМПЛАНТАЦИИ – ОБЩИЕ ПРИНЦИПЫ</b>	
2.1. Распределение по глубине имплантированных атомов при облучении оксидных материалов	25
2.2. Общие закономерности ионного синтеза металлических наночастиц	33
2.3. Оптическая характеристика ионно-синтезированных наночастиц благородных металлов	38
2.3.1. Оптические плазмонные свойства металлических наночастиц	38
2.3.2. Размерные оптические оценки металлических наночастиц по теории Ми	42
2.3.3. Оптическое плазмонное поглощение и отражение ионно-синтезированных наночастиц серебра в стекле	44
<b>ГЛАВА 3. ПОРИСТЫЙ КРЕМНИЙ С ИОННО-СИНТЕЗИРОВАННЫМИ НАНОЧАСТИЦАМИ СЕРЕБРА</b>	
3.1. Формирование пористого кремния при имплантации ионами газов	52
3.2. Ионный синтез наночастиц серебра в кремнии	58
3.3. Создание слоев пористого кремния с ионно-синтезированными наночастицами серебра	64

#### ГЛАВА 4. ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЛОЕВ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ С НАНОЧАСТИЦАМИ СЕРЕБРА, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ИОННОЙ ИМПЛАНТАЦИИ

4.1. Оптическое отражение слоев пористого кремния с ионно-синтезированными наночастицами серебра	85
4.2. Характеризация кремния, имплантированного ионами серебра, методом оптической спектральной эллипсометрии	91
4.3. Комбинационное рассеяние света молекулами метилового оранжевого на слоях пористого кремния с ионно-синтезированными наночастицами серебра	96

#### ГЛАВА 5. ЛАЗЕРНЫЙ ОТЖИГ СЛОЕВ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ С НАНОЧАСТИЦАМИ СЕРЕБРА И ИХ ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

5.1. Профили распределения по глубине ионов серебра и германия в имплантированных слоях кремния	105
5.2. Лазерный отжиг слоев кремния с ионно-синтезированными наночастицами серебра	111
5.3. Лазерный отжиг слоев сплава кремний-германий с ионно-синтезированными наночастицами серебра	119
5.3.1. Синтез сплава кремний-германий с наночастицами серебра	119
5.3.2. Лазерный отжиг сплава кремний–германий с наночастицами серебра	127
5.4. Фотоэлектрические свойства кремниевых слоев с ионно-синтезированными наночастицами	136

#### ГЛАВА 6. ПОРИСТЫЙ ГЕРМАНИЙ С ИОННО-СИНТЕЗИРОВАННЫМИ МЕТАЛЛИЧЕСКИМИ НАНОЧАСТИЦАМИ

6.1. Формирование пористого германия методом ионной имплантации	145
6.2. Синтез пористого германия с наночастицами серебра	157
6.3. Пористый германий, полученный имплантацией ионами переходных металлов	171

---

## Принятые сокращения

АСМ	атомно-силовая микроскопия
ВИ	вторичные ионы
ВИМС	вторично-ионная масс-спектрометрия
ГКР	гигантское комбинационное рассеяние
ДОЭ	дифракция отраженных электронов
ИЛО	импульсный лазерный отжиг
ИЛУ	ионно-лучевой ускоритель
КОЧ	коэффициент относительной чувствительности
КР	комбинационное рассеяние
ЛИ	лазерные импульсы
МН	металлические наночастицы
ОРР	обратное резерфордское рассеяние
МО	раствор красителя метилового оранжевого
НКСС	натриево-кальциевое силикатное стекло
ППР	поверхностный плазмонный резонанс
ПЭМ	просвечивающая электронная микроскопия
РФЭС	рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия
СЗМ	сканирующий зондовый микроскоп
СЭМ	сканирующий электронный микроскоп
ФП	фотопроводимость
ЭДС	энергодисперсионный анализ
DYNA	dynamic numerical analysis
OD	оптическая плотность
SRIM	Stopping and Range of Ions in Matter
TRIM	Transport of Ions in Matter
<i>D</i>	ионная доза
<i>E</i>	энергия ускорения иона
<i>J</i>	плотность тока в ионном пучке
<i>W</i>	плотность энергии

# ПРЕДИСЛОВИЕ

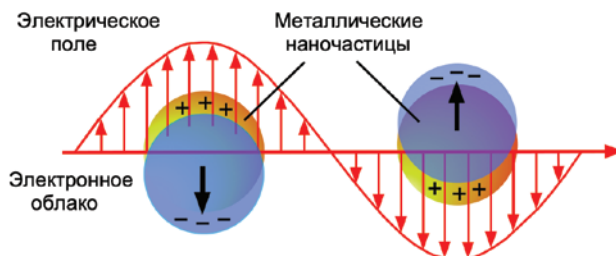
Настоящая монография посвящена фундаментальным и технологическим проблемам субмикро- и нанопластики, в частности, нанопластики и нанопластики, при создании новых функциональных фотонных композиционных материалов на основе классических пористых полупроводниковых матриц кремния (PSi) и германия (PGe) с металлическими наночастицами (МН), а также проблемам определения корреляционных особенностей оптических, плазмонных, сенсорных и др. физических свойств таких наноструктур в зависимости от их композиционного состава.

В частности, сам по себе PSi является одним из наиболее широко исследуемых современных структурированных материалов (рис. 1) [1], перспективы применения которого рассматриваются в области микро-, нано- и оптоэлектроники, а также для приложений в сенсорике, биосенсорике и солнечных батареях [2]. Поэтому поиск новых способов получения PSi и других пористых полупроводников, а также совершенствование имеющихся технологий синтеза таких структур представляются актуальной задачей сегодняшнего дня.

Одним из приоритетных направлений, требующих глубоких научных и прикладных исследований, является существенное повышение эффективности современных элементов солнечных батарей, в первую очередь фотовольтаических Si и Ge материалов, за счет повышения поглощатель-



Рис. 1. Основные области применения PSi [1].



**Рис. 2.** Схематическое представление локализованных плазмонных осцилляций в металлической наночастице, возникающих под действием переменного электромагнитного поля. Показано смещение электронного облака относительно атомного оства наночастицы, определяющее ее поляризацию.

ной способности ими солнечного излучения и стимулирования генерации электронов. Для этого используются различные технические подходы. Так, в традиционном массовом производстве толстослойных солнечных Si элементов для повышения захвата фотонов используется специальная структурированная поверхность Si в виде пирамидальных микроколонн, обеспечивающая рассеяние света под большими углами, что увеличивает эффективную длину пробега фотонов в материале элементов батареи [3]. Однако такое микроструктурирование поверхности Si не будет давать требуемого эффекта в случае тонкопленочных полупроводниковых солнечных элементов, толщина которых меньше размеров неоднородностей поверхности.

Новый, относительно недавно предложенный подход для повышения поглощательной способности тонкопленочных солнечных элементов заключается в использовании в его структуре различных наноразмерных металлических включений, в частности МН, в которых может проявляться эффект резонансного плазмонного возбуждения или оптическое рассеяние, как это прогнозируется в работе [4]. Коллективное возбуждение электронов проводимости в МН под действием электромагнитной волны света (рис. 2), так называемый поверхностный плазмонный резонанс (ППР), и связанное с этим существенное усиление локального электромагнитного поля стимулируют в частицах различные оптические резонансные явления в широком спектральном диапазоне, например, приводят к появлению селективного ППР-поглощения, а также вызывают разнообразные нелинейно-оптические эффекты [5, 6]. Увеличение концентрации МН в фотонной среде ведет к повышению эффективности проявления ППР отклика композиционным материалом [7, 8].

В настоящее время применительно к тонкослойным солнечным элементам рассматриваются три типа плазмонных наноструктур на полупроводниковых слоях [4], позволяющих повысить их поглощающую способность и генерацию электронов и, тем самым, уменьшить эффективную толщину фотоприемников. Первый из них (рис. 3а) заключается во внедрении или осаждении на поверхность полупроводника достаточно крупных (100–250 нм) МН. Такие частицы являются эффективными оптическими рэлеевскими рассеивателями падающего на элемент солнечного излучения, что приводит к увеличению оптического пути падающего фотона в материале солнечного

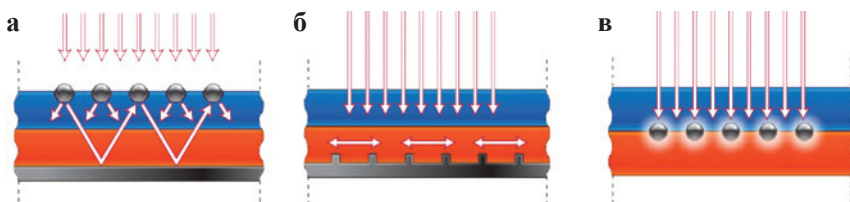
элемента, и, тем самым, вызывает повышенное поглощение в тонких слоях полупроводника [9].

Второй подход (рис. 3б) заключается в использовании периодически структурированной пленки из металлов, на которую нанесены тонкие полупроводниковые слои солнечных элементов. В этом случае солнечное излучение порождает распространяющиеся плазмон-поляритонные электромагнитные волны на металлической поверхности, которые активно поглощаются фотовольтаическим слоем полупроводника [10].

Третий и основной рассматриваемый для настоящего исследования (рис. 3в) способ повышения эффективности тонкопленочных полупроводниковых солнечных элементов основан на использовании в их структуре наночастиц благородных металлов малых размеров ( $<50$  нм), в которых под действием света возникает локализованный плазмонный резонанс (рис. 2). Как было отмечено, такой резонанс проявляется в интенсивном селективном плазмонном поглощении МН в области видимого спектрального диапазона и, таким образом, обеспечивает вклад в повышенное поглощение содержащего наночастицы тонкого полупроводникового слоя [11, 12]. В ряде работ, например [13], показано, что под действием света в наночастицах благородных металлов, внедренных в Si, возможно возбуждение “горячих” электронов, которые, преодолевая барьер Шоттки на границе металл/полупроводник, повышают фотоэлектрическую проводимость солнечных элементов.

Однако, несмотря на значительные достижения в области оптической плазмоники наноструктур, применение плазмоники для усиления фотовольтаических эффектов к настоящему времени изучено крайне слабо. Поэтому данная перспективная область исследования создания и функционирования плазмонных структур для тонкопленочных элементов солнечных батарей требует повышенного внимания и всестороннего изучения.

Среди различных плазмонных материалов, рассматриваемых на практике для повышения поглощающей способности солнечного излучения полупроводников, наиболее перспективными считаются наночастицы Ag [14]. В настоящий момент ведутся исследования по поиску и разработке методов осаждения наночастиц Ag на различные по степени структурирования и пористые поверхности полупроводников. Для этого, в частности, используются методы вакуумного осаждения, электронной литографии, различные химические подходы и т.д. [15, 16]. Однако наиболее предпочтительным



**Рис. 3.** Схемы плазмонных структур для применения в солнечных элементах: рассеяние света (а), плазмон-поляритон поверхностные волны (б), МН с плазмонным поглощением (в).

для использования в области микро- и нанoeлектроники является метод ионной имплантации [17–19].

Ионная имплантация в настоящее время является одной из основных методик, используемой в промышленной полупроводниковой микроэлектронике для формирования различных типов полупроводниковых нано- и микроустройств. Поэтому предлагаемый новый физический метод получения композиционных материалов на основе тонкопленочных полупроводников с МН обладает тем преимуществом, что может быть достаточно легко интегрирован в современный индустриальный процесс совершенствования технологии изготовления микросхем.

Следует также отметить, что имплантация монокристаллического *c*-Si такими ионами как, например, фосфора и бора, благодаря которым повышается количество носителей заряда – электронов и дырок в Si, а, следовательно, улучшаются фотовольтаические свойства Si, уже находит свое применение при разработке элементов солнечных батарей [20, 21]. На практике солнечным элементам на основе пористого Ge, созданным методами электрохимии, также уделяется достаточное внимание [22].

Определенный интерес проявляется к формированию пор при ионной имплантации в таком полупроводнике, как Ge. Однако одновременного формирования пор и МН в имплантированном ионами металлов монокристаллическом Ge ранее на практике не наблюдалось и в литературе не сообщалось.

В целом, исследование, описываемое в настоящей монографии, заключается в разработке и демонстрации эффективных методов получения и анализа новых композиционных материалов на основе тонкопленочных слоев полупроводников P*Si*, P*Ge* и P*GeSi* с МН, сформированных по недавно предложенной и запатентованной авторами монографии оригинальной технологии с применением низкоэнергетической высокодозовой имплантации ионами металла [23, 24].

Таким образом, классические полупроводники P*Si*, P*Ge* и P*GeSi* с МН представляют как фундаментальный, так и практический интерес, поскольку они перспективны для применения в современных отраслях оптоэлектроники и стремительно развивающихся отраслях прикладной нанооптики. В связи с этим, исследование оптических и сенсорных свойств МН, а также разработка и изучение ионно-стимулированных процессов синтеза наночастиц с целью создания новых фотонных материалов, обладающих уникальными оптическими, нелинейно-оптическими, сенсорными и другими свойствами в видимом и ближнем ИК-диапазонах, являются актуальной задачей.

Монография состоит из предисловия и шести глав. Первая глава описывает методические вопросы проведения ионной имплантации на примере отечественного ускорителя ИЛУ-3. Вторая глава посвящена вопросам ионного синтеза МН в различных неорганических диэлектрических и полупроводниковых матрицах в зависимости от параметров и условий низкоэнергетической ионной имплантации. В третьей главе описываются исследования по созданию слоев P*Si* с МН имплантацией ионами Ag<sup>+</sup>. Четвертая глава представляет результаты по изучению оптических свойств слоев P*Si* с наночастицами Ag, концентрируясь на особенностях оптического отражения,

эллипсометрии и гигантского комбинационного рассеяния света. В пятой главе приводятся данные по проведению лазерного отжига слоев Ag:PSi и характеру фотопроводимости таких материалов. Шестая глава посвящена исследованию ионного синтеза слоев PGe с МН, синтезированных имплантацией ионами благородных и переходных металлов.

Монография является обобщением работ, выполненных авторами в группе нанооптики и наноплазмоники Казанского физико-технического института им. Е. К. Завойского ФИЦ КазНЦ РАН и в Казанском федеральном университете. Авторы выражают благодарность своим коллегам В. Ф. Валееву, Р. И. Баталову, Р. М. Баязитову, Г. Д. Ивлеву, В. В. Базарову, В. А. Шустову и С. Г. Симакину, оказавшим активную помощь при проведении ионной имплантации, а также микроскопических и оптических исследованиях. Также авторы благодарны многим другим соавторам научных исследований и совместных публикаций, использованных при написании данной монографии.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 17-12-01176.

### ***Список литературы к предисловию***

1. Зимин С.П.: Пористый кремний – материал с новыми свойствами // Соросовский образовательный журнал. 2004. Т. 8. С. 101–107.
2. Ищенко А.А., Фетисов Г.В., Асланов Л.А.: Нанокремний: свойства, получение, применение, методы исследования и контроля. М.: Физматлит 2011.
3. Yablonovich E., Cody G.D.: Intensity enhancement in textured optical sheets for solar cells // IEEE Trans. Electr. Dev. 1982. V. 29. N 2. P. 300–305.
4. Atwater H., Polman A.: Plasmonics for improved photovoltaic devices // Nature Mat. 2010. V. 9. P. 205–213.
5. Kreibig U., Volmer M.: Optical properties of metal clusters. Berlin: Springer 1995.
6. Климов В.В.: Наноплазмоника. М.: Физматлит 2010.
7. Sarychev A.K., Shalaev V.M.: Electrodynamics of metamaterials. London: World Scientific 2007.
8. Карпов С.В., Слабко В.В.: Оптические и фотофизические свойства фрактально-структурированных золей металлов. Новосибирск: Изд. СО РАН 2003.
9. Derkacs D., Chen W.V., Matheu P.M., Lim S.H., Yu P.K.L., Yu E.T.: Nanoparticle-induced light scattering for improved performance of solar cells // Appl. Phys. Lett. 2008. V. 93. P. 91107-1–91107-3.
10. Giannini V., Zhang Y., Forcales M., Gomez-Rivas J.: Long-range surface plasmon polaritons in ultra-thin films of silicon // Opt. Express. 2010. V. 16. N 24. P. 19674-1–19674-12.
11. Pillai S., Catchpole K.R., Trupke T., Green M.A.: Surface plasmon enhanced silicon solar cells // J. Appl. Phys. 2007. V. 101. P. 93105-1–93105-8.
12. Rockstuhl C., Fahr S., Lederer F.: Absorption enhancement in solar cells by localized plasmon polaritons // J. Appl. Phys. 2008. V. 104. P. 123102-1–123102-7.
13. Knight M.W., Sobhani H., Nordlander P., Halas N.J.: Photodetection with active optical antennas // Science. 2011. V. 332. P. 702–704.
14. Sardana S.K., Chava V.S.N., Komarala V.K.: Morphology and optical properties of sputter deposited silver nanoparticles on plain, textured and antireflection layer coated textured silicon // Appl. Surf. Sci. 2015. V. 247. P. 651–656.
15. Dai H., Li M., Li Y., Yu H., Bai F., Ren X.: Effective light trapping enhancement by plasmonic Ag nanoparticles on silicon pyramid surface // Opt. Express. 2012. V. 20. P. A502-1–A502-2.
16. Tanyeli I., Nasser H., Es F., Bek A., Turan R.: Effect of surface type on structural and optical properties of Ag nanoparticles formed by dewetting // Opt. Express. 2013. V. 21. P. A798-1–A798-10.
17. Townsend P.D., Chandler P.J., Zhang L.: Optical effects of ion implantation. Cambridge: Univ. Press 1994.
18. Nastasi M., Mayer J.W., Hirvonen J.K.: Ion-solid interactions: Fundamentals and applications. Cambridge: Univ. Press 1996.



19. Степанов А.Л.: Фотонные среды с наночастицами, синтезированными ионной имплантацией. Saarbrücken: Lambert Acad. Publ. 2014.
20. Rohatgi A., Meier D.L., McPherson B., Ok Y.-W., Upadhyas A.D., Lai J.-H., Zimbardi F.: High-throughput ion-implantation for low-cost high-efficiency silicon solar cell // *Energy Procedia*. 2012. V. 15. P. 10–19.
21. Lee C.-M., Chang S.-P., Chang S.-J., Wu C.-I.: Fabrication of high-efficiency silicon solar cells by ion implant process // *Int. J. Electrochem. Sci.* 2013. V. 8. P. 7634–7645.
22. Rojas E.G., Hensen J., Carstensen J., Foll H., Brendel R.: Porous germanium layers by electrochemical etching for layer transfer processes of high-efficiency multi-junction solar cells // *ECS Transactions*. 2011. V. 33. P. 95–102.
23. Степанов А.Л., Нуждин В.И., Валеев В.Ф., Осин Ю.Н.: Способ изготовления пористого кремния. Патент РФ № 2547515, 2015.
24. Степанов А.Л., Нуждин В.И., Валеев В.Ф., Осин Ю.Н.: Способ изготовления дифракционной периодической микроструктуры на основе пористого кремния. Патент РФ № 2593912, 2016.

# ГЛАВА 1. ПОДГОТОВКА ОБРАЗЦОВ И ТЕХНИКА ИОННОЙ ИМПЛАНТАЦИИ

## 1.1. Подготовка образцов

Основным способом формирования фотонных композиционных слоев, рассматриваемых в настоящей монографии, является метод ионной имплантации с примерами оригинальных экспериментов по формированию МН на модернизированном промышленном ионно-лучевом ускорителе ИЛУ-3, позволяющем получать ионный пучок требуемого химического элемента.

Для сравнительных экспериментов по синтезу МН в классических полупроводниках Si и Ge, в качестве дополнительных матриц были использованы следующие оптически-прозрачные диэлектрические материалы: кварцевое стекло ( $\text{SiO}_2$ ) и натриево-кальциевое силикатное стекло (НКСС) с однородным содержанием химических компонентов (70%  $\text{SiO}_2$ , 20%  $\text{Na}_2\text{O}$ , 10%  $\text{CaO}$ ). Все использованные в примерах по экспериментам подложки из перечисленных материалов были получены промышленными способами.

Выбранные подложки имплантировались на ускорителе ИЛУ-3 ионами различных благородных металлов (к ним относим Cu):  $\text{Cu}^+$  и  $\text{Ag}^+$ . Выбор

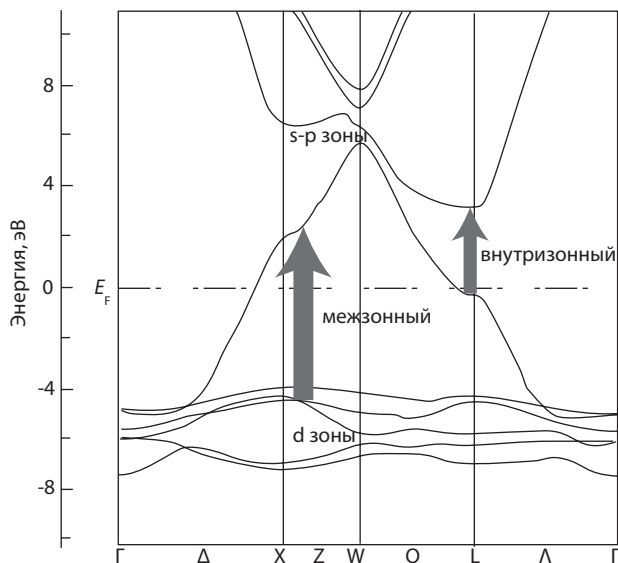
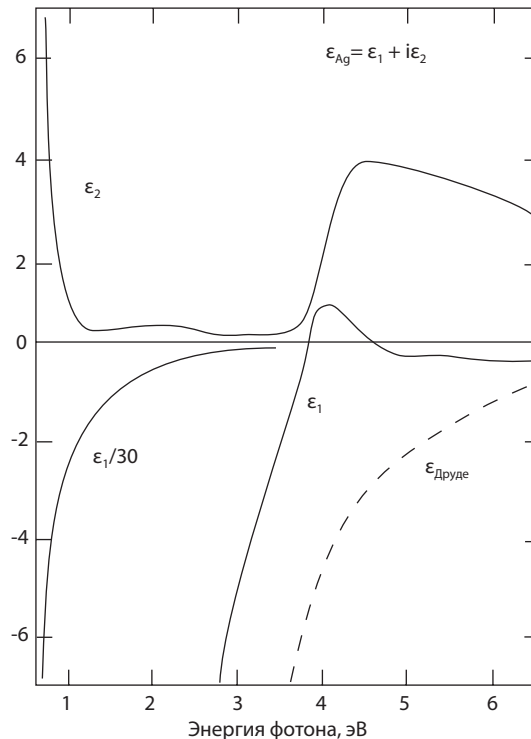


Рис. 1.1. Фрагмент зонной схемы Ag, полученный при теоретических расчетах. Стрелками обозначены основные межзонные и внутризонные оптические возбуждения.

химического типа иона связан с необходимостью синтеза МН, проявляющих плазменные свойства под воздействием электромагнитной волны света. Особенность данных металлов связана со спецификой их энергетического спектра, для которого характерна широкая зона проводимости, образованная за счет расщепления  $s$ - и  $p$ -электронных состояний атомов металлов, чуть ниже которых расположены практически плоские  $d$ -зоны. При этом энергия  $d$ -электронов почти не зависит от волнового вектора. Характеристикой  $d$ -зоны является также высокая плотность электронных состояний. Вершина  $d$ -зоны находится ниже уровня Ферми на 2.1 эВ в Cu, 2.4 эВ в Ag и 3.98 эВ в Au [1]. В качестве иллюстрации, на рис. 1.1 представлен фрагмент зонной структуры Ag, на котором стрелками обозначены основные типы оптических электронных переходов [2, 3]. Благородные металлы являются одновалентными и поэтому имеют очень высокую плотность электронных состояний вблизи уровня Ферми, благодаря чему они характеризуются высокой концентрацией электронов проводимости в общем ряду металлов. Таким образом, оптические свойства в видимой и ближней ультрафиолетовой области спектра благородных металлов определяются наличием высокой концентрации электронов проводимости и существенным вкладом межзонных переходов из  $d$ -зоны в зону проводимости [4]. На рис. 1.2 приведены экспериментально измеренные



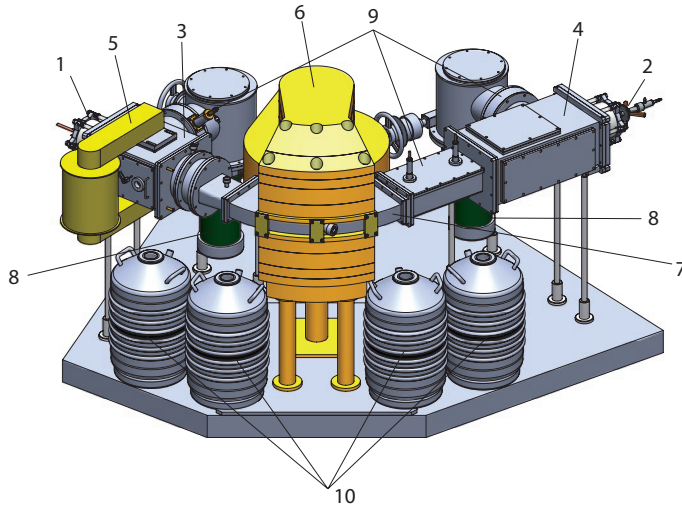
**Рис. 1.2.** Экспериментальные  $\epsilon_{Ag} = \epsilon_1 + i\epsilon_2$  [5] и расчетные  $\epsilon_{Друле}(\omega)$  [6] спектральные зависимости диэлектрической функции Ag.

диэлектрические функции серебра  $\epsilon_{Ag} = \epsilon_1 + i\epsilon_2$  [5], где  $\epsilon_1$  и  $\epsilon_2$  являются ее реальными и мнимыми частями, соответственно. Здесь зависимость  $\epsilon_1(\omega)$  определяется вкладом от возбуждения электронов в зоне проводимости и межзонными электронными переходами. На том же рисунке штриховой линией изображена расчетная зависимость  $\epsilon_{Друде}$ , полученная в рамках модели свободных электронов по теории Друде, т.е. без учета межзонных переходов [6]. Наличие в благородных металлах высокой концентрации электронов проводимости в условиях ограниченного объема МН является основной физической причиной резонансного усиления локальных электромагнитных полей, проявляющейся, например, в ППП-поглощении или в нелинейных эффектах в частицах на частотах оптического спектрального диапазона. В практическом плане следует также отметить, что благородные металлы отличаются своей высокой химической стойкостью к окислению.

## 1.2. Техника ионной имплантации

### 1.2.1. Общее описание ионного ускорителя ИЛУ-3

Имплантация подложек оксидных материалов и полупроводников в рассматриваемых примерах осуществлялась на ионном ускорителе ИЛУ-3, предназначенном для получения в условиях высокого вакуума моноизотопных пучков ионов различных элементов с энергией до 100 кэВ при токе в несколько микроампер. По своим физико-техническим параметрам данный ускоритель принадлежит к промежуточному типу электрофизических установок – между измерительными масс-спектрометрами и высокопроизводительными электромагнитными изотопными сепараторами. По принципу действия ИЛУ-3 аналогичен масс-спектрометру секторного типа с симметричным расположением источника и коллектора ионов относительно магнитного анализатора. Ускорение ионов в ИЛУ-3 производится в два приема: до 50 кэВ обеспечивается ионно-оптической системой источника; дополнительную (до 50 кэВ) энергию однозарядные ионы могут получить в области приемника (так называемая система послеускорения). С целью увеличения ионной пропускной способности, на ИЛУ-3 осуществляется вертикальная фокусировка пучка в область средней части электромагнитного анализатора. Внешний вид ИЛУ-3 приведен на рис. 1.3 [7]. Генерация ионов осуществляется в плазме дугового разряда источника ионов. Рабочее вещество в виде химического соединения загружается в тигель. Тигель помещается внутрь бицилиндрической печи омического нагрева источника. Своей горловиной, через которую выпаривается рабочее вещество, тигель соединен с входным отверстием газоразрядной камеры источника. Эмитированные электроны в газоразрядной камере поддерживают дуговой разряд в парах рабочего вещества. Контролируемая термопарой температура тигля может регулироваться в пределах от комнатной до 900 °С. Газоразрядная камера расположена между полюсами вспомогательного электромагнитного вакуумной камеры источника (рис. 1.3). Плазменный газоразрядный шнур



**Рис. 1.3.** Внешний вид ионного ускорителя ИЛУ-3: 1 – источник; 2 – приемник; 3 – камера источника; 4 – камера приемника; 5 – вспомогательный электромагнит камеры источника; 6 – магнит сепаратора; 7 – дрейфовая вакуумная камера; 8 – диффузионные насосы; 9 – азотные вакуумные ловушки; 10 – сосуды Дьюара для системы охлаждения.

с ионами рабочего вещества расположен вертикально вдоль магнитной силовой линии и имеет форму дуги. Через выходную эмиссионную щель газоразрядной камеры ионы вытягиваются из плазмы дугового разряда с помощью “квазипирсовой” ионно-оптической системы источника. При этом ионы ускоряются разностью потенциалов до требуемой энергии (до 50 кэВ) и поступают в дрейфовую камеру секторного типа с углом поворота  $60^\circ$ , расположенную в зазоре магнита сепаратора (анализатора), имеющего такую же конфигурацию, соединенную с камерой приемника.

В зазоре электромагнитного сепаратора, между его полюсами, создается однородное магнитное поле с возможностью регулировки от 0 до 5500 Э, ионы движутся по круговым траекториям, радиус которых зависит от энергии, массы иона и магнитного поля. Обмотка электромагнита охлаждается проточной водой. Разделенные по массе ионы попадают в камеру приемника и фокусируются на заземленном приемном устройстве.

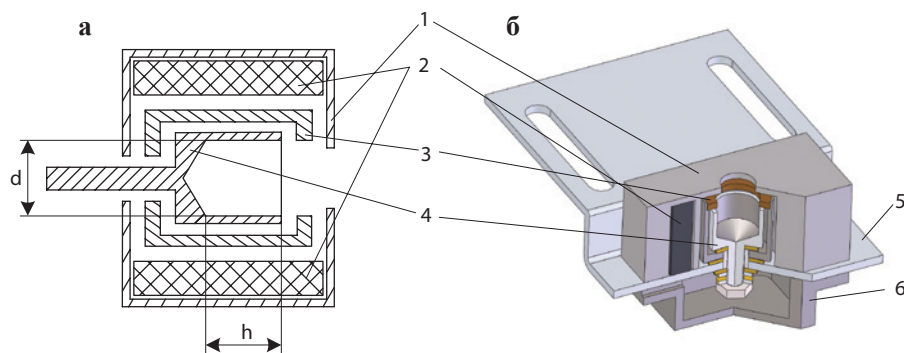
### 1.2.2. Система контроля ионного тока в ускорителе ИЛУ-3

Для обеспечения технологической воспроизводимости процессов обработки материалов пучками заряженных частиц на ионных ускорителях требуется тщательный контроль основных параметров пучка. Одним из наиболее важных параметров при проведении имплантации является плотность тока в ионном луче ( $J$ ). При контроле во время имплантации  $J$  следует принимать во внимание, что измерение тока зарядов, стекающих с проводящей пластины

определенной площади – коллектора ионов, на который перпендикулярно направлен поток, может приводить к неверным результатам. Ошибки измерения  $J$  вызывает вторичная эмиссия электронов с поверхности коллектора при его бомбардировке пучком ионов и вклад паразитных заряженных частиц. Такими частицами могут быть ускоренные ионы элементов, близкие по массе к имплантируемым, а также фрагменты распыления внутренних конструкций ускорителя.

Для преодоления вышеуказанных проблем при регистрации  $J$  для ускорителя ИЛУ-3 была разработана специальная конструкция малогабаритного устройства – датчик [8]. Схематичный разрез и конструкция разработанного датчика для регистрации  $J$  на ускорителя ИЛУ-3 приведены на рис. 1.4. Входной диафрагмой для потока заряженных частиц является отверстие  $\varnothing 8$  мм, выполненное в верхней крышке корпуса датчика (рис. 1.4, 1). Коллектор выполнен в виде “цилиндра Фарадея” [8], представляющего собой стакан с внутренним конусным дном с углом при вершине  $\sim 120^\circ$ . Благодаря такой геометрии, вылетевшие со дна коллектора под действием ионной бомбардировки заряженные ионы и вторичные электроны после ряда соударений со стенками стакана нейтрализуются и не участвуют в измерении  $J$ . Дополнительно, коллектор находится в магнитном поле, создаваемом постоянными магнитами (рис. 1.4, 2), с напряженностью  $\sim 100$  Э. Данное поле (магнитный барьер) эффективно изменяет траектории электронов и низкоэнергетических ионов, затрудняя их выход из коллектора. Все детали, находящиеся в магнитном поле, выполнены из немагнитных материалов.

Кроме того, в датчике также применяется электростатический барьер для ограничения движения паразитных заряженных частиц. Для этих целей в конструкции датчика использован электрически изолированный относительно корпуса (рис. 1.4, 1) и коллектора (рис. 1.4, 4) металлический стакан (рис. 1.4, 3).



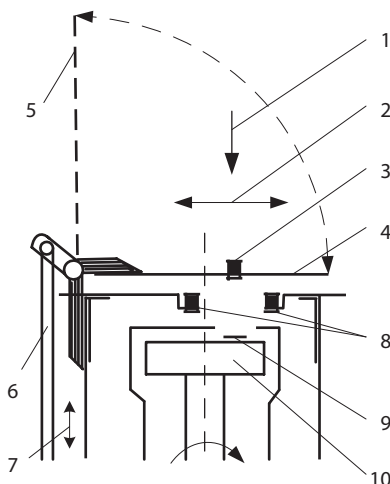
**Рис. 1.4.** а Схематичный разрез датчика для регистрации заряженных ионов. б Конструкция устройства для регистрации заряженных ионов: 1 – корпус с входной диафрагмой заданной площади; 2 – постоянные магниты; 3 – стакан с дополнительной диафрагмой; 4 – коллектор, выполненный в виде цилиндра Фарадея; 5 – крепежная пластина датчика; 6 – задняя защитная крышка коллектора.

Датчик работает следующим образом. Из общего потока заряженных частиц, поступающих из источника ионов, входной диафрагмой вырезается часть пучка с поперечным сечением  $0.5 \text{ см}^2$ . Магнитное поле в области коллектора (рис. 1.4, 4) практически не препятствует попаданию бомбардирующих ионов на коллектор. В то же время низкоэнергетические заряженные частицы (ионы и электроны), выбитые из края диафрагмы корпуса (рис. 1.4, 1), заметно отклоняются от прямолинейного движения, что препятствует их попаданию на коллектор (рис. 1.4, 4).

Вторичные электроны, выбитые из коллектора под действием ионной бомбардировки, в магнитном поле также отклоняются от прямолинейного движения и нейтрализуются на стенках коллектора, как уже было сказано ранее. Часть более высокоэнергетических электронов (ток утечки), прошедших магнитный барьер, захватывается дополнительной диафрагмой, закрепленной на стакане (рис. 1.4, 3), и таким образом они создают на ней потенциал электростатического барьера без дополнительных источников питания. Так как величина потенциала на стакане (рис. 1.4, 3) определяется токами утечки, то он является саморегулирующимся.

На рис. 1.5 показано схематическое изображение приемника ионов модернизированной установки ИЛУ-3. Новая система контроля  $J$  включает в себя несколько таких датчиков. Данная система дает возможность визуализации на экране осциллографа и контроля значение  $J$  непосредственно в процессе ионной имплантации.

В системе контроля  $J$  пучков заряженных частиц используется разработанный датчик (рис. 1.4) в качестве настроечного (рис. 1.5, 3). Под

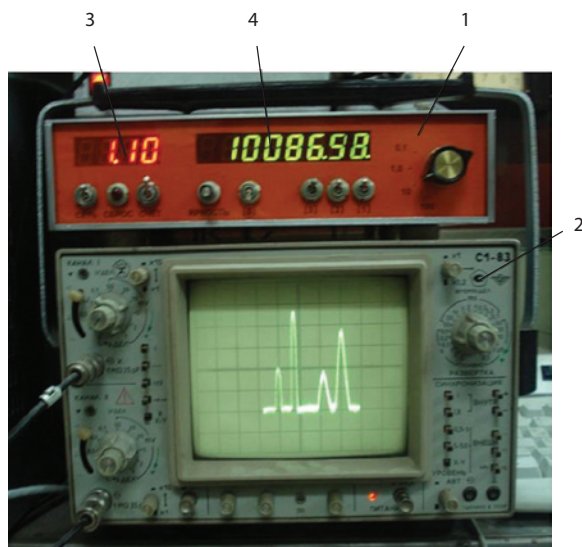


**Рис. 1.5.** Схематическое изображение приемника ионов установки ИЛУ-3: 1 – поток ионов; 2 – направление сканирования ионного пучка; 3 – настроечный датчик для регистрации заряженных частиц; 4 – заслонка в положении “закрыто”; 5 – заслонка в положении “открыто”; 6 – рычаг для открывания заслонки; 7 – направление перемещения рычага; 8 – основные датчики регистрации заряженных частиц; 9 – образец; 10 – столик объектодержателя (охлаждаемый проточной водой).

заслонкой, служащей для перекрытия ионного пучка, установлено два аналогичных измерительных датчика (рис. 1.5, 8). Крепление измерительных датчиков (см. рис. 1.4, 5) на приемнике ионов позволяет перемещать их по горизонтали, точно устанавливать и фиксировать по обеим сторонам от образца (рис. 1.5, 9).

Коллекторы настроечного и двух измерительных датчиков электрически связаны между собой и подсоединены к выводу эталонного заземленного резистора. Заряды, собранные на коллекторах, стекают на землю через эталонный резистор, создавая на нем падение напряжения, которое измеряется и подается на приборы визуального контроля параметров (микроамперметр, интегратор и осциллограф). Электрическая схема установки ИЛУ-3 предусматривает возможность горизонтального сканирования пучка ионов на ширину до 10 см с частотой 8–80 Гц при его высоте  $\sim 10$  см. Горизонтальная развертка осциллографа синхронизирована с перемещением ионного пучка (рис. 1.6), что позволяет наблюдать изменение  $J$  на коллекторах за период сканирования.

Настройка на необходимый тип ионов производится с включенной горизонтальной разверткой пучка по настроечному датчику. До начала имплантации входные диафрагмы основных датчиков (рис. 1.5, 8) закрыты заслонкой (рис. 1.5, 4), и на их коллекторы ионы не попадают. При изменении тока электромагнита-анализатора на экране осциллографа можно наблюдать весь спектр пучков ионов различной массы. По осциллограмме можно оценить интенсивность паразитных пучков близких по массе элементов, количество изотопов и их процентное соотношение. Настройка электромагнита-анализатора позволяет выбрать пучок конкретного иона.



**Рис. 1.6.** Приборы контроля тока ионных пучков: 1 – интегратор, 2 – осциллограф, 3 – индикатор  $J$ , 4 – индикатор счетчика дозы облучения.



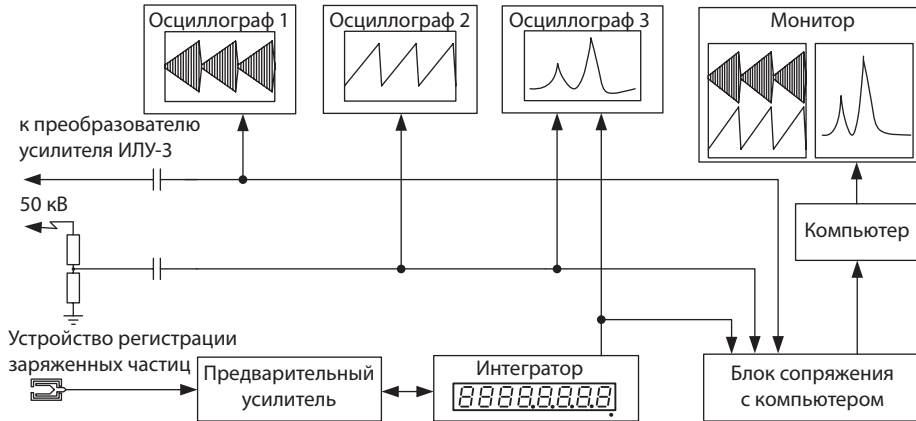


Рис. 1.7. Блок-схема измерительного комплекса.

Измерение дозы имплантации начинается в момент открытия заслонки (рис. 1.5, 5). При повороте заслонки на  $90^\circ$  открываются входные диафрагмы основных датчиков (рис. 1.5, 8), а настроечный репер (рис. 1.5, 3) автоматически отключается (на его коллектор ионы не попадают). Пучок ионов (рис. 1.5, 1), сканируя по образцу (рис. 1.5, 9), поочередно попадает на основные датчики (рис. 1.5, 8), что отображается на экране осциллографа.

Контроль изменения  $J$  в процессе имплантации осуществляется с помощью измерительного комплекса (рис. 1.6). Блок-схема измерительного комплекса приведена на рис. 1.7. Электрический сигнал, пропорциональный  $J$ , снимается с одного или двух датчиков (рис. 1.5, 3 или 8) (на блок-схеме условно показан только один датчик-устройство регистрации заряженных частиц) и подается на вход предварительного усилителя. Коэффициент передачи сигнала предварительного усилителя задается дистанционно разработанным интегратором (рис. 1.7). В состав интегратора входят: нормирующий усилитель, цифровой вольтметр, преобразователь “напряжение–частота” и суммирующий счетчик импульсов с устройством индикации. Вход Y осциллографа 3 подключен к выходу нормирующего усилителя интегратора. Переменная (пилообразная) составляющая ускоряющего напряжения, например, 50 кВ в установке ИЛУ-3, обеспечивающая горизонтальную развертку-сканирование ионного пучка, подается на вход X осциллографа 3. Таким образом, на экране осциллографа 3 осуществляется визуализация спектрального распределения ионов по массе. Осциллографы 1 и 2 используются для настройки и контроля формы пилообразного напряжения развертки ионного пучка.

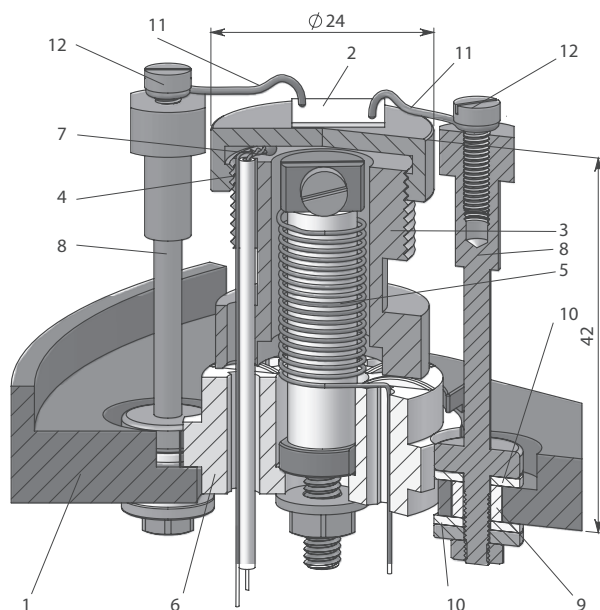
Принципиальные оригинальные схемы интегратора и предварительного усилителя были разработаны и изготовлены с учетом требования повышенной защиты от электрических помех. Для этого в их конструкциях были использованы специализированные интегральные микросхемы. Металлические корпуса приборов содержат несколько электронных экранированных блоков. Подробное описание электрических схем рассмотрено в работе [8].

### 1.2.3. Устройство высокотемпературного контроля образца в приемнике ионов

Контроль и управление температурой образца в процессе облучения позволяет существенно расширить возможности метода ионной имплантации. При высокотемпературной имплантации может подавляться накопление дефектов, замедляются процессы аморфизации, может обеспечиваться электрическая активация внедренной примеси и т.д. При определенных условиях облучение при высокой температуре оказывается единственным способом получения необходимой химической фазы в заданной матрице. Для проведения ионной имплантации при повышенных температурах необходимо использовать специальные высокотемпературные приемники ионов. Например, ускоритель Varian 350D оборудован как штатным приемником, работающим до 600 °С, так и дополнительным, обеспечивающим достижение температуры 1000 °С. Также и для ускорителя ИЛУ-3 был разработан и изготовлен специализированный приемник, позволяющий проводить ионную имплантацию в образцы, поддерживаемые при температуре от комнатной до 700 °С.

Высокотемпературный приемник состоит из блока нагревателей, переключателя термопар, переключателя питания, реле регулятора температуры и блока питания.

Блок нагревателя состоит из четырех печей с устройствами для крепления образцов (рис. 1.8), установленных на общем держателе. Питание к



**Рис. 1.8.** Устройство для закрепления и нагрева образцов (штриховка нанесена на плоскости разреза). 1 – держатель; 2 – образец; 3 – корпус; 4 – столик; 5 – нагревательный элемент; 6 – керамическое основание; 7 – спай термопары; 8 – стойка; 9 – керамическая трубка; 10 – набор шайб из слюды; 11 – вольфрамовая игла; 12 – прижимной винт.

блоку нагревателей подается через галетный переключатель питания. При вращении блока происходит смена печи с закрепленным на ней образцом в окне, открытом для пучка ионов, и автоматическое подключение питания к соответствующей печи. Такая конструкция приемника позволяет в процессе одного цикла получения высокого вакуума провести поочередно имплантацию четырех образцов.

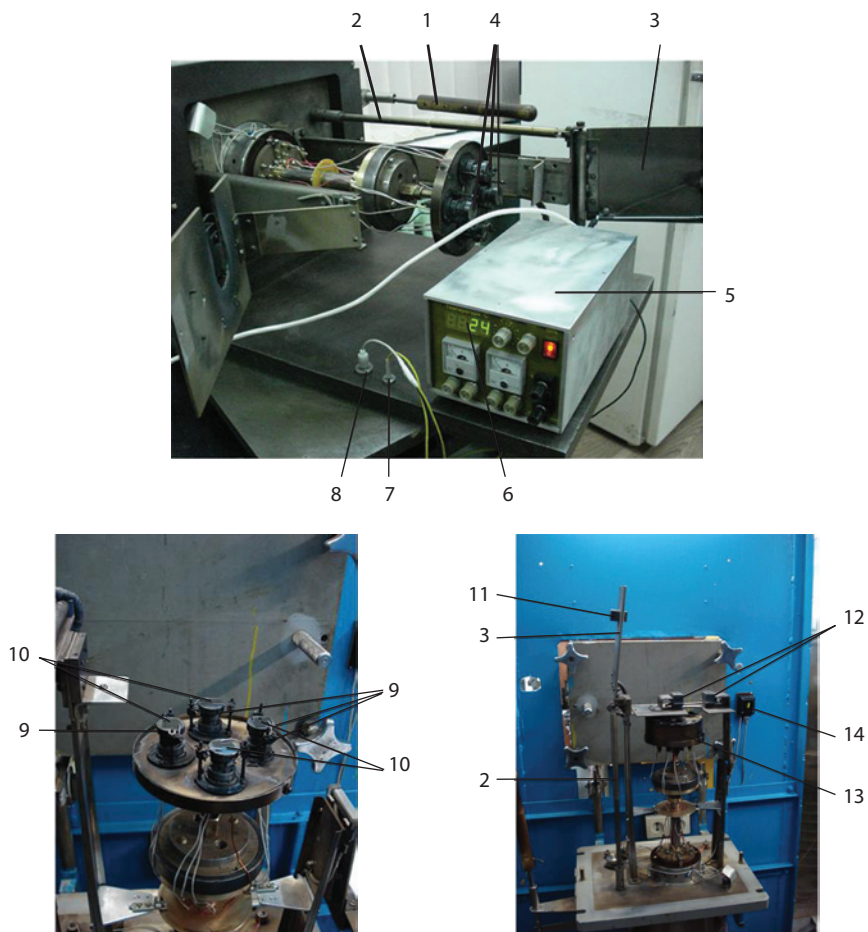
Печь состоит из корпуса (рис. 1.8, 3) и столика (рис. 1.8, 4), между которыми закреплен спай термопары (рис. 1.8, 7). Корпус печи и столик выполнены из нержавеющей стали. В нагревателе столика используются вольфрамовые нити накала. Мощность блока питания 100 Вт, максимальный ток 10 А.

Вследствие технических сложностей определения точной температуры облучаемой поверхности образца, например, бесконтактным пирометрическим методом, на практике в экспериментах, связанных с высокотемпературной ионной имплантацией, традиционно указывается температура столика, на котором закреплена мишень. Для измерения температуры в рассматриваемом устройстве (рис. 1.8) применяется контактный метод определения и контроля температуры столика при использовании хромель-алюмелевой термопары. Спаи измерительных головок термопары закреплены на каждом из четырех держателей образцов, а свободные концы подсоединены к галетному переключателю. Переключение термопар и печей осуществляется со сменой позиции образцов вручную с внешней стороны фланца приемника ионов.

Стабилизация температуры столика с образцом осуществляется с помощью оригинального устройства для измерения и стабилизации температуры. Необходимым условием стабильной работы регулятора температуры является отсутствие существенных электрических шумов в цепи термопары. Наиболее сильные помехи могут быть связаны с импульсами тока, возникающими в цепи питания нити накала. Поэтому цепи изолированы друг от друга: корпус (рис. 1.8, 3) печи закреплен на керамическом основании (рис. 1.8, 6) и ток питания не проходит по корпусу печи. Керамическое основание выполняет также и теплоизолирующие функции, препятствуя вследствие малой теплопроводности оттоку тепла к держателю (рис. 1.8, 1).

Для обеспечения воспроизводимости результатов высокотемпературной ионной имплантации необходимо добиться, в первую очередь, обеспечения заданного температурного режима в каждом эксперименте. Одним из параметров, существенно влияющих на температуру образца, является качество его теплового контакта со столиком, которое определяется, во-первых, силой прижима образца к держателю, а во-вторых, шероховатостью поверхностей держателя и обратной стороны образца. Для обеспечения надежности контактов применяется специальное прижимное устройство, состоящее из стальной стойки (рис. 1.8, 8) и вольфрамовой иглы (рис. 1.8, 11) с прижимным винтом (рис. 1.8, 12). Раздельная установка корпуса печи и стойки снижает нагрев последней в процессе высокотемпературной имплантации.

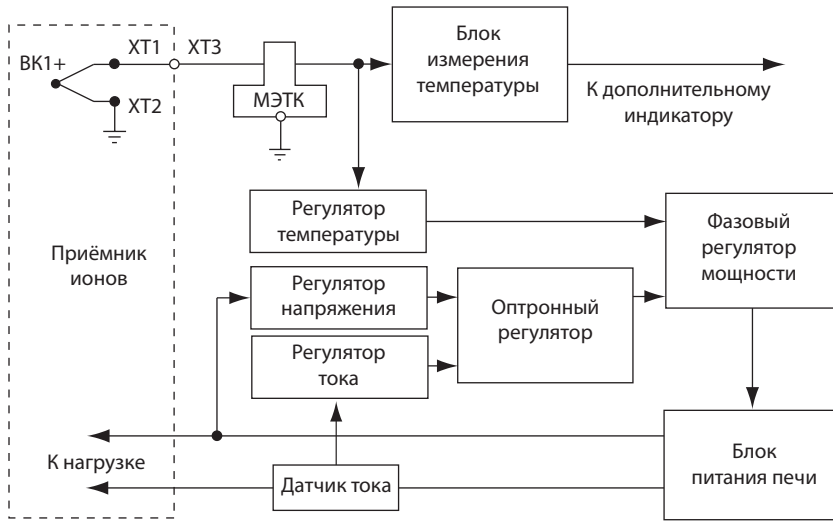
Для уменьшения потерь тепла вследствие теплового излучения образца при высоких температурах его нагрева, а также снижения мощности блока питания, столик устройства снабжен тепловой рубашкой, собранной из трех слоев металлической фольги. Применение такой теплоизоляции позволяет



**Рис. 1.9.** Внешний вид высокотемпературного приемника с блоком питания: 1 – ручка открывания заслонки, 2 – рычаг для открывания заслонки, 3 – заслонка, 4 – столики, 5 – блок терморегулятора, 6 – цифровой индикатор температуры, 7 – электрический магнитный контакт, 8 – (МЭТК) магнитный электротермоконттакт со встроенным преобразователем, 9 – печи, 10 – образцы, 11 – настроечный датчик для регистрации заряженных частиц, 12 – основные датчики регистрации заряженных частиц, 13 – тепловая рубашка, 14 – индикатор позиции образцов (печей).

обеспечивать и поддерживать температуру на высокотемпературном приемнике до  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  при подводимой мощности  $\sim 100\text{ Вт}$ .

При проведении имплантации с повышенными значениями  $J$  время облучения сокращается до нескольких десятков минут. При этом для обеспечения воспроизводимости результатов экспериментов необходимо, чтобы время достижения заданной температуры было меньше длительности имплантации. Поэтому важной характеристикой высокотемпературного блока является скорость установления заданной температуры. При подводимой мощности  $100\text{ Вт}$  время установления температуры  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  составляет  $\sim 15\text{ мин}$ . Внешний вид высокотемпературного приемника с блоком питания приведен на рис. 1.9.



**Рис. 1.10.** Блок схема устройства для измерения и стабилизации температуры. МЭТК – магнитный электротермоконтакт со встроенным преобразователем; VK1 – термопара; XT1, XT2 – холодные спаи термопары, находящиеся в приемнике ионов; XT3 – электрический контакт, находящийся на фланце приемника.

Для измерения температур в широком диапазоне (включая высокие – более 1000 °С) на практике используют термопарные датчики. При этом возникает необходимость учета температуры холодного спаи термопары. Однако в высокотемпературном приемнике ионов, как правило, холодные концы термопар находятся в вакуумной камере в тепловом контакте с трубопроводом системы охлаждения столика объектодержателя, температура которого существенно отличается от температуры корпуса регулятора. По этой причине в разработанном оригинальном устройстве преобразователь сигнала термопары выполнен в виде выносного модуля, имеющего тепловой контакт с трубопроводом системы охлаждения. На рис. 1.10 представлена блок-схема такого устройства (терморегулятора) для измерения и стабилизации температуры.

Особенностью разработанного устройства является использование в нем магнитного электротермоконтакта со встроенным преобразователем [9] и оригинального фазового регулятора мощности, позволяющего регулировать значения среднего тока или напряжения нагревателя печи. Терморегулятор обеспечивает мягкую быстродействующую стабилизацию температуры и рассчитан на работу с нагревателями, имеющими небольшую тепловую инерцию.

Для калибровки блока измерения температуры была изготовлена специальная термопара, состоящая из двух термопар с одним общим горячим спаем. Первая термопара подсоединяется согласно схеме к устройству, а выводы второй термопары через вакуумный разъем во фланце высокотемпературного приемника подключаются к милливольтметру. Реальная температура определяется по показаниям милливольтметра с помощью

переводной таблицы термопары хромель-алюмель с учетом температуры холодного спая. Калибровка проводится в рабочем режиме высокотемпературного приемника в вакуумной камере ускорителя ИЛУ-3. Показания температуры регулируются по двум контрольным точкам: при комнатной температуре и при максимальной температуре стабилизации печи. При указанных в схеме номиналах точность подстройки составляет  $\pm 3^\circ$ . По завершении калибровки сдвоенная термопара заменяется обычной. При разработке устройства высокотемпературного контроля образца в приемнике ионов были получены патенты [10, 11].

### *Список литературы к главе 1*

1. Носков М.М.: Оптические и магнетооптические свойства металлов. Свердловск: УНЦ АН СССР 1983.
2. Haglund Jr R.F.: Quantum-dot composites for nonlinear optical applications // Handbook of optical properties. Vol. II. Optics of small particles, interfaces and surfaces / eds. R. E. Hummel, P. Wissmann. London: CRC Press 1997. P. 192–231.
3. Eckardt H., Fritsche L., Noffke J.: Self-consistent relativistic band structure of the noble metals // J. Phys. F: Met. Phys. 1984. V. 14. P. 97–112.
4. Kreibig U., Volmer M.: Optical properties of metal clusters. Berlin: Springer 1995.
5. Johnson P.B., Christy R.W.: Optical constants of the noble metal // Phys. Rev. B. 1972. V. 6. P. 4370–4379.
6. Ehrenreich H., Philipp H.R.: Optical properties of Ag and Cu // Phys. Rev. 1962. V. 128. P. 1622–1629.
7. Stepanov A.L., Nuzhdin V.I., Valeev V.F., Vorobev V.V., Kavetsky T.S., Osin Y.N.: Synthesis of porous silicon by ion implantation // Rev. Adv. Mater. Sci. 2015. V. 40. P. 155–164.
8. Нуждин В.И., Валеев В.Ф., Коновалов Д.А., Петухов В.Б.: Система контроля ионного тока в ускорителе ИЛУ-3 // ПТЭ. 2011. Т. 5. С. 136–139.
9. Нуждин В.И., Валеев В.Ф., Степанов А.Л.: Устройство для создания термического контакта (варианты). Патент РФ № 128002, 2013.
10. Нуждин В.И.: Устройство для создания электрического контакта (варианты). Патент РФ 2253172, 2005.
11. Нуждин В.И., Нуждин Е.В.: Фазовый регулятор мощности. Патент РФ 2298217, 2007.

---

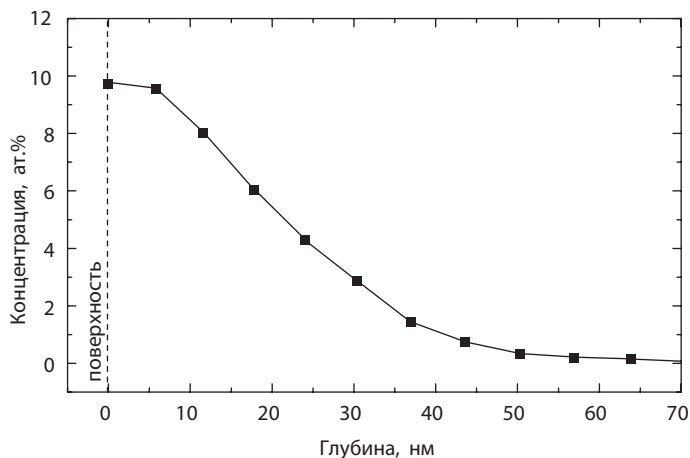
## ГЛАВА 2. СИНТЕЗ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ МЕТОДОМ ИОННОЙ ИМПЛАНТАЦИИ – ОБЩИЕ ПРИНЦИПЫ

### 2.1. Распределение по глубине имплантированных атомов при облучении оксидных материалов

В данном параграфе рассматриваются на примере массово-используемых на практике диэлектрических оптически прозрачных материалов ( $\text{SiO}_2$ , НКСС и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) особенности распределения в них имплантируемых ионов благородных металлов ( $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cu}^+$  и  $\text{Au}^+$ ). Ионная имплантация как способ синтеза МН в приповерхностном объеме многокомпонентных материалов (стекла, полимеры и кристаллы) в настоящее время приобретает большое практическое значение. С целью минимизации размеров оптоэлектронных устройств особый интерес представляет имплантация при низких энергиях (10–100 кэВ), в частности, ионами благородных металлов. Одной из важных и весьма трудоемкой в экспериментальном отношении задачей при использовании метода ионной имплантации является определение геометрических параметров концентрационных профилей распределения примесей по глубине облучаемого материала. На их основе можно определить характерную область доз имплантации, где можно ожидать формирования МН в имплантируемом слое, толщину модифицированного слоя и предельную концентрацию введенной примеси, которую можно достичь при выбранных режимах ионной имплантации. В связи с важностью всех этих данных, задача решается путем теоретического моделирования процессов торможения ускоренных ионов в веществе. Однако, имеющиеся в настоящее время в открытой литературе таблицы расчетных параметров профилей распределения, составленные в основном для однокомпонентных материалов, а также компьютерные программы типа TRIM (Transport of Ions in Matter) или, включающую ее в себя SRIM (Stopping and Range of Ions in Matter) [1], не достаточно полны для случаев низких и средних энергий и высоких доз имплантации ( $>10^{15}$  ион/см<sup>2</sup>), поскольку они не учитывают процессы распыления и изменения элементного состава имплантируемого слоя, которые происходят в процессе облучения [2]. Эти расчетные профили, полученные статистическим методом Монте-Карло, заметно отличаются от реальных профилей ионов, имплантированных при низких и средних энергиях в различные материалы.

Одной из целей настоящей монографии является рассмотрение ионной имплантации классических полупроводников Si и Ge, а также ионного синтеза в них МН. Однако в литературе не содержится достаточной информации для этих полупроводников, связанной с имплантацией их ионами металлов.





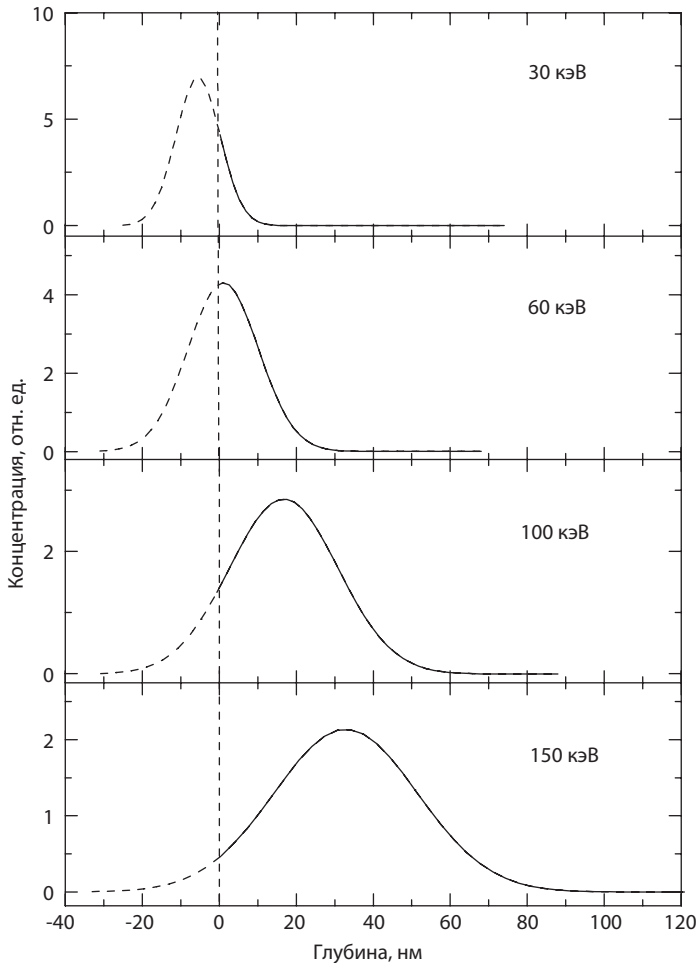
**Рис. 2.1.** Профиль распределения по глубине имплантированных ионов  $\text{Ag}^+$  в НКСС, полученный из измерений методом ОРР. Имплантация проводилась с энергией 60 кэВ и ионной дозой  $7 \cdot 10^{16}$  ион/см.

Поэтому в качестве отправной точки рассмотрим сравнительные расчеты профилей и эксперименты по имплантации оксидных материалов ионами благородных металлов. Как пример, на рис. 2.1 приведен экспериментальный профиль распределения по глубине ионов  $\text{Ag}^+$ , имплантированных с энергией 60 кэВ в приповерхностной области НКСС, полученный из измерений методом обратного резерфордского рассеяния (ОРР) [3]. Распределение имплантированных ионов по глубине образца определялось во время облучения ионами  $\text{He}^+$  с энергией 1.89 МэВ на электростатическом ускорителе Ван де Грааф при угле обратного рассеяния  $150^\circ$ . Разрешение по энергии составило  $\sim 21$  кэВ, а  $J_{\text{He}^+}$  не превышала 10 нА. Экспериментальные спектры были конвертированы в профили распределения внедренных ионов по глубине образца с использованием компьютерной программы Data Furnace.

На рис. 2.1 видно, что положение максимума концентрации имплантированной примеси находится непосредственно вблизи поверхности образца. Асимметричная форма экспериментального профиля распределения атомов  $\text{Ag}$  не соответствует смоделированному симметричному гауссовому профилю по программе TRIM для данного типа иона, матрицы и условий ионной имплантации, поскольку расчеты не учитывают изменение элементного состава имплантируемого слоя и эффект ионного распыления. Особенно существенными эти эффекты становятся в области высоких доз имплантации.

С тем, чтобы учесть эффект поверхностного распыления в расчетах в простейшем приближении, ранее на практике предлагалось моделировать профиль распределения примесей по глубине с использованием стандартных расчетов по TRIM-алгоритму, из которых затем искусственно вырезается приповерхностная область, которая определялась толщиной распыленного при имплантации слоя материала. Пример такого подхода представлен на рис. 2.2, где показаны расчетные профили распределения ионов  $\text{Ag}$ , имплантированных с энергией 30, 60, 100 и 150 кэВ в матрицу НКСС. Приведенные





**Рис. 2.2.** Расчетные профили распределения по глубине имплантированных ионов  $\text{Ag}^+$  в  $\text{SiO}_2$  для различных энергий по TRIM-алгоритму и при статическом учете эффекта распыления. Толщины распыленного приповерхностного слоя соответствуют ионной дозе  $4 \cdot 10^{16}$  ион/см<sup>2</sup>. Вертикальная штриховая линия отражает положение поверхности после распыления, а левая часть концентрационного профиля указывает на распыленную долю ионов  $\text{Ag}^+$ .

данные качественно показывают, что с уменьшением энергии имплантации фактор распыления становится определяющим в конечном распределении внедренных ионов по глубине образца, которое перестает соответствовать симметричному гауссовому профилю. Однако при таком подходе в расчетах не учитывается изменение элементного состава приповерхностного слоя облучаемой матрицы за счет внедряемых ионов металла и, как следствие, изменение глубины проникновения имплантируемых ионов на различных этапах имплантации оказывается не принятым во внимание.

Данная проблема может быть решена путем моделирования профилей распределения с использованием компьютерной программы DYNA (Dynamic

Numerical Analysis) [4–8], основанной на моделировании эффектов парных столкновений имплантируемых ионов с атомами подложки, что позволяет учитывать динамическое изменение элементного состава приповерхностного слоя облучаемой матрицы, а также поверхностное распыление. Для описания упругого рассеяния ускоренного иона на атомах мишени в этой программе используются результаты теоретической работы [5]. Ранее программа DYNA показала хорошее согласование между расчетными и экспериментальными профилями распределения примеси для простых случаев ионной имплантации при высоких энергиях ( $>200$  кэВ) и малых дозах ( $<10^{15}$  ион/см<sup>2</sup>) относительно легких ионов в моноатомные металлические и полупроводниковые подложки [4, 5].

В данном параграфе приводятся результаты по моделированию профилей распределения тяжелых ионов благородных металлов  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Ag}^+$  и  $\text{Au}^+$  для различных энергий имплантации (30, 60 и 100 кэВ) в аморфных многоатомных диэлектриках:  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и НКСС. Для описания динамического изменения элементного состава приповерхностного слоя облучаемого материала при каскадных парных столкновениях и перемешивании атомов требуется изначально определить объемы атомов, участвующих в рассматриваемых событиях [6]. Эти величины были рассчитаны из данных по плотностям соответствующих твердотельных материалов или, например, для кислорода – по межатомным расстояниям в рассматриваемых диэлектриках. Необходимые для расчета по программе DYNA коэффициенты распыления диэлектрических подложек при нормальном падении имплантируемых ионов в зависимости от их энергии были оценены при помощи программы SRIM-2000 [1] с учетом значений поверхностной энергии и энергии связей между атомами в аморфных структурах  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и НКСС. При этом были использованы значения плотности

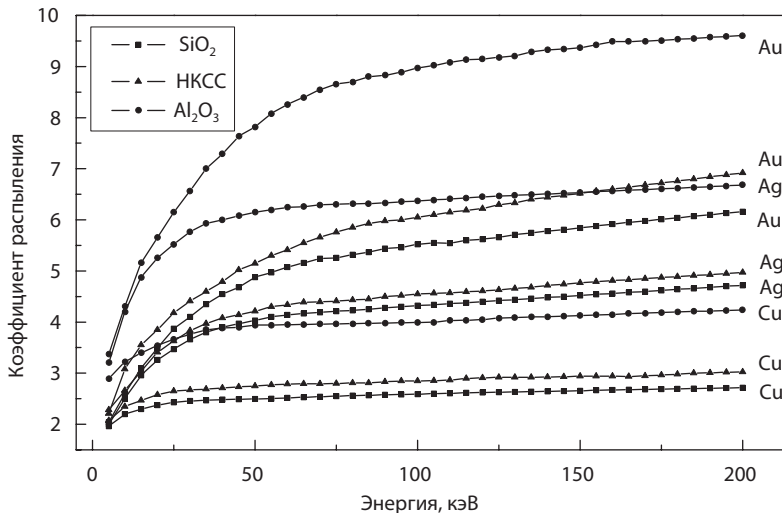


Рис. 2.3. Расчетные зависимости коэффициентов распыления диэлектриков  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и НКСС как функция энергии при имплантации ионами  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Ag}^+$  и  $\text{Au}^+$ .

облучаемых матриц 2.25, 4.0 и 2.47 г/см<sup>3</sup> соответственно. Результаты расчетов коэффициентов распыления приведены на рис. 2.3 [7, 8].

При моделировании профилей распределения примеси по глубине с использованием программы DYNA приповерхностная область облучаемого образца рассматривается как состоящая из набора тонких (в конкретном случае ~2 нм) плоскопараллельных слоев, содержащих определенное число атомов элементов определенного типа. Общая толщина многослойной структуры выбирается такой, чтобы она превышала максимальную глубину пробега имплантированного иона в материале при соответствующей энергии ионной имплантации. В ходе расчетов профилей распределения на каждом этапе после внедрения определенного количества ускоренных ионов концентрационное содержание атомов в каждом отдельном слое переопределяется, и для последующих шагов ионной имплантации мишень имеет уже новый атомный состав. Изменение концентрации элементов в отдельном слое рассчитывалось для 25 каскадных столкновений каждого внедряемого иона с атомами подложки. Единичный шаг в дозовой зависимости, после которого пересчитывался элементный состав мишени, составлял  $5 \cdot 10^{14}$  ион/см<sup>2</sup> для всех рассчитанных комбинаций ион/мишень.

Результаты моделирования профилей распределения по глубине ионов Cu<sup>+</sup>, Ag<sup>+</sup> и Au<sup>+</sup> при имплантации для различных значений энергии и ион-

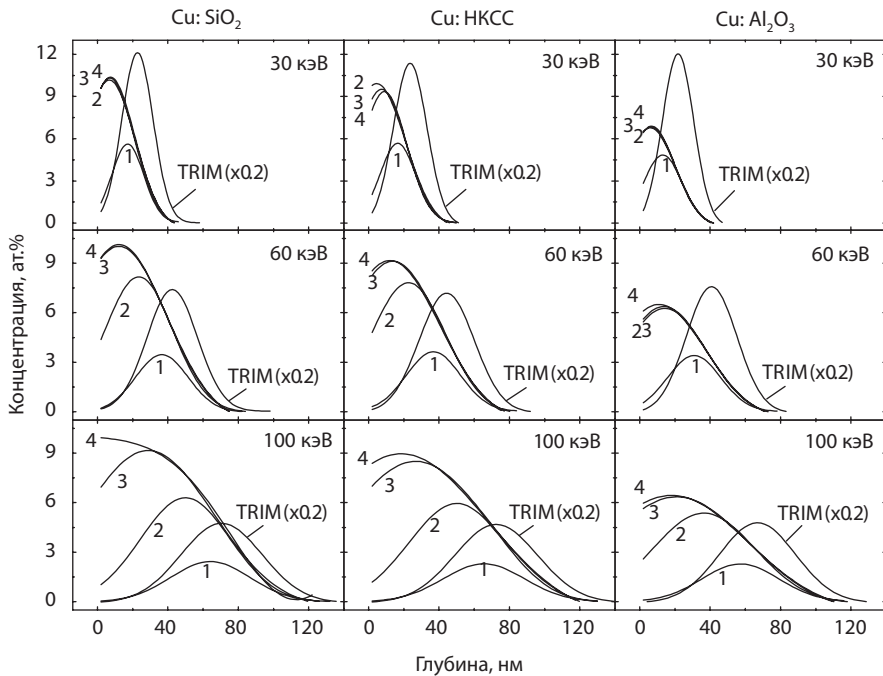
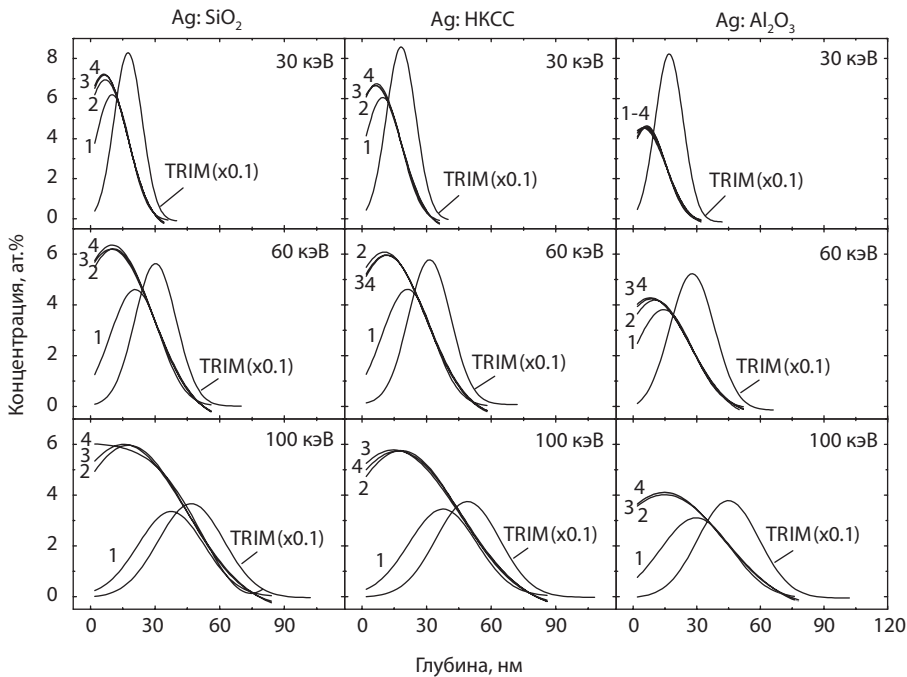


Рис. 2.4. Расчетные профили распределения по глубине имплантированных ионов Cu<sup>+</sup> в диэлектриках SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и HKCC для различных энергий и ионных доз: (1)  $0.1 \cdot 10^{16}$ ; (2)  $0.3 \cdot 10^{16}$ ; (3)  $0.6 \cdot 10^{16}$  и (4)  $1 \cdot 10^{16}$  ион/см<sup>2</sup>.

ных доз в диэлектрические матрицы ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и НКСС) представлены на рис. 2.4–2.6 соответственно. На этих же рисунках для сравнения приведены полученные по программе TRIM профили распределения (помечены как “TRIM”) [1]. Профили распределения по глубине (кривые 1–4) рассчитаны с использованием программы DYNA для имплантации при дозах 0,1, 0,3, 0,6 и  $1 \cdot 10^{16}$  ион/см<sup>2</sup>, соответственно. Как видно из приведенных данных, с увеличением дозы ионной имплантации форма DYNA-профилей становится все более асимметричной, а положение максимума смещается ближе к облучаемой поверхности образца в согласии с экспериментом (рис. 2.1), но в отличие от TRIM-распределения.

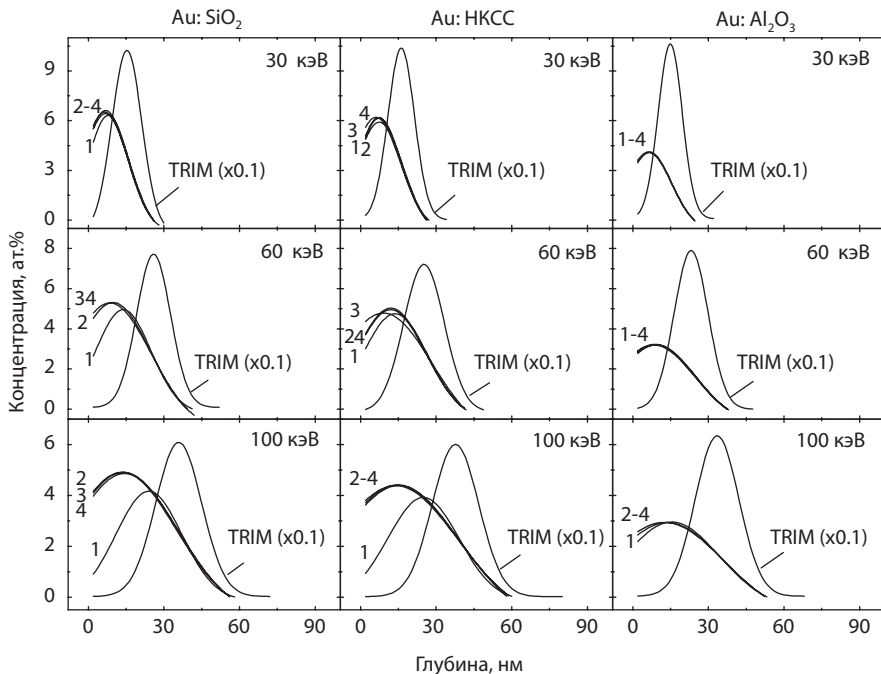
Из рис. 2.4–2.6, особенно для случаев ионной имплантации при более высоких энергиях (60–100 кэВ), прослеживается динамическое изменение концентрационных профилей по времени, т.е. в зависимости от дозы ионной имплантации (кривые 1–4). В начальный момент ионной имплантации, т.е. при малых дозах, которые не приведены на этих рисунках, DYNA-распределение имплантированных ионов совпадает с TRIM-профилем. При более продолжительном облучении имплантация приводит к заметному распылению из приповерхностного слоя образца как атомов мишени, так и некоторой доли имплантированных атомов. Известно [9], что при высокодозовой имплантации возникают конкурирующие процессы, определяющие



**Рис. 2.5.** Расчетные профили распределения по глубине имплантированных ионов  $\text{Ag}^+$  в диэлектриках  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и НКСС для различных энергий и ионных доз:  $0,1 \cdot 10^{16}$  (1);  $0,3 \cdot 10^{16}$  (2);  $0,6 \cdot 10^{16}$  (3) и  $1 \cdot 10^{16}$  (4) ион/см<sup>2</sup>.

профиль распределения примеси. С одной стороны, это поверхностное распыление, а с другой – эффекты, связанные с перераспределением и изменением атомного состава матрицы и изменением ее плотности, которые существенно влияют на величину проекционного пробега и характер межатомных столкновений имплантируемых ионов и атомов имплантируемого слоя. Эти эффекты особенно существенны при имплантации тяжелыми по массе ионами в матрицы, состоящие из более легких ионов, что соответствует рассматриваемому случаю. Результатом является смещение максимума концентрационного распределения примеси по глубине от положения TRIM-профиля в сторону облучаемой поверхности. Таким образом, с ростом ионной дозы формы DYNA-распределений становятся асимметричными, а положение концентрационного максимума смещается к облучаемой поверхности образца, что принципиально и отличается от TRIM-распределений.

В результате формы профилей распределения и смещение их максимума при увеличении ионной дозы (рис. 2.4–2.6) обусловлены обоими эффектами (изменение элементного состава поверхности и ее распыление) одновременно. При этом сложно выделить доминирующий селективный вклад от каждого из рассмотренных процессов. С другой стороны, в принципе, возможно представить ситуацию, когда для некоторых “равновесных” условий имплантации доля распыленных имплантируемых атомов из поверхностной области будет



**Рис. 2.6.** Расчетные профили распределения по глубине имплантированных ионов  $\text{Au}^+$  в диэлектриках  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и НКСС для различных энергий и ионных доз: (1)  $0.1 \cdot 10^{16}$ ; (2)  $0.3 \cdot 10^{16}$ ; (3)  $0.6 \cdot 10^{16}$  и (4)  $1 \cdot 10^{16}$  ион/см<sup>2</sup>.

компенсироваться вновь поступающими ионами, в результате чего профиль стабилизируется и далее не меняется, несмотря на последующее увеличение дозы. В таком случае конкурентные процессы определяются скоростью поступления имплантируемых ионов и величиной коэффициента распыления.

Интересная особенность, вытекающая из представленных на рис. 2.4–2.6 данных, заключается также в том, что, несмотря на заметные различия в величинах плотностей для  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , глубина залегания профилей распределения имплантированных ионов в них оказывается практически одинаковой. При этом имеется различие в абсолютной величине атомной концентрации для этих профилей. Однако их качественное подобие наглядно иллюстрирует то, что конкурирующие процессы и различие значений параметров (коэффициенты распыления, атомные массы и т.д.), от которых они зависят, могут приводить к неожиданным профилям распределения примесей и, в частности, к подобию профилей для совершенно различных материалов и типов ионов.

Для всех проведенных расчетов при помощи программы DYNA использовалась ионная доза, не превышающая величину  $10^{16}$  ион/см<sup>2</sup>, поскольку при более высоких дозах в рассматриваемом интервале энергий ионной имплантации накапливаемая концентрация примесных ионов в приповерхностной области образца превышает предел растворимости атомов металла в них [9]. Увеличение ионной дозы ведет к зарождению и росту МН, т.е. изменяется фазовый состав облучаемого материала, что влияет на глубину проникновения имплантированных ионов. В этом случае подход, основанный на парных столкновениях атомов в аморфной однородной среде (смеси атомов), реализуемый в DYNA, становится неприменимым (не поддерживаемым компьютерным кодом программы) для материала, содержащего достаточно большие неоднородности, такие как МН. Несмотря на это, на основе результатов расчетов, приведенных на рис. 2.4–2.6, качественно может быть предсказано распределение МН, формируемых при высокодозовой ( $10^{16}$  ион/см<sup>2</sup>) ионной имплантации, по размерам в глубину облучаемого материала.

Поскольку увеличение абсолютной концентрации имплантированных ионов металла по глубине облучаемого образца зависит от длительности ионной имплантации, то зарождение и рост МН на разных глубинах в объеме образца также будут варьироваться по времени. Поэтому очевидно, что размеры синтезированных МН, залегающих на различной глубине, оказываются условно “пропорциональными” концентрации примеси на этой же глубине, определяемой профилем распределения внедряемых ионов. Следовательно, из полученных асимметричных профилей распределения имплантированных атомов металла (рис. 2.4–2.6) следует, что более крупные МН (и/или более высокие значения фактора заполнения металлом) окажутся вблизи облучаемой поверхности образца, тогда как малые частицы будут находиться в глубине образца. Как будет обсуждаться далее, такие выводы подтверждаются наблюдениями поперечных срезов образцов на просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) [10, 11], а также исследованиями оптического отражения композиционных материалов [3].

Очевидно, что модельные примеры, рассмотренные выше, являются некоторым упрощением по сравнению с реальными условиями имплантации.

В частности, помимо ограничений применимости расчетов по программе DYNA для случая имплантации при высоких дозах вследствие образования МН, при котором облучаемая матрица перестает быть однородной по составу, имеются дополнительные процессы, оказывающие заметное влияние на перераспределение примеси по глубине. К ним можно отнести эффекты радиационно-стимулированной и термической диффузии в имплантированных материалах, сегрегацию примеси, влияние кристалличности реальных диэлектриков и т.д. Тем не менее, использование программы DYNA позволяет смоделировать более близкие к экспериментальным профили распределения имплантируемой примеси, чем это достигается с помощью стандартной TRIM-программы. Более того, поскольку в отличие от TRIM-расчета результатом моделирования по программе DYNA являются профили распределения примеси по глубине образца, представленные в абсолютной концентрации, то, используя расчетные зависимости (рис. 2.4–2.6), можно количественно оценить толщину имплантированного слоя, максимальную концентрацию примеси и, соответственно, максимальный фактор заполнения металлом и др., которые могут быть достигнуты при выбранных условиях ионной имплантации.

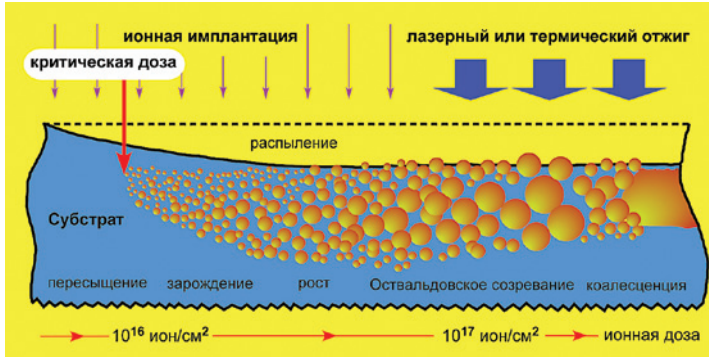
## 2.2. Общие закономерности ионного синтеза металлических наночастиц

В данном параграфе рассматриваются общие закономерности образования МН при низкоэнергетической ионной имплантации, в основном на примере оригинальных результатов. История создания композиционных материалов на основе диэлектриков и полупроводников с ионно-синтезированными МН начинается с первых публикаций научной группы Лионского университета (Франция) в 1973 году, в которых была продемонстрирована возможность формирования частиц различных металлов, таких как Ag, Na, K и др., в ионных кристаллах LiF и MgO [12, 13]. В дальнейшем для решения ряда прикладных задач методом ионной имплантации были синтезированы МН в различных материалах, таких как полимеры, стекла, искусственные кристаллы и природные минералы.

Метод ионной имплантации является одним из эффективных технологических способов введения одиночной примеси в приповерхностную область материала на глубину до нескольких микрон [9]. Степень модификации материала обуславливается его индивидуальными особенностями, а также совокупностью параметров имплантации, таких как тип внедряемого иона, его энергия, плотность тока в ионном пучке, температура мишени и др. Одним из доминирующих параметров ионной имплантации является ионная доза  $D$ , определяющая количество вводимой примеси. В зависимости от величины  $D$ , по степени модификации облучаемых диэлектриков и полупроводников ионную имплантацию можно условно подразделить на две области: низкодозовую и высокодозовую (рис. 2.7).

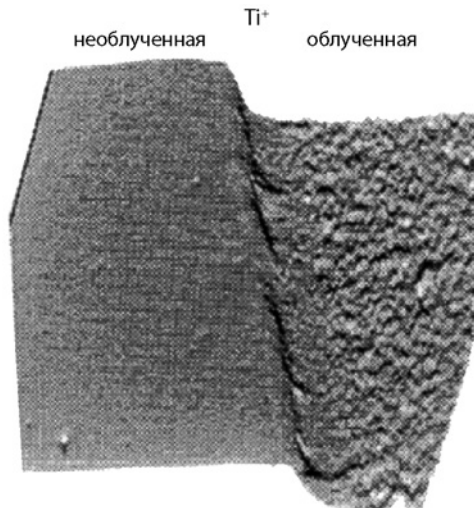
В случае низкодозовой ионной имплантации ( $D \lesssim 5 \cdot 10^{14}$  ион/см<sup>2</sup>) внедренные ионы после торможения и потери энергии оказываются диспергированными в объеме матрицы и хорошо изолированными друг от





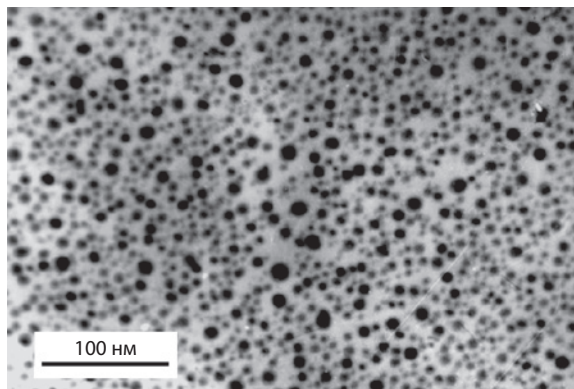
**Рис. 2.7.** Схема основных физических стадий (слева направо) формирования наночастиц из имплантируемой примеси в облучаемой матрице (в поперечном сечении) в зависимости от ионной дозы. Рассматривается случай эффективного распыления поверхности при ее облучении.

друга. Передача энергии от примесных ионов матрице происходит за счет возбуждения электронных оболочек (ионизация) и непосредственно ядерных столкновений, что приводит к появлению радиационных дефектов, которые, в свою очередь, могут стимулировать обратимые и необратимые изменения структуры материала. На практике [9] зарегистрированы различные типы структурных нарушений облучаемых материалов, такие как протяженные и точечные дефекты, аморфизация и локальная кристаллизация, формирование новой фазы из атомов, составляющих структуру материала или внедренных ионов и т.д. Кроме того, ионная имплантация может сопровождаться эффективным распылением атомов поверхности облучаемого материала. Пример,



**Рис. 2.8.** Микрофотография, полученная на зондовом микроскопе, иллюстрирующая распыление поверхности  $\text{Al}_2\text{O}_3$  при имплантации ионами  $\text{Ti}^+$ . Распыленная область образца показана в сравнении с необлученной частью, прикрытой при имплантации маской.





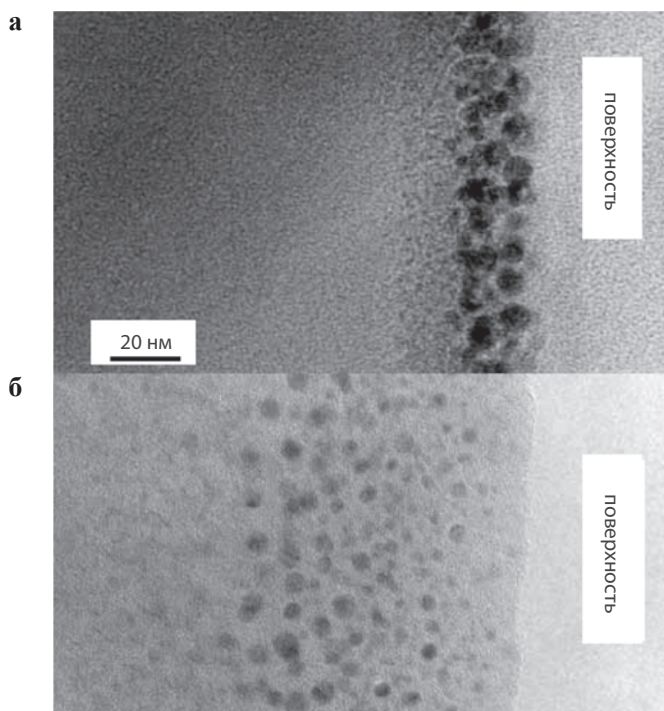
**Рис. 2.9.** СЭМ-изображение в плоскости поверхности образца наночастиц Cu, синтезированных в полиметилметакрилате при имплантации ионами  $\text{Cu}^+$  дозой  $5 \cdot 10^{16}$  ион/см<sup>2</sup> и с энергией 40 кэВ.

приведенный на рис. 2.8, наглядно демонстрирует распыление поверхности  $\text{Al}_2\text{O}_3$  при имплантации ионами  $\text{Ti}^+$ , регистрируемое при помощи зондового микроскопа [14]. Распыление наблюдалось и при внедрении ионов Cu в матрицу шпинели  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  и  $\text{SiO}_2$  [15]. Результаты моделирования профилей распределения имплантируемой примеси, внедряемой при низких энергиях в диэлектрические матрицы (параграф 2.1, глава 2), также указывают на эффективное распыление поверхности при облучении. В ряде случаев процесс распухания имплантируемого материала может конкурировать с его распылением, как это происходит при облучении шпинели и стекол при экстремально высоких  $J$  ( $>30$  мкА/см<sup>2</sup>) [15].

Стадию высокодозовой ионной имплантации также можно разделить на характерные интервалы доз (или времена облучения) (рис. 2.7). Так, в интервале  $10^{15} \leq D \leq 10^{16}$  ион/см<sup>2</sup> концентрация имплантируемой примеси начинает превышать растворимость атомов металла в облучаемой матрице, что приводит к зарождению и росту МН, например, сферических наночастиц Cu в матрице полиметилметакрилате (рис. 2.9).

Граничное значение критической дозы, начиная с которой зарождаются и формируются МН, существенно зависит от типа облучаемой матрицы и имплантируемой примеси. Например, для случая имплантации ионов Ag в кристалл  $\text{LiNbO}_3$  при энергии 25 кэВ данная величина была определена равной  $D \sim 5.0 \cdot 10^{15}$  ион/см<sup>2</sup> [16], а при облучении эпоксидной смолы теми же ионами с энергией 30 кэВ составила  $D \sim 10^{16}$  ион/см<sup>2</sup> [17].

Главной отличительной особенностью низкоэнергетической ионной имплантации от высокоэнергетической является различная глубина проникновения имплантированных ионов в облучаемую матрицу. Данное обстоятельство определяет функцию распределения ионно-синтезированных МН по глубине образца. На рис. 2.10 в сравнении представлены микрофотографии поперечных срезов стекла  $\text{SiO}_2$ , демонстрирующие распределения наночастиц Cu, синтезированных при различных энергиях 30 и 160 кэВ [18]. Как видно из микрофотографий, в случае имплантации при низких энергиях, как и



**Рис. 2.10.** ПЭМ-изображение поперечного среза  $\text{SiO}_2$ , имплантированного ионами кобальта дозой  $10^{17}$  ион/ $\text{см}^2$  и с различными энергиями: 30 (а) и 160 (б) кэВ.

было предсказано в параграфе 2.1, более крупные частицы располагаются непосредственно вблизи поверхности, а мелкие простираются вглубь образца. Однако, при высокоэнергетической имплантации МН распределены в намного более глубоком от поверхности и толстом слое образца, и при этом более крупные МН залегают глубже мелких.

Последующая стадия высокодозовой ионной имплантации, определяемая величиной  $D \sim 10^{17}$  ион/ $\text{см}^2$ , может вести к коалесценции ранее зарожденных МН и образованию в приповерхностной области облученного материала либо пространственных агрегатов МН, либо тонкой квазисплошной пленки. Например (рис. 2.11), при облучении эпоксидной смолы ионами  $\text{Co}^+$  с энергией 40 кэВ и дозой  $2.5 \cdot 10^{17}$  ион/ $\text{см}^2$  стимулируется формирование металлических тонкопленочных лабиринтовых структур [19, 20].

К изменению топологии распределения МН в диэлектрике вследствие коалесценции или оствальдовского созревания может приводить термический или лазерный отжиг, часто применяемый на практике после имплантации [9].

Процессы столкновения ускоренных ионов с атомами облучаемой матрицы сопровождаются эффективной потерей электронов атомами мишени, что приводит к деионизации имплантируемых ионов в матрице и образованию атомов металла с нейтральным зарядом. Атомы металлов могут образовывать химические связи с атомами матрицы, в частности с кислородом. Однако по

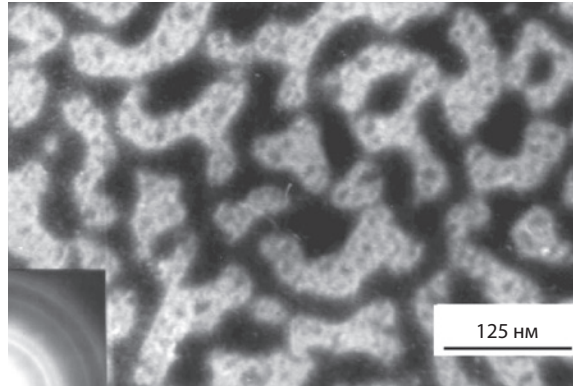


Рис. 2.11. ПЭМ-изображение кобальтовой лабиринтной наноструктуры, полученной при облучении эпоксидной смолы ионами  $\text{Co}^+$  с энергией 40 кэВ и дозой  $2.5 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup>.

величине изменения свободной энергии Гиббса, при химических реакциях между атомами Cu, Ag или Au с кислородом в оксидных материалах наиболее термодинамически выгодным является процесс образования связей металл-металл [21].

На рис. 2.12. и 2.13 приведены примеры изображений АСМ-фрагментов поверхности необлученного стекла  $\text{SiO}_2$  и этого же стекла, имплантированного ионами  $\text{Ag}^+$  с  $E = 30$  кэВ,  $D = 4 \cdot 10^{16}$  ион/см<sup>2</sup>  $\text{SiO}_2$  и с  $J = 10$  мкА/см<sup>2</sup>, свидетельствующие о появлении на облученной поверхности  $\text{Ag}:\text{SiO}_2$  характерных полусферических выпуклостей. Причиной, обуславливающей формирование подобной структуры (рис. 2.13), являются эффекты вспучивания поверхности диэлектрика вблизи наночастиц (рис. 2.7), а также распыления диэлектрика, в результате которого МН частично обнажаются. Оценочные расчеты, соответствующие высокодозовой имплантации ионов  $\text{Cu}^+$  в сапфир, предсказывают, что для применяемых в настоящем исследовании энергий

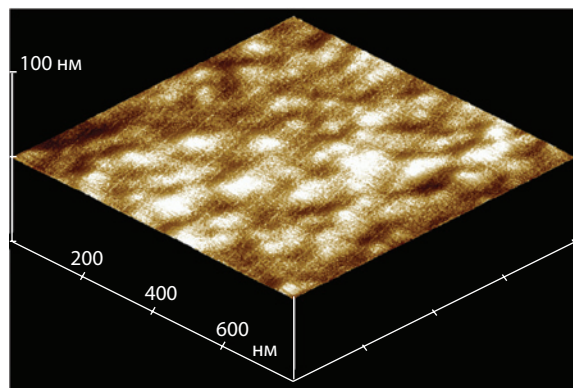
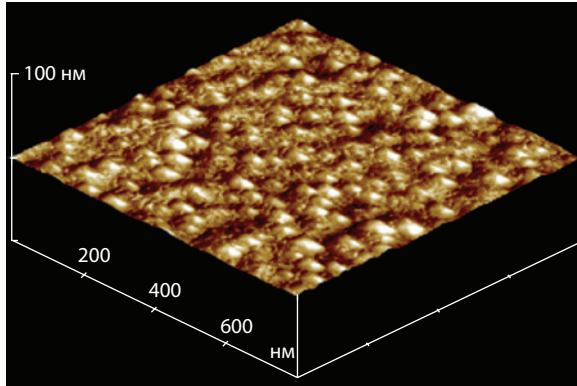


Рис. 2.12. Изображение АСМ-фрагмента поверхности необлученной матрицы  $\text{SiO}_2$ .



**Рис. 2.13.** Изображение АСМ-фрагмента поверхности  $\text{SiO}_2$ , имплантированного ионами  $\text{Ag}^+$  с энергией 30 кэВ, дозой  $4 \cdot 10^{16}$  ион/см<sup>2</sup> и с плотностью тока в ионном пучке 10 мкА/см<sup>2</sup>.

и доз толщина распыляемого слоя  $\text{Al}_2\text{O}_3$  составляет несколько десятков нанометров. Подобные толщины распыляемого слоя поверхности сапфира регистрировались в эксперименте ранее при помощи фотонной туннельной микроскопии (рис. 2.8) [14]. Кроме того, в ряде исследований методом АСМ было установлено, что при низкоэнергетической (<60 кэВ) имплантации ионов  $\text{Au}^+$  в  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [22] и в слюду [23],  $\text{Fe}^+$  в  $\text{SiO}_2$  [24],  $\text{Ag}^+$  в  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{SiO}_2$  [25, 26] на поверхности диэлектриков наблюдаются обнаженные МН. Идентификация металлической фазы на поверхности ряда облучаемых диэлектриков была проведена методом рентгеновской дифракции, проводимой при малых углах скольжения к образцу [25].

## 2.3. Оптическая характеристика ионно-синтезированных наночастиц благородных металлов

### 2.3.1. Оптические плазмонные свойства металлических наночастиц

В оптической области частот свойства металлов могут быть объяснены с помощью плазменной модели или модели свободных электронов (теория Друде-Зоммерфельда) [27]. В этой модели рассматривается газ свободных электронов с концентрацией  $n_0$ , который колеблется относительно положительно заряженной кристаллической решетки. Для щелочных металлов область применения этой модели простирается до ультрафиолетового диапазона, в то время как для благородных металлов межзонные переходы происходят уже в видимой области и несколько ограничивают область применимости простой плазменной модели. В модели свободных электронов неоднородности решеточного потенциала и электронно-электронные взаимодействия не принимаются во внимание, а влияние регулярного решеточного потенциала

на движение электронов в зонной теории сводится к введению эффективной массы электрона  $m^*$  вместо массы свободного электрона (подход квази-свободных электронов). Во внешнем электромагнитном поле  $\mathbf{E}$  уравнение движения электрона имеет вид

$$m^* \ddot{\mathbf{x}} + m^* \gamma \dot{\mathbf{x}} = -e\mathbf{E} \quad (2.1)$$

где  $\gamma = 1/\tau$  – частота столкновения электронов,  $e$  – заряд электрона. Величина  $\tau = 1/\gamma$  называется временем релаксации свободного электронного газа и по порядку величины она равна  $10^{-14}$  с при комнатной температуре. Соответственно, частота столкновения по порядку величины составляет 100 ТГц.

В случае монохроматического внешнего поля  $\mathbf{E}(t) = \mathbf{E}_0 \exp(-i\omega t)$ , решение уравнения (2.1) имеет вид

$$\mathbf{x}(t) = \frac{e}{m^*(\omega^2 + i\omega\gamma)} \mathbf{E}(t) \quad (2.2)$$

Смещение электронов проводимости приводит к возникновению дипольного момента макроскопической поляризации

$$\mathbf{P} = -n_0 e \mathbf{x} = -\frac{n_0 e^2}{m^*(\omega^2 + i\omega\gamma)} \mathbf{E} \quad (2.3)$$

Из уравнения (2.3) следует, что диэлектрическая восприимчивость  $\chi = \mathbf{P}/\varepsilon_0 \mathbf{E}$  металла определяется соотношением

$$\chi = -\frac{n_0 e^2}{m^*(\omega^2 + i\omega\gamma)} \quad (2.4)$$

Соответственно, комплексная диэлектрическая проницаемость  $\varepsilon = 1 + 4\pi\chi$  принимает вид

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega\gamma} \quad (2.5)$$

где  $\omega_p^2 = 4\pi n_0 e^2 / m^*$  определяется плазменной частотой  $\omega_p$  свободного электронного газа. Действительная и мнимая части диэлектрической проницаемости при этом имеют вид

$$\begin{aligned} \varepsilon'(\omega) &= 1 - \frac{\omega_p^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad , \\ \varepsilon''(\omega) &= 1 - \frac{\omega_p^2 \tau^2}{\omega(1 + \omega^2 \tau^2)} \quad . \end{aligned} \quad (2.6)$$

Время электронной релаксации может быть установлено из измерения проводимости  $\sigma$  при низких частотах (постоянный ток) посредством соотношения  $\tau = \sigma m^* / n_0 e^2$ . Параметры Друде при оптических частотах для Ag

по разным литературным источникам составляют:  $\omega_p$  от 8.3 до 9.2 эВ и  $\tau$  от  $8.6 \cdot 10^{-15}$  до  $36 \cdot 10^{-15}$  с.

Можно оценить, как ведет себя диэлектрическая проницаемость при различных частотах. В области высоких частот, т.е. при  $\omega\tau \gg 1$ , затухание относительно мало и диэлектрическая проницаемость оказывается действительной величиной

$$\varepsilon(\omega) \approx 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} . \quad (2.7)$$

Заметим, что для благородных металлов, в отличие от щелочных, из-за существенных межзонных переходов мнимой частью диэлектрической проницаемости пренебрегать нельзя. В случае очень низких частот  $\omega\tau \ll 1$  действительная и мнимая части комплексного показателя преломления оказываются одного порядка величины

$$n \approx \chi \approx \sqrt{\frac{\varepsilon''}{2}} = \sqrt{\frac{\omega_p^2 \tau}{2\omega}} . \quad (2.8)$$

Коэффициент поглощения металлов  $\alpha$  в этой области частот растет с повышением частоты вследствие скин-эффекта:

$$\alpha = \sqrt{\frac{2\omega_p^2 \tau \omega}{e^2}} . \quad (2.9)$$

Теория Друде-Зоммерфельда, в силу простой аналитической зависимости от частоты, может быть плодотворно использована как для аналитических, так и для численных исследований плазменных колебаний в наноструктурах и наночастицах.

Используя электростатическое приближение, можно рассматривать оптический отклик на падающую электромагнитную волну сферической МН с размером  $R$  заметно меньшим длины волны  $R \ll \lambda$ . При этом следует полагать, что положительный заряд в МН, связанный с ионным остовом, остается неподвижным, тогда как отрицательный заряд электронов проводимости колеблется под действием переменного электромагнитного поля (рис. 2, в предисловии). В результате происходит изменяющаяся во времени поляризация сферической частицы.

Используя граничные условия на поверхности сферы, можно рассчитать результирующую поляризацию сферы  $E_i$ , возникающую в поле падающей электромагнитной волны  $E_0$ . Внутреннее поле частицы выражается как

$$E_i = E_0 \frac{\varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} , \quad (2.10)$$

где  $\varepsilon_m$  – диэлектрическая проницаемость окружающей среды. Поляризуемость сферы в условиях статического приближения, определяемая как  $p = \varepsilon_m \varphi E_0$ , может быть выражена

$$\varphi = 4\pi\epsilon_0 R^3 \frac{\epsilon - \epsilon_m}{\epsilon + 2\epsilon_m} . \quad (2.11)$$

В случае металлов  $\epsilon(0) = -\infty$ , тогда классическая статическая электрическая поляризуемость в металлической сфере  $\varphi_{cl}$  будет выглядеть как

$$\varphi_{cl} = 4\pi\epsilon_0 R^3 . \quad (2.12)$$

Такое решение в условиях статического подхода применяется для рассмотрения малых металлических сфер и называется квазистатическим приближением. Данные условия характеризуются синфазным откликом всех проводящих электронов в МН, вследствие их малости, на изменяющееся электромагнитное поле. При этом влияние магнитного поля не проявляется. Значения  $\epsilon_m$  и  $\epsilon$  в выражениях (2.11) и (2.12) могут быть замещены значениями диэлектрических проницаемостей, зависящих от частоты  $\epsilon_m(\omega)$  и  $\epsilon(\omega)$ . Обычно в спектральной области видимого диапазона величина  $\epsilon_m$  берется как действительная часть от диэлектрической проницаемости, что позволяет определить резонансную частоту. Используя выражение для внешнего поля (2.11) и для поляризуемости (2.12), можно выделить резонансные условия как

$$|\epsilon + 2\epsilon_m| = \text{Minimum} , \quad (2.13)$$

$$\text{т.е. } |\epsilon_1(\omega) + 2\epsilon_m|^2 + |\epsilon_2(\omega)|^2 = \text{Minimum} . \quad (2.14)$$

Это означает, что отрицательная величина  $\epsilon_1$  является необходимым условием, которое гарантирует требуемое фазовое соотношение между внешним полем и поляризуемостью МН. Только для специального случая малой величины  $\epsilon_m(\omega)$  ( $\epsilon_2 \ll 1$ ) или малой частотной зависимости  $\partial\epsilon_2/\partial\omega_2$ , резонансная частота может быть установлена из общего соотношения

$$\epsilon_1 = -2\epsilon_m . \quad (2.15)$$

Используя приближенное уравнение (2.7) для металлов, характеризуемых электронным газом свободных электронов, и  $\epsilon_m = 1$ , получаем плазмонный резонанс для сферической МН при частоте

$$\omega_p^{\text{МН}} = \frac{\omega_p}{\sqrt{3}} , \quad (2.16)$$

или, используя выражение (2.13),

$$\omega_p^{\text{МН}} = \sqrt{\frac{Ne^2}{m^* \varphi_{cl}}} , \quad (2.17)$$

где  $N$  – полное число электронов проводимости в МН.



### 2.3.2. Размерные оптические оценки металлических наночастиц по теории Ми

Для моделирования оптических спектров сферических МН, диспергированных в различных средах, и для которых не применяется квазистатическое приближение, т.е. частицы достаточно крупные, может быть использована электромагнитная теория Ми [28, 29], позволяющая вычислить сечение экстинкции  $\sigma_{\text{ext}}$  МН. Данная величина  $\sigma_{\text{ext}}$  может быть сопоставлена с ослаблением интенсивности света  $I$  от начального значения  $I_0$  после прохождения света через прозрачную среду, содержащую МН. Поглощение и рассеяние света частицами в среде определяется сечением поглощения  $\sigma_{\text{abs}}$  и рассеяния  $\sigma_{\text{scat}}$ , при этом  $\sigma_{\text{ext}} = \sigma_{\text{abs}} + \sigma_{\text{scat}}$ . В соответствии с законом Ламберта-Бера:

$$I = I_0(1 - \exp(-N_0\sigma_{\text{ext}}L)) , \quad (2.18)$$

где  $L$  – толщина оптического слоя,  $N_0$  – плотность МН в образце. При этом  $\sigma_{\text{ext}}$  пропорционально коэффициенту поглощения слоя с МН  $\alpha_0$ , поскольку  $\alpha_0 = N_0\sigma_{\text{ext}}$ . Экспериментальные спектральные зависимости оптической плотности ( $OD$ ) определяются как:

$$OD = -\lg(I/I_0) = \alpha_0 \cdot l \lg(e) , \quad (2.19)$$

и, следовательно, для образцов, при слабом электромагнитном взаимодействии между МН,  $OD$  пропорциональна  $\sigma_{\text{ext}}$ . Поэтому моделируемые спектральные зависимости  $\sigma_{\text{ext}}$ , которые рассчитываются по уравнениям теории Ми, можно сопоставлять с экспериментальными спектрами  $OD$ .

В теории Ми значения  $\sigma_{\text{ext}}$  определяются диэлектрическими функциями МН и окружающей ее среды и выражаются в виде бесконечной суммы парциальных электрических и магнитных волн сферической симметрии, создающих поля подобные тем, как если бы частица рассматривалась в виде возбужденного мультиполя. В общем случае выражение для  $\sigma_{\text{ext}}$  имеет вид:

$$\sigma_{\text{ext}} = \frac{2\pi}{|k^2|} \sum_{L=1}^{\infty} (2M+1) \text{Re}(a_M + b_M) , \quad (2.20)$$

где  $k$  – волновое число в частице, а  $M$  – порядок сферического мультипольного возбуждения в частице. Например,  $M = 1$  соответствует диполю,  $M = 2$  квадруполью и т.д. Коэффициенты Ми  $a_M$  и  $b_M$  выражаются через цилиндрические функции Риккати-Бесселя  $\Psi_M$  и  $\eta_M$  с аргументами  $mx$  или  $x$ . При этом  $mx = \varepsilon_{\text{Ag}}/\varepsilon_{\text{m}}$  определяется отношением оптических постоянных МН и окружающей ее матрицы, а  $x$  является размерным параметром  $x = |k|R$ , где  $R$  – радиус частицы. Данные коэффициенты выражаются уравнениями [28]:



$$a_M = \frac{m\Psi_M(mx)\Psi'_M(x) - \Psi'_M(mx)\Psi_M(x)}{m\Psi_M(mx)\eta'_M - \Psi'_M(mx)\eta_M(x)}, \quad (2.21)$$

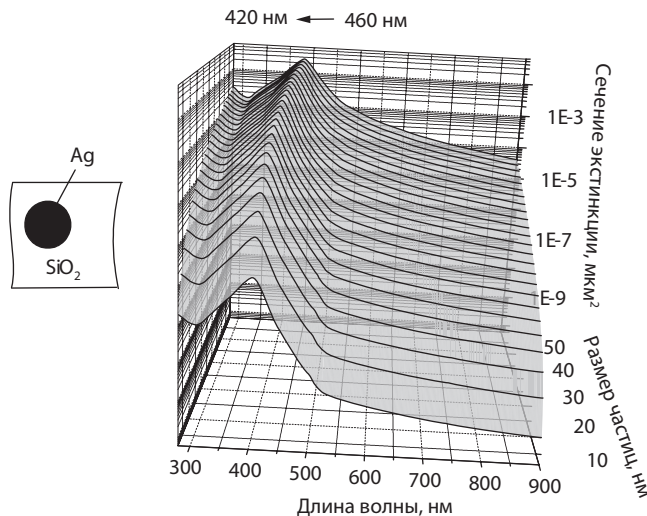
$$b_M = \frac{\Psi_M(mx)\Psi'_M(x) - m\Psi'_M(mx)\Psi_M(x)}{\Psi_M(mx)\eta'_M - m\Psi'_M(mx)\eta_M(x)}. \quad (2.22)$$

В уравнениях (2.21) и (2.22) величины  $M$ ,  $m$  и  $x$  определяют функции Риккати-Бесселя  $\Psi_M$ , а размерный параметр  $x$  зависит от  $R$ , являющегося радиусом ядра оболочки.

В приведенных в данной монографии расчетах используются комплексные значения оптических постоянных Ag ( $\epsilon_{Ag}$ ) в видимой области спектра, полученные путем экспериментальных измерений на образцах с МН [30]. Для МН также были применены оптические константы “объемного” материала [31], которые были затем скорректированы с учетом ограничения длины свободного пробега электрона в МН различного размера с тем, чтобы учесть рассеяние и затухания движения электронов на границе МН/окружающая матрица [32]. На практике для этого используется уравнение, вытекающее из теории Друде [33]:

$$\epsilon_{Ag}(\omega, R) = \epsilon_{\text{bulk}} - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i/\tau)} + \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i/\tau_R)}, \quad (2.23)$$

где  $\tau$  и  $\tau_R$  – время релаксации электронов в объемном и дисперсном (МН) материалах, соответственно, причем последнее может быть определено



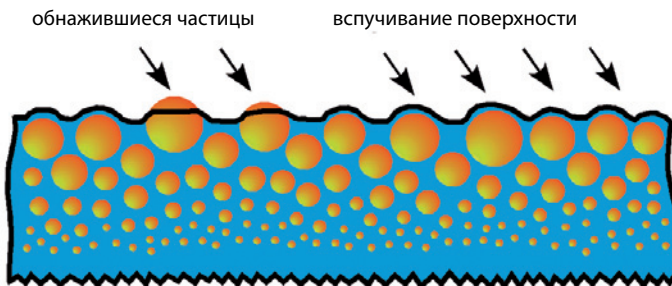
**Рис. 2.14.** Рассчитанные по теории Ми спектры оптической экстинкции наночастиц Ag, находящихся в  $\text{SiO}_2$ , в зависимости от размера частиц. Стрелкой показано смещение спектрального максимума при уменьшении размера частиц.

как  $\tau_R^{-1} = \tau^{-1} + v_F/R$ , а  $v_F = 1.4 \cdot 10^{16}$  м/с – скорость движения электронов на поверхности Ферми [32].

В качестве примера на рис. 2.14 приведены спектры экстинкции наночастиц Ag различного размера, находящихся в прозрачной матрице  $\text{SiO}_2$ , рассчитанные по теории Ми.

### 2.3.3. Оптическое плазмонное поглощение и отражение ионно-синтезированных наночастиц серебра в стекле

На практике традиционно оптические свойства различных сред, содержащих МН, исследуются при помощи линейной абсорбционной спектроскопии, т.е. измерением спектров пропускания или поглощения. При этом интерпретация экспериментальных данных чаще всего основывается на предположении, что композиционный материал является изотропной средой, содержащей равномерно распределенные по объему малые МН. Такой подход позволяет в однородных системах оценить средний размер МН из ширины соответствующего оптического спектра, определить фактор заполнения матрицы металлом, исходя из спектрального положения максимума поглощения и т.д. [33]. Однако, как это было показано в предыдущих параграфах, композиционные материалы с МН, синтезированными при низкоэнергетической ионной имплантации, характеризуются неоднородным распределением наночастиц по размерам и по глубине образца (рис. 2.15). Поэтому при анализе абсорбционных свойств материалов с ионно-синтезированными МН нужно принимать во внимание данное обстоятельство при обсуждениях и интерпретации оптических спектров. Для того, чтобы распознать оптическими методами неоднородность данного типа распределения МН по размерам, был разработан подход, заключающийся в сравнении спектров отражения облученного материала, измеренных как со стороны имплантированной поверхности образца, так и с его обратной необлученной стороны [3, 34]. При этом очевидно, что специфическое распределение МН по размерам в имплантированном материале будет определять различие между такими спектрами отражения.

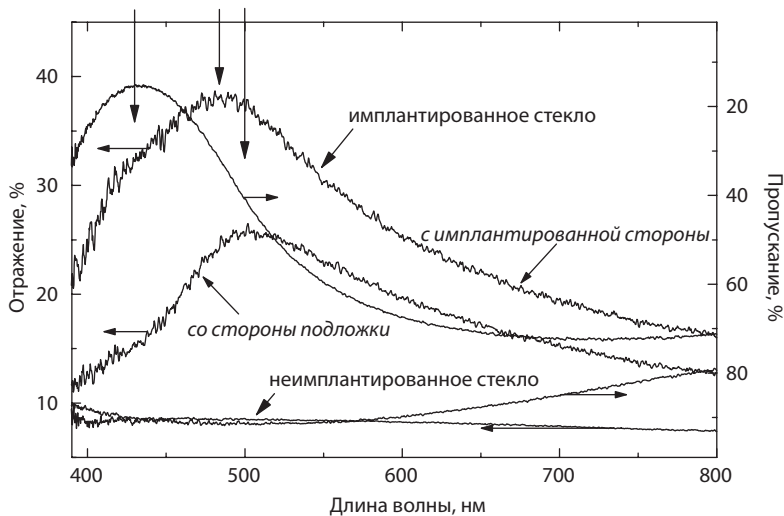


**Рис. 2.15.** Иллюстрация основных поверхностных эффектов – вспучивания и обнажения наночастиц в результате распыления, происходящих во время низкоэнергетической ионной имплантации диэлектриков ионами металлов.

Рассмотрим оптически прозрачную композиционную среду, основанную на НКСС, содержащую ионно-синтезированные наночастицы Ag, полученные в результате имплантации ионами  $Ag^+$  с  $E = 60$  кэВ,  $D = 7.0 \cdot 10^{16}$  ион/см<sup>2</sup>,  $J = 10$  мкА/см<sup>2</sup>. Профиль распределения Ag по глубине данного образца, определенный из измерений методом ОРР, приведен на рис. 2.1. Максимум концентрации Ag находится вблизи поверхности при дальнейшем монотонном уменьшении доли металла вглубь образца вплоть до  $\sim 60$  нм, что соответствует распределению МН, как показано на схеме (рис. 2.15).

Экспериментальные оптические спектры исходного НКСС и такого же стекла, подвергнутого облучению ионами  $Ag^+$ , представлены на рис. 2.16. Для типичного образца Ag:НКСС для выбранных условий имплантации [10, 35] спектры пропускания, измеренные со стороны облученной поверхности и со стороны прозрачной подложки, оказываются идентичными и характеризуются полосой с максимумом вблизи 430 нм при практически симметричной форме. Спектры отражения имеют более сложную форму и заметно отличаются для имплантированной и обратной сторон образца. Спектр отражения, измеренный со стороны облученной поверхности, состоит из перекрывающихся полос с ясно очерченным плечом ( $\sim 460$  нм) на коротковолновой стороне от интенсивного максимума, находящегося при 490 нм. Полоса отражения, регистрируемая с противоположной стороны образца, характеризуется выраженным максимумом при более длинноволновом положении вблизи 500 нм. Все наблюдаемые спектральные селективные полосы пропускания и отражения обусловлены эффектами ППП в наночастицах Ag [33].

Анализ экспериментальных спектров может быть проведен путем их сопоставления с моделируемыми спектрами. Как известно [9, 21], размер



**Рис. 2.16.** Экспериментальные спектры оптического пропускания и отражения НКСС, имплантированного ионами  $Ag^+$  с  $E = 60$  кэВ,  $D = 7.0 \cdot 10^{16}$  ион/см<sup>2</sup> и  $J = 10$  мкА/см<sup>2</sup>. Вертикальными стрелками обозначены максимумы полос отражения. Отражение измерено как с имплантированной стороны образца, так и с его необлученной стороны.

ионно-синтезированных МН, как минимум, на порядок величины меньше длины волны света. Поэтому оптические свойства композиционных материалов с МН можно описывать в рамках теорий электромагнитной эффективной среды [33]. В связи с этим, функции диэлектрических проницаемостей  $\epsilon_{\text{eff}}$  композиционных слоев с МН могут быть определены, например, с использованием теории Максвелла-Гарнета [33, 36]:

$$\frac{\epsilon_{\text{eff}} - \epsilon_m}{\epsilon_{\text{eff}} + 2\epsilon_m} = f \frac{\epsilon_{\text{Ag}} - \epsilon_m}{\epsilon_{\text{Ag}} + 2\epsilon_m} \quad (2.24)$$

или теории Бруггемана, учитывающей распределение МН по размерам [33, 37]:

$$\epsilon_{\text{eff}} = \epsilon_m \frac{1 - f + (1/3) \sum_j f_j p_j}{1 - f - (2/3) \sum_j f_j p_j}, \quad (2.25)$$

при условии, что фактор заполнения металлом  $\sum_j f_j = f$ , где индекс  $j$  относится к  $j$ -колонке гистограммы распределения наночастиц по размерам. При этом  $p_j$  пропорциональна поляризуемости частиц, соответствующих  $j$ -классу:

$$p_j = \frac{1}{3} \sum_{y=1}^3 \frac{\epsilon_{\text{Ag}} - \epsilon_m}{\epsilon_m - Z_y (\epsilon_{\text{Ag}} - \epsilon_m)}, \quad (2.26)$$

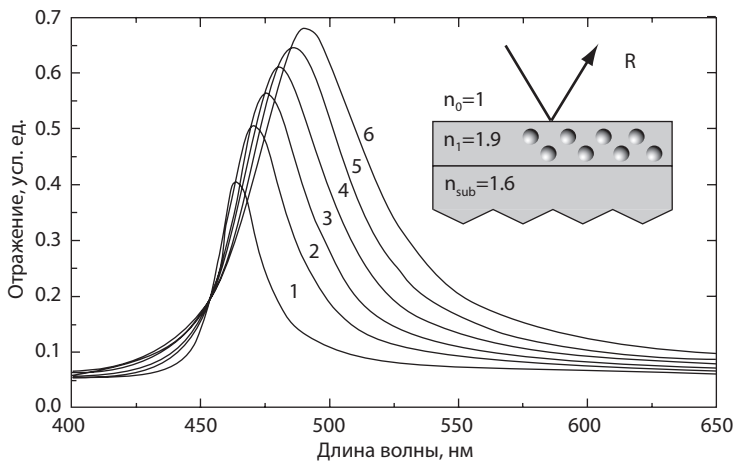
где значения  $Z_1$ ,  $Z_2$  и  $Z_3$  выражают триплет эффективных деполяризационных факторов, зависящих от формы наночастиц, в частности, в случае сфер  $Z_1 = Z_2 = Z_3 = 1/3$ . Такой подход позволяет рассматривать композиционный материал с МН как гомогенный, а следовательно, применять для него законы геометрической оптики для направленного распространения света. Поэтому для расчета спектров отражения и пропускания композиционных материалов может быть рассмотрена условная многослойная плоскопараллельная пленочная структура, промоделированная на основе матричного метода с использованием комплексных коэффициентов Френеля для нормального падения света [38].

Для расчета спектров отражения композиционного материала с неоднородным распределением МН по размерам в зависимости от глубины, а следовательно, с пространственно-изменяющимися значениями диэлектрической функции среды  $\epsilon_{\text{eff}}$ , имплантированный образец может быть рассмотрен как состоящий из тонких поглощающих изотропных плоскопараллельных слоев, характеризующихся своими специфическими функциями  $\epsilon_{\text{eff}}$  и факторами заполнения  $f$ . Для определения  $\epsilon_{\text{eff}}$  отдельных слоев воспользуемся уравнением 2.21, а для моделирования спектров отражения может быть применен матричный метод при использовании комплексных коэффициентов Френеля [38]. Величины  $f$  и толщины отдельных слоев приближенно оцениваются для различных глубин имплантированного об-

разца из данных ОРР (рис. 2.1). Предполагая окружающую МН матрицу  $\text{SiO}_2$  как непоглощающую среду с показателем преломления 1.54, примем во внимание, что внедрение имплантацией в  $\text{SiO}_2$  отдельных ионов  $\text{Ag}^+$  ведет к увеличению величины показателя преломления матрицы до величины  $\sim 1.9$  [39].

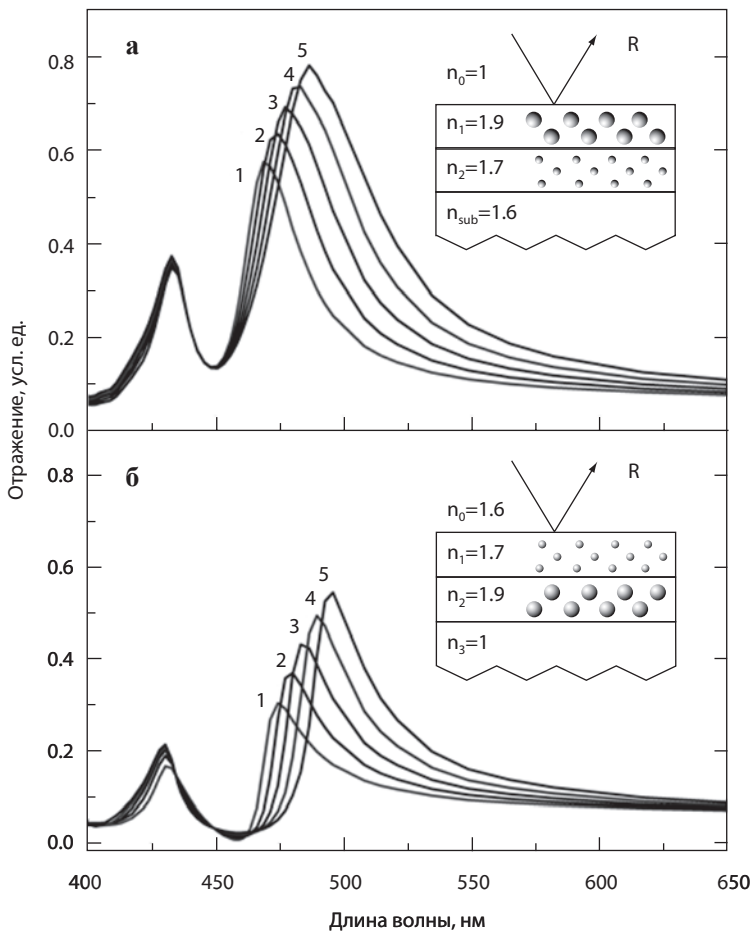
Как простейший случай моделирования, может быть рассмотрено сначала отражение от одиночного поглощающего слоя, находящегося на прозрачной подложке  $\text{SiO}_2$ . Полагая значение коэффициента преломления среды для одиночного слоя с МН  $n_1' = 1.9$  и его толщину 10 нм, величину  $f$  изменяющейся в интервале от 0.05 до 0.16, а показатель преломления подложки, в которой имеются отдельные атомы  $\text{Ag}$ , равным  $n_{\text{sub}} = 1.6$ , получим набор оптических спектров отражения, представленный на рис. 2.17. Как видно из рисунка, с увеличением  $f$  интенсивность отражения возрастает, и максимум полосы ППП частиц  $\text{Ag}$  смещается в длинноволновую область спектра, что находится в качественном согласии с изменениями в спектрах поглощения и отражения различных композиционных материалов при вариациях фактора заполнения, описываемых теорией Максвелла-Гарнета [33]. Модельные спектры отражения характеризуются одиночной селективной полосой, соответствующей выбранному значению  $f$ . Очевидно, что отражение от такой простой однородной слоевой структуры не выявляет особенностей экспериментальных спектров, которые имеют, по крайней мере, два перекрывающихся максимума (рис. 2.16). Следовательно, модельное представление имплантированного материала в виде только одиночного однородного слоя с МН не является подходящим.

Рассмотрим пример для двух поглощающих тонких слоев, каждый из которых имеет толщину 10 нм и расположен на прозрачной подложке, как это показано на рис. 2.18. Пример, представленный на рис. 2.18а, соответствует отражению от имплантированной поверхности образца, где первый



**Рис. 2.17.** Расчетные спектры оптического отражения силикатного стекла, содержащего наночастицы  $\text{Ag}$ . Спектры соответствуют слоям с различными факторами заполнения металла: (1) 0.05; (2) 0.08; (3) 0.1; (4) 0.12; (5) 0.14 и (6) 0.16.

слой с наибольшим коэффициентом преломления среды ( $n_1' = 1.9$ ) граничит с воздухом ( $n_0' = 1$ ), а второй слой, примыкающий непосредственно к подложке, характеризуется более низким коэффициентом ( $n_2' = 1.7$ ). Величина коэффициента преломления подложки такая же, как и в первой модели – 1.6 (рис. 2.17). Спектры отражения, представленные на рис. 2.18, соответствуют случаю, когда фактор заполнения первого слоя изменяется от 0.08 до 0.16, а во втором более глубоком слое постоянен ( $f = 0.05$ ). Из рисунка видно, что во всех случаях отражения от имплантированной поверхности спектры характеризуются двумя максимумами: один расположен около 430 нм, другой, более интенсивный – в интервале между 440 и 480 нм. Более коротковолновая и менее интенсивная полоса отражает наличие МН в



**Рис. 2.18.** Расчетные спектры оптического отражения слоев силикатного стекла, содержащего наночастицы Ag. Спектры соответствуют слою с коэффициентом преломления 1.9 с различными факторами заполнения металла: 0.08 (1); 0.1 (2); 0.12 (3); 0.14 (4) и 0.16 (5). В слое с показателем преломления 1.7 фактор заполнения равен 0.05. Рисунки а и б показывают отражение, определяемое с имплантированной стороны образца и со стороны подложки, соответственно.

глубине образца. Второй максимум соответствует верхнему слою, где повышенная концентрация Ag ( $f$ ) смещает положение максимума в сторону длинных волн. Данная модель выглядит более реалистично в сравнении с экспериментальными спектрами отражения (рис. 2.16), измеренными с имплантированной стороны образца. Некое различие по ширине экспериментальных и расчетных спектров можно отнести на ограниченность теорий эффективных сред, в частности теории Максвелла-Гарнета, которая неплохо описывает экспериментальные спектры по положению максимума, но в то же время приводит к очень зауженным спектральным полосам [33, 40, 41]. К тому же, в данной расчетной модели не рассматривается разброс наночастиц по размерам, приводящий в реальных образцах к уширению оптических спектров [33].

Для анализа спектров отражения, наблюдаемых со стороны подложки имплантированного образца, также было проведено моделирование на основе двухслойовой структуры, геометрия которой представлена на рис. 2.18б. Величины коэффициентов преломления, факторов заполнения ( $f$  меняется только для более глубокого слоя) и толщины слоев сохранены, как в предыдущем случае. Из рисунка видно, что вновь имеются два максимума, но более интенсивная полоса в этом случае соответствует более глубокому слою, расположенному вблизи среды с  $n_3' = 1$ . Интенсивность полосы при 430 нм, относящаяся к верхнему слою с  $f = 0.05$ , оказывается заметно меньше, чем отражение этого же слоя, полученное с имплантированной стороны образца (рис. 2.18а). Вторая существенная особенность на рис. 2.18б заключается в том, что спектральное положение максимума, соответствующего более глубокому слою, находится при больших длинах волн для фиксированных значений  $f$ , чем в случае отражения от такого же слоя, но регистрируемое с имплантированной стороны (рис. 2.18а). Эти две особенности хорошо согласуются с экспериментальными спектрами имплантированного образца (рис. 2.16), где в спектре отражения, соответствующего измерению со стороны подложки, имеется интенсивная длинноволновая полоса с максимумом при 500 нм, которая может скрывать слабую более коротковолновую полосу.

Модельные примеры, рассмотренные выше, являются упрощенными случаями по сравнению с реальными образцами, характеризующимися более широким разбросом МН по размерам в глубину образца, а также более сложно изменяющимися диэлектрическими функциями по объему материала. Не следует также забывать о возникающих между МН (особенно при высоких  $f$ ) электромагнитных взаимодействиях, учет которых требует развития существующих на сегодняшний день теорий эффективных сред [41]. Тем не менее, предложенный оригинальный модельный подход позволяет выявить различия между оптическим отражением, регистрируемым как с имплантированной стороной образца, так и со стороны подложки, возникающие вследствие неоднородного распределения наночастиц по глубине имплантируемого диэлектрика. Данная методика может быть использована на практике для оперативного и неразрушающего контроля качества имплантированных образцов.



## Список литературы к главе 2

1. Ziegler J.F., Biersak J.P., Littmark U.: The stopping and range of ions in solids. New York: Pergamon 1996.
2. Никитенков Н.: Процессы при взаимодействии ионов с поверхностью. Saarbrücken: Lambert Acad. Publ. 2011.
3. Stepanov A.L., Hole D.E., Townsend P.D.: Reflectance of dielectric layers containing metal nanoparticles formed by ion implantation // *J. Non-Cryst. Solids*. 1999. V. 244. P. 275–279.
4. Konaplev V.M.: An effective approach for elastic scattering description in Monte-Carlo simulation // *Radiat. Eff. Lett.* 1986. V. 87. P. 207–213.
5. Konaplev V.M.: Influence of dose effects on depth distribution of implanted particles // *Nucl. Instr. Meth. in Phys. Res. B*. 1989. V. 43. P. 159–161.
6. Konaplev V.M., Vicanek M., Gras-Marti A.: Note on the spectra of excited particles in sputtering from collision cascades // *Nucl. Instr. Meth. in Phys. Res. B*. 1992. V. 67. P. 574–579.
7. Stepanov A.L., Zhikharev V.A., Hole D.E., Townsend P.D., Khaibullin I.B.: Depth distribution of Cu, Ag and Au ions implanted at low-energy into insulators // *Nucl. Instr. Meth. in Phys. Res. B*. 2000. V. 166/167. P. 26–30.
8. Степанов А.Л., Жихарев В.А., Хайбуллин И.Б.: Особенности профилей распределения по глубине ионов металлов, имплантированных в диэлектрики при низких энергиях // *ФТТ*. 2001. Т. 43. С. 733–738.
9. Townsend P.D., Chandler P.J., Zhang L.: Optical effects of ion implantation. Cambridge: Univ. Press 1994.
10. Nistor L.C., van Landuyt J., Barton J.D., Hole D.E., Skelland N.D., Townsend P.D.: Colloid size distribution in ion implanted glass // *J. Non-Cryst. Solids*. 1993. V. 162. P. 217–224.
11. Kushimoto N., Takeda Y., Lee C.-G., Umeda N., Okubo N., Iwamoto E.: High-current heavy-ion accelerator system and its application to material modification // *Jpn. J. Appl. Phys.* 2001. V. 40. P. 1087–1090.
12. Davenas J., Perez A., Thevenard P., Dupuy C.H.S.: Correlation between absorption bands and implanted alkali ions in LiF // *Phys. Stat. Sol. A*. 1973. V. 19. P. 679–686.
13. Treilleux M., Thevenard P., Chassagne G., Hobbs L.W.: Observation of implanted potassium aggregates in MgO single crystals // *Phys. Stat. Sol. A*. 1978. V. 48. P. 425–430.
14. Demaree J.D., Kirkpatric S.R., Kirkpatric A.R., Hirvonen J.K.: Modification of single-crystal sapphire by ion implantation // *Nucl. Instr. Meth. in Phys. Res. B*. 1997. V. 127/128. P. 603–607.
15. Lee C.G., Takeda Y., Kishimoto N.: Surface morphology and structural changes in insulators induced by high-current 60 keV Cu-implantation // *J. Appl. Phys.* 2001. V. 90. P. 2195–2199.
16. Deying S., Saito Y., Suganomata S.: Optical properties of LiNbO<sub>3</sub> implanted with Ag<sup>+</sup> ions // *Jpn. J. Appl. Phys.* 1994. V. 33. P. L966–L969.
17. Stepanov A.L., Abdullin S.N., Khaibullin R.I., Valeev V.F., Osin Y.N., Bazarov V.V., Khaibullin I.B.: Ion synthesis of colloidal silver nanoclusters in the organic substrate // *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 1995. V. 392. P. 267–272.
18. Cintora-Gonzalez O., Muller D., Estournes C., Richard-Plouet M., Poinot R., Grob J.J., Guille J.: Structure and magnetic properties of Co<sup>+</sup>-implanted silica // *Nucl. Instr. Meth. in Phys. Res. B*. 2001. V. 178. P. 144–147.
19. Stepanov A.L., Khaibullin R.I., Abdullin S.N., Osin Y.N., Khaibullin I.B.: Monocrystalline and polycrystalline thin films formed by cobalt ion implantation in the organic substrate // *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 1994. V. 343. P. 161–166.
20. Абдуллин С.Н., Степанов А.Л., Хайбуллин Р.И., Валеев В.Ф., Осин Ю.Н., Хайбуллин И.Б.: О механизмах формирования тонкой металлической пленки в эпоксидном композите, имплантированном ионами кобальта // *ФТТ*. 1996. Т. 38. С. 2574–2581.
21. Wang P.W.: Formation of silver colloids in silver ion-exchanged soda-lime glasses during annealing // *Appl. Surf. Sci.* 1997. V. 120. P. 291–298.
22. Henderson D.O., Mu R., Tung Y.S., George M.A., Burget A., Morgan S.H., White C.W., Zuhr R.A., Magruder R.H.: Atomic force microscopy of Au implanted in sapphire // *J. Vac. Sci. Technol. B*. 1985. V. 13. P. 1198–1202.
23. Henderson D.O., Mu R., Ueda A., Tung Y.S., White C.W., Zuhr R.A., Zhu J.G.: Atomic force microscopy, electronic and vibrational 5 formed by ion implantation in muscovite mica // *J. Non-Cryst. Solids*. 1996. V. 205–207. P. 788–792.



24. Bukharaev A.A., Janduganov V.M., Samarsky E.A., Berdunov N.V.: Atomic force microscopy of laser induced sub-micrometer periodic structures on implanted fused silica and silicon // *Appl. Surf. Sci.* 1996. V. 103. P. 49–54.
25. Pham M.T., Matz W., Seifarth H.: Surface roughness with nanometer-scale Ag particles generated by ion implantation // *Anal. Chim. Acta.* 1997. V. 350. P. 209–220.
26. Steiner G., Pham M.T., Kuhne C., Salzer R.: Surface plasmon resonance within ion implanted silver clusters // *Fresenius J. Anal. Chem.* 1998. V. 362. P. 9–14.
27. Уханов Ю.И.: Оптические свойства полупроводников. М.: Наука 1977.
28. Mie G.: Beiträge zu optik trüber medien, speziell kolloidaler metallösungen // *Ann. Phys. (Leipzig).* 1908. V. 25. P. 377–445.
29. Борен К., Хафман Д.: Поглощение и рассеяние света малыми частицами. М.: Мир 1980.
30. Quinten M.: Optical constants of gold and silver clusters in the spectral range between 1.5 eV and 4.5 eV // *Z. Phys. B.* 1996 V. 101. P. 211–217.
31. Johnson P.B., Christy R.W.: Optical constants of the noble metal // *Phys. Rev. B.* 1972. V. 6. P. 4370–4379.
32. Kreibig U.: Electronic properties of small silver particles: the optical constants and their temperature dependence // *J. Phys. F: Metal Phys.* 1974. V. 4. P. 999–1014.
33. Kreibig U., Volmer M.: *Optical properties of metal clusters.* Berlin: Springer 1995.
34. Степанов А.Л.: Оптическое отражение от диэлектрических слоев, содержащих металлические наночастицы, сформированные ионной имплантацией // *Оптика и спектроскопия.* 2000. V. 89. С. 444–449.
35. Stepanov A.L., Hole D.E., Townsend P.D.: Formation of silver nanoparticles in soda-lime silicate glass by ion implantation near-room temperature // *J. Non-Cryst. Solids.* 1999. V. 260. P. 65–74.
36. Maxwell Garnet J.C. Colors in metal glasses and in metallic films // *Philos. Trans. R. Soc. Lond.* 1904. V. 203. P. 385–420.
37. Bruggeman D.A.G.: Berechnung verschiedener physikalischer konstanten von heterogenen Substanzen // *Ann. Phys. (Leipzig).* 1935. V. B24. P. 636–664.
38. Havens O.S.: *Optical properties of thin solid films.* London: Butterworths Sci. Pub. 1955.
39. Faik A., Allen L., Eicher C., Gagola A., Townsend P.D., Pitt C.W.: Dispersion and luminescence measurements of optical waveguides // *J. Appl. Phys.* 1983. V. 54. P. 2597–2601.
40. Kreibig U., Althoff A., Pressmann H.: Veiling of optical single particle properties in many particle systems by effective medium and clustering effects // *Surf. Sci.* 1981. V. 106. P. 308–317.
41. Пинчук А.А., Степанов А.Л.: О применимости теории Максвелла-Гарнета в расчетах эффективных оптических характеристик композитов с металлическими наночастицами в области плазменного резонанса // *Оптика и спектроскопия.* 2005. Т. 98. С. 114–120.

---

# ГЛАВА 3. ПОРИСТЫЙ КРЕМНИЙ С ИОННО-СИНТЕЗИРОВАННЫМИ НАНОЧАСТИЦАМИ СЕРЕБРА

## 3.1. Формирование пористого кремния при имплантации ионами газов

Со времени первых наблюдений образования пор (пузырьков) газа He в пластине Cu и металлических сплавах во время облучения нейтронами, проведенными в середине 1960-х годов Барнсом [1], проблема поведения примеси ионов газов в различных твердых телах вызывает большой научный и практический интерес. Особое внимание уделено изучению формирования наноразмерных пор, пустот и получение пористого кремния (PSi) после высокодозной имплантации ионами инертных газов. Следует отметить, что на протяжении всего периода исследования слоев PSi для названия пор в англоязычной научной литературе использовалась различная терминология, такая как пузыри, блистеры, пещеры, поры (bubbles, voids, cavities, pores, blisters) и др. Поэтому следует понимать, что все эти перечисленные термины относятся к одному и тому же явлению порообразования при ионной имплантации. По-видимому, первой публикацией по созданию PSi следует считать работу 1971 года [2], в которой поры были сформированы имплантацией ионами Xe<sup>+</sup> при  $E = 100$  кэВ и  $D = 1.0 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup> с последующим термическим отжигом при температуре  $T = 700$  °С. Была также продемонстрирована возможность создания слоев PSi имплантацией другими ионами газов Ne<sup>+</sup>, Ar<sup>+</sup> и Kr<sup>+</sup> в аморфные подложки *a*-Si, находящиеся при температуре жидкого азота [3–5]. При этом в ряде случаев поры были сформированы непосредственно во время ионной имплантации, тогда как термический отжиг приводил к увеличению их размеров. Было показано, что сформированные поры с газом при длительном отжиге могут служить центрами эпитаксиальной рекристаллизации *c*-Si.

Несколько позднее исследования в мире по созданию пор в Si были сконцентрированы на имплантацию наименьшим по размеру ионом H<sup>+</sup> [6–57]. В качестве примера можно привести работы [8–11], где подробно показано, что H<sup>+</sup>-ионная имплантация Si при  $E = 100$  кэВ и  $D = 3.2 \cdot 10^{16}$  ион/см<sup>2</sup> с последующим термическим отжигом в течение 0.5 часа при температуре 600–750 °С приводит к образованию пор в объеме Si. В таблице 3.1 приведен обзор ряда публикаций по имплантации ионами различных газов в матрицу Si (в порядке расположения в таблице Менделеева) с данными по параметрам облучения и термического отжига, при которых удавалось по-

**Таблица 3.1.** Типы ионов газов и условия их имплантации в Si для формирования pSi.

Тип иона	Энергия облучения, кэВ	Ионная доза, ион/см <sup>2</sup>	Плотность тока, мкА/см <sup>2</sup>	Температура отжига, °С / время, час	Литературная ссылка
H <sup>+</sup>	50–250	1.0 · 10 <sup>15</sup> – 1.0 · 10 <sup>17</sup>	—	—	Chu et al. 1977 [6]
H <sup>+</sup>	—	—	—	1300	Van Veen et al. 1994 [7]
H <sup>+</sup>	50–250	3.2 · 10 <sup>16</sup>	—	600–750 / 0.5	Wong-Lung et al. 1995 [8–11]
H <sup>+</sup>	50–250	3.5 · 10 <sup>16</sup> – 1.0 · 10 <sup>17</sup>	—	400–600	Bruel 1996 [12]
H <sup>+</sup>	40	4.0 · 10 <sup>16</sup> – 1.6 · 10 <sup>17</sup>	—	250–900	Lu et al. 1997 [13]
H <sup>+</sup>	61	3.0 · 10 <sup>16</sup>	—	700–900	Grisolia et al. 2001 [16]
H <sup>+</sup>	250	3.0 · 10 <sup>16</sup>	—	750 / 1	Perichaud et al. 2001 [17]
H <sup>+</sup>	50	1.0 · 10 <sup>16</sup>	—	450	Salcedo et al. 2004 [18]
H <sup>+</sup>	24	1.0 · 10 <sup>17</sup> 3.0 · 10 <sup>17</sup>	— —	300–900 —	Тыщенко и др. 2004 [19]
H <sup>+</sup>	50	3.0 · 10 <sup>16</sup>	—	400–900	Kinomura et al. 2008 [20]
H <sup>+</sup>	12.5	2.0 · 10 <sup>16</sup> 5.0 · 10 <sup>16</sup> 1.0 · 10 <sup>17</sup>	— — —	— — —	Реутов и др. 2009 [21]
H <sup>+</sup>	100	1.5 · 10 <sup>16</sup>	—	700–1000 / 1	Malladi et al. 2014 [22]
H <sup>+</sup>	22.5	1.0 · 10 <sup>17</sup>	—	750–950 / 1	Naczas et al. 2014 [23]
H <sup>+</sup>	12.5	1.0 · 10 <sup>17</sup>	—	250–900	Реутов и др. 2017 [24]
	17	—	—	—	
	20	—	—	—	
He <sup>+</sup>	5	—	—	—	Donnelly et al. 1983 [25]
He <sup>+</sup>	—	—	—	400	Elliman et al. 1983 [26]
He <sup>+</sup>	5	—	—	—	Donnelly et al. 1985 [27]
He <sup>+</sup>	10	2.0 · 10 <sup>17</sup>	—	1000	Griffioen et al. 1987 [28]
He <sup>+</sup>	30	1.0 · 10 <sup>17</sup>	—	973 / 0.5	Myers et al. 1992 [29]
He <sup>+</sup>	1.2 · 10 <sup>3</sup>	1.0 · 10 <sup>17</sup>	—	—	Eaglesham et al. 1993 [30]
He <sup>+</sup>	30	1.0 · 10 <sup>17</sup>	—	800	Follstaedt et al. 1993 [31]
He <sup>+</sup>	—	—	—	—	Myers et al. 1993 [32]
He <sup>+</sup>	30	1.0 · 10 <sup>17</sup>	—	800	Steins et al. 1993 [33]
He <sup>+</sup>	30	1.0 · 10 <sup>17</sup>	—	973 / 0.5	Myers et al. 1994 [34]
He <sup>+</sup>	20–300	5.0 · 10 <sup>15</sup> – 1.0 · 10 <sup>17</sup>	—	700, 1200	Ralnert et al. 1995 [35]
He <sup>+</sup>	20	1.0 · 10 <sup>17</sup> – 4.0 · 10 <sup>17</sup>	—	400–700	Siegele et al. 1995 [36]
He <sup>+</sup>	16–30	6.7 · 10 <sup>16</sup> – 1.0 · 10 <sup>17</sup>	—	700 / 0.5	Deweerd et al. 1996 [37]
He <sup>+</sup>	10	1.0 · 10 <sup>15</sup>	—	800 / 0.2	Fichtner et al. 1997 [38]
	40	1.0 · 10 <sup>16</sup>	—	—	
He <sup>+</sup>	30	1.0 · 10 <sup>17</sup>	—	700 / 0.5	Petersen et al. 1997 [39]
He <sup>+</sup>	10	1.0 · 10 <sup>15</sup>	—	800 / 0.2	Fichtner et al. 1998 [40]

Таблица 3.1.

Продолжение

Тип иона	Энергия облучения, кэВ	Ионная доза, ион/см <sup>2</sup>	Плотность тока, мкА/см <sup>2</sup>	Температура отжига, °С / время, час	Литературная ссылка
	40	1.0 · 10 <sup>16</sup> 5.0 · 10 <sup>16</sup>	—	—	
He <sup>+</sup>	50	5.0 · 10 <sup>16</sup>	—	750	McHugo et al. 1998 [41]
He <sup>+</sup>	20	2.0 · 10 <sup>16</sup>	—	100–800 / 2	Tonini et al. 1998 [42]
He <sup>+</sup>	20	5.0 · 10 <sup>15</sup>	8	—	Corni et al. 1999 [43]
He <sup>+</sup>	—	—	—	—	Raineri et al. 2000 [44, 45]
He <sup>+</sup>	40	5.0 · 10 <sup>16</sup>	—	800 / 1–3	Roquerta et al. 2000 [46], 2001 [47]
He <sup>+</sup>	250	3.0 · 10 <sup>16</sup>	—	750 / 1	Perichaud et al. 2001 [17]
He <sup>+</sup>	50	5.0 · 10 <sup>16</sup>	—	—	Oliviero et al. 2002 [48]
He <sup>+</sup>	40	1.0 · 10 <sup>16</sup>	—	300–700	De Silva et al. 2002 [49]
He <sup>+</sup>	50	5.0 · 10 <sup>16</sup>	—	300–800	David et al. 2003 [50]
He <sup>+</sup>	10	3.0 · 10 <sup>13</sup>	—	1000	Vishnyakov et al. 2003 [51]
He <sup>+</sup>	12.5 17–20	5.0 · 10 <sup>16</sup> – 4.5 · 10 <sup>17</sup>	—	250–900 —	Реутов и др. 2003 [52], 2017 [24]
He <sup>+</sup>	50	3.0 · 10 <sup>16</sup>	—	750, 850 / 1	Konomura et al. 2005 [53]
He <sup>+</sup>	25–110	3.0 · 10 <sup>16</sup>	—	800	Bruno et al. 2007 [54]
He <sup>+</sup>	80	5.0 · 10 <sup>15</sup> – 8.0 · 10 <sup>17</sup>	—	800	Kilpeläinen et al. 2009 [55]
He <sup>+</sup>	30–300	1.0 · 10 <sup>16</sup> – 1.0 · 10 <sup>17</sup>	—	700–1200	Hasanuzzaman et al. 2012 [56]
Ne <sup>+</sup>	80	6.0 · 10 <sup>15</sup>	—	600–1100	Cullis et al. 1978 [3]
Ne <sup>+</sup>	30–80	8.5 · 10 <sup>15</sup>	—		Wittmer et al. 1978 [3]
Ar <sup>+</sup>	150	6.0 · 10 <sup>15</sup>	—	600–1100	Cullis et al. 1978 [3]
Ar <sup>+</sup>	50–200	6.0 · 10 <sup>15</sup>	—		Revesz et al. 1978 [4]
Kr <sup>+</sup>	300	6.0 · 10 <sup>15</sup>	—	600–1100	Cullis et al. 1978 [3]
Kr <sup>+</sup>	30–200	7.1 · 10 <sup>14</sup>	—	—	Wittmer et al. 1978 [3]
Kr <sup>+</sup>	40	6.0 · 10 <sup>14</sup> – 2.4 · 10 <sup>17</sup>	2–5	—	Галяутдинов и др. 1997 [57]
Xe <sup>+</sup>	100	1.0 · 10 <sup>17</sup>	—	700 / 0.5	Matthews 1971 [2]

лучать PSi. Подробные описания формирования пор при имплантации Si ионами газов также подробно описаны в обзорах [14, 15].

Известно, что растворимость инертных газов в твердых телах мала и обычно не превышает уровня 10<sup>16</sup> ион/см<sup>3</sup> [58]. Начиная с некоторых пороговых доз имплантации, в объеме облучаемого материала возможно образование наноразмерных пустот и пор, заполненных молекулами газов имплантируемых ионов. Как было показано в главе 2, в процессе ионной имплантации распределение внедренных ионов является неоднородным по

глубине образца от облучаемой поверхности. Поэтому формирование пор по объему имплантируемого материала также происходит неоднородно. Глубина, на которой наблюдается образование пор, зависит от энергии и массы ионов и характеризуется величиной  $R_p$  (глава 2). В ряде ситуаций во время облучения при низких энергиях на поверхности Si наблюдалось образование открытых пор, как, например, при имплантации тяжелыми ионами  $Kr^+$  при  $E = 40$  кэВ [57]. В общем случае толщина имплантированного слоя определяется величиной разброса от средней глубины пробега  $\Delta R_p$  и увеличивается с повышением энергии имплантации. Таким образом, было установлено, что размеры нанопор и плотность их распределения в приповерхностном слое образцов зависят от различных параметров ионной имплантации и особенностей постимплантационного термического отжига.

К настоящему времени, помимо имплантации Si ионами  $H^+$  [6–24], другим массово используемым ионом является  $He^+$  (таблица 3.1), с помощью которого образуются пузырьки-поры нанометрового размера [25–56]. Обусловленные технологическим интересом для ядерной энергетики, эти эксперименты широко обсуждаются при исследовании эффектов накопления He (за счет ядерных реакций на быстрых и тепловых нейтронах) в материалах ядерных и термоядерных установок [59]. На практике исследование размерных характеристик пор при имплантации Si, как правило, проводилось путем их непосредственного наблюдения на ПЭМ [58]. В качестве примера на рис. 3.1 приведено ПЭМ-изображение пор, сформированных в объеме Si, имплантированного ионами  $He^+$  при  $E = 10$  кэВ и  $D = 5.0 \cdot 10^{16}$  ион/см<sup>3</sup> и подвергнутого термическому отжигу при 900 °С [51].

Авторами различных работ было показано, что минимальная  $D$ , необходимая при имплантации для образования пор в Si, увеличивается от  $5.0 \cdot 10^{15}$  до  $1.0 \cdot 10^{16}$  ион/см<sup>2</sup> с возрастанием  $E$  от 20 до 300 кэВ и находится в хорошем согласии с данными по увеличению  $\Delta R_p$  ионов с ростом  $E$ . Пороговое значение локальной концентрации He, необходимое для формирования пор, было определено равным  $3.5 \cdot 10^{20}$  см<sup>-3</sup>. Также, при постимплантационном

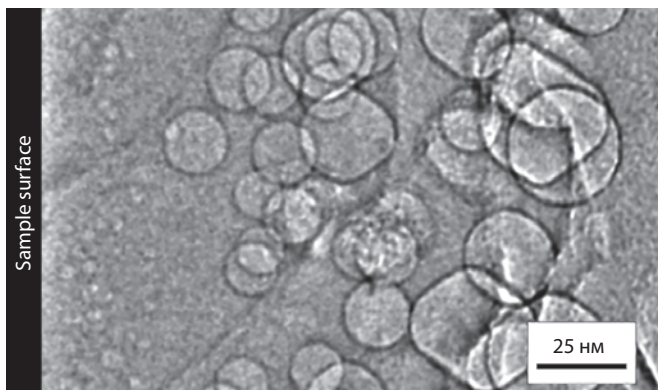


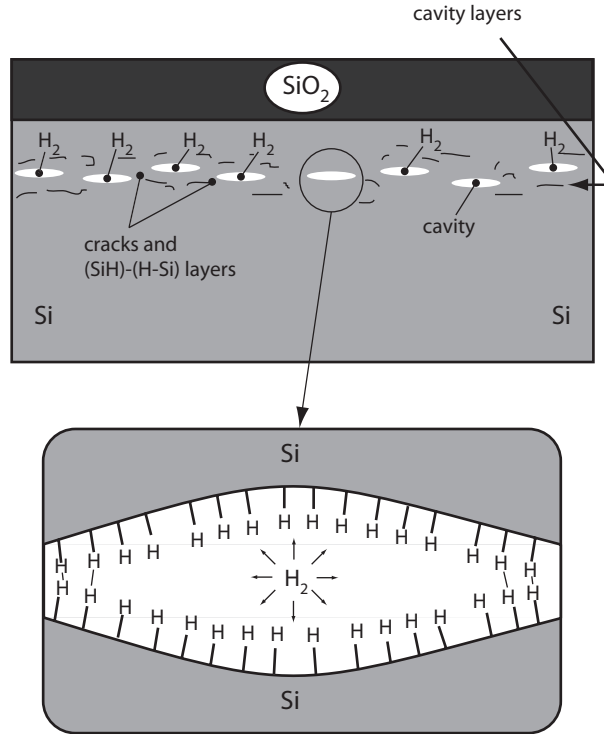
Рис. 3.1. Пример ПЭМ-изображения пор, сформированных в объеме Si, имплантированного ионами  $He^+$  при  $E = 10$  кэВ и  $D = 5.0 \cdot 10^{16}$  ион/см<sup>3</sup> и подвергнутого термическому отжигу при 900 °С [51].

термическом отжиге [58] были установлены основные закономерности изменения пор с увеличением температуры и длительности облучения. В частности, показано увеличение диаметра пор в пределах от 10 до 100 нм, уменьшение плотности содержания пор в пористом слое от  $10^{16}$ – $10^{17}$  до  $10^{14}$  см<sup>-3</sup>, а также уменьшение толщины пористого слоя.

Касаясь вопроса использования на практике рассмотренных возможностей формирования пор в Si при высокодозовой имплантации ионами H<sup>+</sup>, следует отметить следующее. Поскольку H<sup>+</sup> является химически более активной примесью и интенсивно взаимодействует с оборванными связями, дефектами и примесным фоном в Si, то такое взаимодействие резко снижает подвижность H в полупроводнике, что препятствует образованию пор непосредственно в процессе имплантации. Согласно данным [44], после высокодозовой имплантации ионами H<sup>+</sup> водород находится в Si либо в атомарном и молекулярном состоянии, либо захватывается протяженными дефектами, образующимися в плоскостях (100) и (111). Поэтому для формирования пористого слоя в Si после высокодозовой имплантации ионами H<sup>+</sup> необходимо проведение постимплантационного термического отжига. В процессе отжига происходит распад вакансионно-водородных комплексов и образование кластеров молекулярного водорода. В дальнейшем кластеры объединяются в более крупные поры, образуя четко выраженный пористый слой. До температуры отжига 400 °C H сохраняется в порах при высоком давлении (до 10<sup>9</sup> Па), при дальнейшем увеличении температуры отжига (>700 °C) H диффундирует в матрицу Si и уходит из пор практически полностью [8–11, 13].

Порообразование в Si при имплантации ионами H<sup>+</sup> с последующим отжигом нашло значимое практическое приложение. В пионерской работе 1996 года [12] были изложены основные принципы технологии изготовления структур “кремний на изоляторе”, основанной на использовании скрытых пористых слоев, созданных имплантацией ионов H<sup>+</sup>. Эта методика, ставшая промышленной технологией и получившая название “Smart-Cut”, активно используется в настоящее время для изготовления низковольтных и мало-мощных схем со сверхвысокой степенью интеграции [58]. Схематически данный процесс проиллюстрирован на рис. 3.2. Имплантация ионами H<sup>+</sup> проводится с энергией, достаточной для преодоления поверхностного тонкого слоя SiO<sub>2</sub>, предварительно изготовленного на поверхности Si. В процессе имплантации и последующего термического отжига в Si происходит образование заглубленного пористого слоя из пузырьков газа H, расширение которого при нагревании вызывает отслоение (скалывание) верхнего слоя SiO<sub>2</sub>. Таким образом, в основе эффекта расслоения Si вдоль пористого слоя лежит явление разрастания пор в пористом слое анизотропно и преимущественно в направлениях, параллельных поверхности образца.

Другим активно востребованным в промышленной технологии практическим применением при создании наноразмерных пор в Si имплантацией ионов газов с термическим отжигом является формирование центров геттерирования посторонних примесей для внутренней очистки объема Si с целью улучшения электрофизических параметров полупроводника. В целом под геттерированием подразумевается технологический процесс удаления неконтролируемых примесей и дефектов из активной зоны материалов по-



**Рис. 3.2.** Схематическое изображение Si после высокодозной имплантации ионами H<sup>+</sup>, иллюстрирующее образование микротрещин и полостей в насыщенном H скрытом слое [51].

лупроводниковых приборов и их перенос в пассивные области [58]. Для этого в пассивных областях образцов формируются специальные стоки и центры геттерируемой примеси, либо создаются условия для растворимости и снижения концентрации этой примеси (сегрегационное геттерирование). При этом геттерируемые примеси или удаляются из приповерхностного рабочего слоя образцов в ее объем (внутреннее геттерирование), или удаляются с рабочей поверхности и объема на тыльную нерабочую сторону субстрата (внешнее геттерирование на тыльную сторону).

В технологии геттерирования основное внимание уделялось процессам с использованием высокодозной имплантации ионами различных элементов для создания аккумулирующих примеси дефектов или создания пористых структур. На практике для этого используются ускоренные ионы V<sup>+</sup>, C<sup>+</sup>, N<sup>+</sup>, Ne<sup>+</sup>, Si<sup>+</sup>, Ar<sup>+</sup>, H<sup>+</sup> и He<sup>+</sup>. Основными достоинствами методики геттерирования являются точность и воспроизводимость при создании геттерирующих областей в непосредственной близости от активных слоев полупроводниковых приборов [58]. Такой подход позволяет уменьшить дистанцию диффузии геттерируемых примесей на стоки (коллекторы), снизить температуру и длительность процесса сбора примеси, а также повысить эффективность удаления неконтролируемой примеси из активных областей. Сравнение

технологии геттерирования при использовании имплантации различных ионов показало, что использование облучения ионами  $H^+$  и  $He^+$  имеет ряд преимуществ [58]. К этим преимуществам следует отнести некоторую простоту создания глубокозалегающих скрытых геттерирующих слоев с использованием стандартных низкоэнергетических ускорителей, малую степень радиационного повреждения активных рабочих слоев в облучаемом материале над геттерируемым слоем и высокую эффективность геттерирования. Более высокая эффективность геттерирования в случае пористых слоев объясняется наличием большой внутренней площадью поверхности пор с ненасыщенными химическими связями, на которых и происходит эффективный захват примесных атомов.

В основном проведенные работы по геттерированию относятся к исследованию локального собирания примесей металлов, так как именно эти примеси наиболее часто загрязняют активные слои полупроводниковых материалов и приводят к деградации их электрических характеристик. Например, в работах [8–10] исследована эффективность геттерирования  $Cu$  и  $Au$  в  $Si$ . При этом пористый слой создавался на глубине до 1 мкм под поверхностью  $Si$ . Ионы металла были имплантированы в ту же поверхность при схожих энергиях, чтобы обеспечить локализацию в пределах слоя пористого  $Si$ . В процессе постимплантационного геттерирующего отжига наблюдался процесс перераспределения внедренного металла с поверхности  $Si$  на внутреннюю поверхность пор.

Определенный интерес вызывает работа авторов [60], в которой показан способ изготовления пористого слоя в  $Si$  путем имплантации ионами не газов, а полуметалла  $Sb^+$  с последующим двухстадийным термическим отжигом, приводящий к последовательному образованию наночастиц  $Sb$ , их плавлению и, как следствие, к формированию свободного объема – пор в  $Si$ .

Таким образом, радиационная технология обеспечивает возможность с высокой точностью и воспроизводимостью управлять процессом формирования в  $Si$  открытых и скрытых пористых слоев с заданными размерными параметрами нанопор путем соответствующего выбора условий имплантации и постимплантационного отжига [58].

### 3.2. Ионный синтез наночастиц серебра в кремнии

В настоящее время в науке и технике активно развивается новое направление в области наноплазмоники и нанофотоники, заключающееся в том, что для повышения эффективности проявления оптических свойств полупроводников, в частности  $PSi$ , таких как, например, фотолюминесценция, отражательная способность и др., в структуру или на поверхность  $PSi$  различными способами внедряют или наносят наночастицы благородных металлов ( $Au$ ,  $Ag$ ,  $Cu$ ,  $Pt$ ) [61–63]. Задачей данного направления, в частности, является повышение эффективности проявления оптических свойств  $PSi$ . В предисловии к монографии обсуждалось коллективное возбуждение электронов проводимости в МН под действием электромагнитной волны света и тем самым вызванное резонансное усиление локального поля, которое



стимулирует проявление оптических эффектов композиционной среды [64]. Наличие наночастиц Ag в структуре Si может способствовать повышению эффективности функционирования солнечных элементов за счет изменения поглощательной способности Si на частотах плазмонного резонанса наночастиц [65, 66], а также фотогенерации электронов, возникающих в наночастицах и диффундирующих через барьер Шоттки на границе металла и полупроводника [67]. Кроме того, плазмонное поле наночастицы Ag приводит к повышению фотолюминесценции полупроводниковых квантовых точек [20, 68] и усилению комбинационного рассеяния света органических соединений [21, 69], осажденных на PSi.

Основной способ получения PSi, используемый на практике, заключается в анодной электрохимической обработке монокристаллического кремния в растворах на основе плавиковой кислоты [70]. В предыдущем параграфе подробно было показано, как технология имплантации ионами газов, в отличие от химических методов, может быть успешно использована для формирования слоев PSi. Относительно недавно был предложен новый подход, основанный на низкоэнергетической имплантации ионами Ag<sup>+</sup> для получения слоев PSi (Ag:PSi), содержащих наночастицы Ag, обладающих плазмонными свойствами [71, 72]. Подробнее этому вопросу будет посвящен следующий параграф 3.3, тогда как в настоящем предлагается рассмотреть вопросы имплантации Si ионами Ag<sup>+</sup>, сопровождающейся синтезом наночастиц Ag в Si (Ag:Si).

Наиболее ранним исследованием по Ag<sup>+</sup>-ионной имплантации Si является работа 1980 года [73], в которой методом ОРП исследовались подвижность и перераспределение в Si имплантированных ионов Ag<sup>+</sup> при достаточно высокой величине  $E = 200$  кэВ и малой величине  $D = 1.5 \cdot 10^{15}$  ион/см<sup>2</sup>. При этом имплантированные образцы Ag:Si подвергались и лазерному отжигу ( $0.8$  Дж/см<sup>2</sup> в импульсе), и термическому ( $550$  °С). Коэффициент диффузии Ag в Si был оценен как  $1.5 \cdot 10^{15}$  см/с. Было сделано заключение, что при данной температуре диффузия Ag приводит к миграции примесных атомов вдоль имплантированного поликристаллического слоя Si. Также было предсказана потенциальная возможность геттерирования диффундирующих атомов Ag в структурных дефектах отожженного и эпитаксиально-рекристаллизовавшегося Si. Близкая по содержанию работа [74] была посвящена трансформации Si из кристаллического состояния в аморфное после имплантации ионами Ag<sup>+</sup> при  $E = 300$  кэВ и  $D = 1.0 \cdot 10^{15}$  ион/см<sup>2</sup> с последующей рекристаллизацией Si после термического отжига в интервале температур от  $100$  до  $900$  °С.

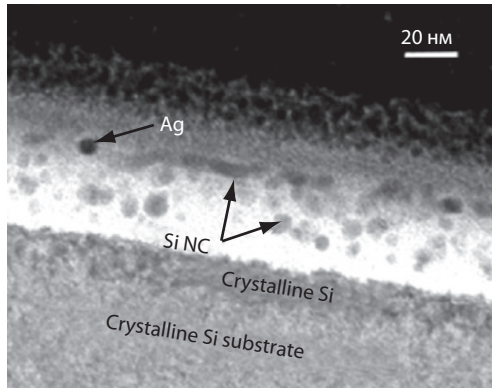
Позднее в исследовании [75] были рассмотрены возможности создания низко-омических контактов Шоттки в Si *p*- и *n*-типа проводимости при низкоэнергетической высокодозовой имплантацией Ag<sup>+</sup> при  $E = 10$  кэВ и  $D = 6.0 \cdot 10^{16}$  ион/см<sup>2</sup> с последующим отжигом и дальнейшим напылением тонкой пленки Ag или Al на облученные области образца. В этой работе ионы Ag<sup>+</sup> были выбраны и рассмотрены в качестве модельного тяжелого элемента. Утверждается об успешности данного технологического подхода. О возможности синтеза наночастиц Ag при данных условиях облучения не сообщается. Работа 1988 года [76] была направлена на изучение оптического

отражения слоев Si, имплантированного ионами  $\text{Ag}^+$ , которые были получены при относительно низком значении  $E = 70$  кэВ и только для малых величин  $D = 5.0 \cdot 10^{12} - 5.0 \cdot 10^{14}$  ион/см<sup>2</sup> ( $< 10^{15}$  ион/см<sup>2</sup>). При этом сами измерения ограничиваются лишь узким спектральным интервалом от 210 до 387 нм. Для столь малых доз образование наночастиц Ag также не было обнаружено. Спектры оптического отражения слоев Ag:Si, сформированных при существенно более высоких  $D$ , будут обсуждаться в главе 4.

Подобно тому, как было рассмотрено в параграфе 3.1, технология геттерирования имплантированной примеси в пористом Si была применена и изучена для ионов  $\text{Ag}^+$  [77, 78]. На первом этапе для создания пористого слоя использовалась имплантация Si ионами  $\text{H}^+$  (H:Si) при  $E = 70$  кэВ и  $D = 3.0 \cdot 10^{16}$  ион/см<sup>2</sup> с последующим термическим отжигом при 850 °С в течение 1 часа. После этого данный образец был подвергнут имплантации ионами  $\text{Ag}^+$  при  $E = 70$  кэВ и  $D = 1.0 \cdot 10^{13} - 1.0 \cdot 10^{15}$  ион/см<sup>2</sup>, а также термически отожжен при тех же условиях, как и H:Si. Полученные результаты по Ag сравнивались с аналогичными процессами геттерирования ионов Pt. Было сделано заключение о том, что в отличие от ионов Cu, Ni и Pt, приводящих при отжиге к появлению в порах силицидов металлов, Ag химической связи с Si не образует, а потому проявляет иную динамику накопления атомов Ag в порах. К данному направлению следует также отнести работу [79], в которой имплантация ионами  $\text{H}^+$  проводилась при  $E = 22.5$  кэВ и  $D = 1.0 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup> с отжигом в атмосфере  $\text{N}_2$  при 750–950 °С, и сопровождалась последующей имплантацией ионами  $\text{Ag}^+$  при  $E = 60$  кэВ и  $D = 1.0 \cdot 10^{15}$  ион/см<sup>2</sup>. Последующий термический отжиг при 600 и 900 °С также в атмосфере  $\text{N}_2$  позволил наблюдать диффузионное перераспределение Ag в сформированные на первом этапе облучения поры. Особенность этой работы заключается в оценке влияния поверхностного оксидного слоя Si на характер эффективности геттерирования Ag. Подведением итогов по описанию процессов геттерирования имплантированного Ag в порах, сформированных облучением ионами  $\text{H}^+$ , можно считать исследования 2014 года [80], в которой была показана принципиальная возможность образования наночастиц Ag непосредственно в порах имплантированного слоя Si.

Следует отметить работу [81], в которой были изучены особенности локализации атомов Ag в решетке Si после  $\text{Ag}^+$  имплантации при  $E = 60$  кэВ и низких значениях  $D = 2.0 - 3.0 \cdot 10^{12}$  ион/см<sup>2</sup>, а также после термического отжига при 200–300 °С. Отдельные атомы Ag создают определенный акцепторный уровень при энергетической позиции 0.54 эВ ниже зоны проводимости в электронной системе решетки Si и уровень донорного типа при 0.34 эВ выше валентной зоны [82–84]. Данные уровни были определены методами фотолюминесценции [85], инфракрасной абсорбционной спектроскопии [86] и электронного парамагнитного резонанса [87–89].

Первыми исследованиями, в которых показано, что при имплантации Si ионами  $\text{Ag}^+$  могут быть сформированы наночастицы Ag, являются работы 2010–2012 годов [90–92]. Авторы, ссылаясь на результаты высокоразрешающих ПЭМ-наблюдений, полагают, что имплантация Si ионами  $\text{Ag}^+$  при  $E = 32 - 35$  кэВ при низких значениях  $D = 5.0 \cdot 10^{15}$  ион/см<sup>2</sup> и последующий

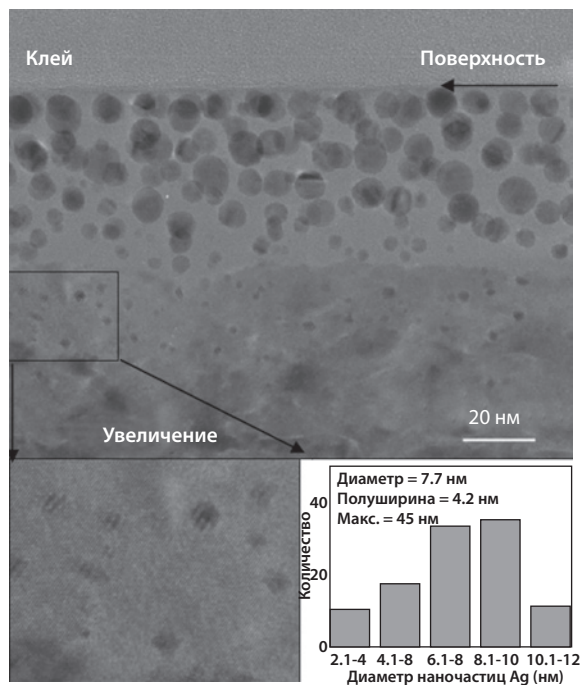


**Рис. 3.3.** ПЭМ-изображение поперечного сечения слоя Si с наночастицами Ag, синтезированными имплантацией ионами  $\text{Ag}^+$  при  $E = 32$  кэВ и  $D = 5.0 \cdot 10^{15}$  ион/см<sup>2</sup> после термического отжига в атмосфере  $\text{N}_2$  или  $\text{O}_2$  при 500–700 °C в течение 1 часа [90–92].

термический отжиг в атмосфере  $\text{N}_2$  или  $\text{O}_2$  при 500–700 °C в течение 1 ч приводят к образованию в аморфном облученном слое Si как кристаллических наночастиц (квантовых точек) Si, так и наночастиц Ag (рис. 3.3). При этом сообщается о наличии фотолюминесценции квантовых точек Si при их возбуждении He-Cd лазером на длине волны 325 нм.

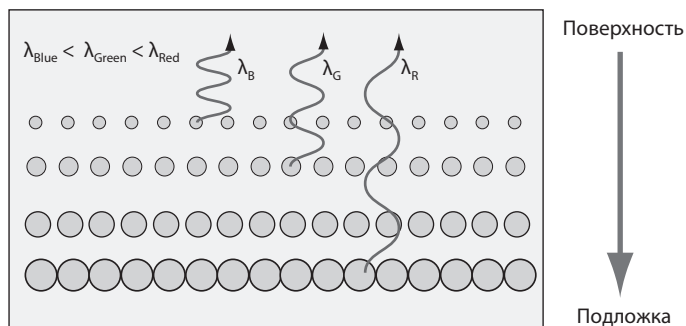
Примерно в это же время [93] были проведены исследования по синтезу наночастиц Ag, сформированных высокодозовой имплантацией ионов  $\text{Ag}^{n+}$  ( $n = 1-5$ ) с использованием высокотоккового вакуумного источника испарителя ионов (high beam-current metal vapour vacuum arc – MEVVA) при  $E = 50$  кэВ,  $J = 5$  мкА/см<sup>2</sup> и  $D = 2.0 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup>. Цель данного ионного синтеза заключалась в оценке возможности создания фотовольтаического устройства на основе композиционного материала Ag:Si. На рис. 3.4 приведено изображение поперечного сечения имплантированного аморфного слоя Si толщиной 60 нм, наблюдаемое на ПЭМ. Как сообщают авторы, на изображении видны сферические наночастицы Ag (темные пятна) размером 2–12 нм на темном фоне от Si. Также приведена гистограмма распределения наночастиц Ag по размерам.

Продолжение исследований по созданию слоев Si с ионно-синтезированными наночастицами Ag можно проследить по серии работ [94, 95]. Основная идея этих работ заключается в проведении имплантации Si ионами  $\text{Ag}^+$  последовательно несколько раз, используя набор низких  $E$  от 30 до 80 кэВ с целью формирования мульти-слоевой системы с наночастицами Ag, расположенными на различных глубинах в зависимости от размера частиц. Схема такой системы приведена на рис. 3.5. Соответственно, для синтеза наночастиц Ag были выбраны высокие  $D = 2.5 \cdot 10^{15} - 2.0 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup>. Образцы Ag:Si также подвергались термическому отжигу до 90 мин при 500 °C. Предполагается, что такие мульти-слоевые структуры могут найти применение в солнечных элементах вследствие повышенного поглощения, обусловленного эффектом ППП в наночастицах Ag различного размера в широком спектральном диапазоне [96].



**Рис. 3.4.** ПЭМ-изображение поперечного сечения слоя Si с наночастицами Ag, синтезированными имплантацией ионами  $\text{Ag}^+$  при  $E = 50$  кэВ и  $D = 2.0 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup> [93].

Продолжая хронологическую последовательность публикаций по имплантации Si ионами  $\text{Ag}^+$ , упомянем работу 2015 года [97], посвященную изучению оптических и электронных свойств слоев Ag:Si, сформированных при  $E = 75$  кэВ и  $D = 1.0 \cdot 10^{14}$ – $1.0 \cdot 10^{16}$  ион/см<sup>2</sup>. Для этого были проведены измерения методом спектральной эллипсометрии и оценена оптиче-



**Рис. 3.5.** Схема мульти-слоевой системы с наночастицами Ag, демонстрирующая потенциальное суммарное повышенное отражение вследствие ППП поглощения для наночастиц Ag различного размера [95].

ская проводимость композиционных материалов. Сделано заключение об увеличении шероховатости поверхности Si с ростом  $D$ . Наличие в Ag:Si ионно-синтезированных наночастиц Ag установлено не было.

В 2016 году вышла публикация [98], в которой авторы использовали имплантацию Si ионами  $\text{Ag}^+$  при  $E = 20$  и  $50$  кэВ и  $D = 3.0 \cdot 10^{14}$ – $7.0 \cdot 10^{16}$  ион/см<sup>2</sup> с последующим термическим отжигом при  $300$ – $500$  °С для создания слоев с наночастицами Ag, способными к проявлению гигантского комбинационного рассеяния света (Surface Enhanced Raman Scattering – SERS). Для этого использовалась технология имплантации разнозарядными ионами  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Ag}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^{3+}$  и т.д. [93]. Было установлено [98], что наибольший оптический отклик был достигнут для  $E = 20$  кэВ и  $D = 3.0 \cdot 10^{16}$  ион/см<sup>2</sup> для ряда органических соединений.

В 2018 году [99] методом ОРР были проведены сравнительные структурные исследования Si имплантированного ионами  $\text{Ag}^+$  при  $E = 400$  кэВ и  $\text{Ag}^{2+}$  при  $E = 5$  МэВ для невысоких значений  $D = 0.5 \cdot 10^{15}$ – $5.0 \cdot 10^{15}$  ион/см<sup>2</sup>. В работе дискутируются вопросы о характере распределения примеси Ag по глубине Si, а также вызванная имплантацией модификация решетки Si. Наночастицы Ag при данных условиях облучения Si синтезированы не были.

Одна из наиболее интересных из цитируемых здесь работ, которая была опубликована в 2019 году [100], посвящена отдельному направлению в ионной имплантации и связана с ионным облучением через маски. В следующем параграфе подробно будут обсуждаться исследования, начатые в 2013 году [101, 102] и продолженные позднее [72], по формированию периодической структуры PSi с наночастицами Ag, сформированной низкоэнергетической высокодозовой имплантацией ионами  $\text{Ag}^+$  через поверхностные проволочные маски (сетки). Подобный подход был предпринят и в работе [100], однако в этом случае авторы использовали другой тип масок, а именно монослой диэлектрических полимерных сфер размером  $150$  нм, нанесенный предварительно на поверхность Si (рис. 3.6). Имплантация Si

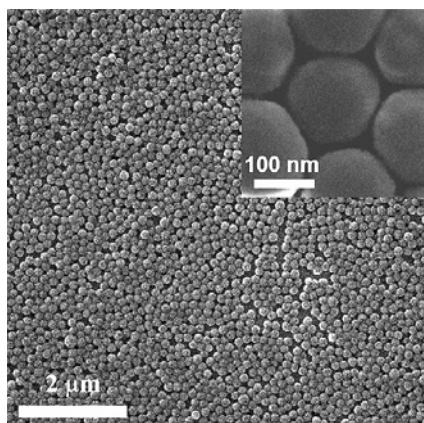
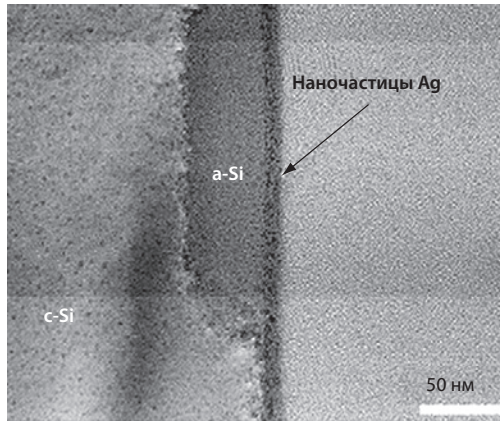


Рис. 3.6. СЭМ-изображение маски из монослоя полимерных сфер, нанесенной на поверхность Si, которая подвергается имплантации ионами  $\text{Ag}^+$  [100].





**Рис. 3.7.** ПЭМ-изображение поперечного сечения слоя Si с наночастицами Ag, синтезированными имплантацией ионами  $\text{Ag}^+$  через маску из монослоя микросфер при  $E = 60$  кэВ и  $D = 1.0 \cdot 10^{16}$  ион/см<sup>2</sup> [100].

проводилась ионами  $\text{Ag}^+$  при  $E = 60$  кэВ и  $D = 1.0 \cdot 10^{15}$ – $2.0 \cdot 10^{16}$  ион/см<sup>2</sup>. Аналогично результатам работ [72, 101, 102], в незащищенных маской участках имплантируемой поверхности Si формируются наночастицы Ag, при этом данные области Si подвергаются эффективной аморфизации, как это видно на ПЭМ-изображении поперечного сечения (рис. 3.7) [100]. Негативным обстоятельством использования полимерной маски из микросфер является то, что при нагреве образца во время достижения высоких  $D$ , происходит частичное плавление отдельных участков маски.

### 3.3. Создание слоев пористого кремния с ионно-синтезированными наночастицами серебра

На практике для формирования PSi с наночастицами Ag (Ag:PSi) в 2013 году было впервые предложено использовать низкоэнергетическую высокодозовую имплантацию *c*-Si ионами  $\text{Ag}^+$  [101, 102]. Позднее исследованию морфологии и структуры поверхности образцов Ag:PSi, изготовленных в широком интервале доз имплантации и плотности тока в ионном пучке, при помощи современных методов: ПЭМ, АСМ и СЗМ (сканирующая зондовая микроскопия) был посвящен ряд публикаций [103–107].

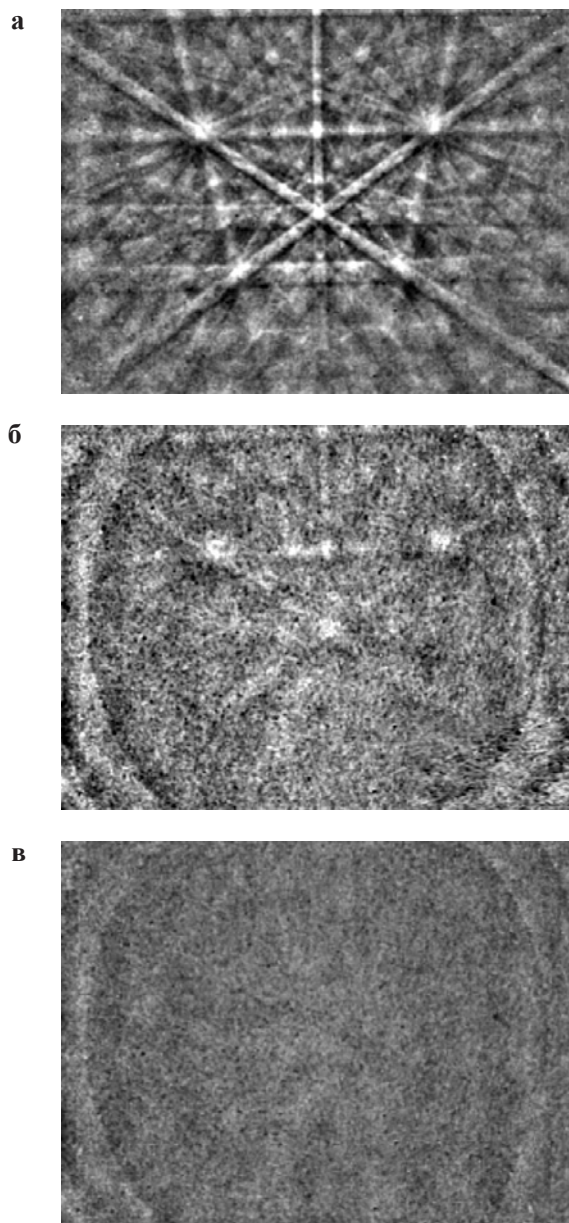
В качестве подложки для ионной имплантации использовались монокристаллические пластины *c*-Si (100) *p*-типа проводимости. Имплантация проводилась ионами  $\text{Ag}^+$  с энергией  $E = 30$  кэВ при  $D$  от  $6.24 \cdot 10^{13}$  до  $1.5 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup> и  $J$  от 2 до 15 мкА/см<sup>2</sup> на ионном ускорителе ИЛУ-3 (глава 1) при комнатной температуре облучаемой подложки.

Морфология поверхности образцов исследовалась на СЗМ Merlin (Carl Zeiss) при ускоряющем напряжении ( $U_{\text{acc}}$ ) нормально падающего на образец зондирующего пучка электронов 5 кэВ с рабочим расстоянием между линзой объектива и поверхностью образца ( $WD$ ) 2 мм и током зонда ( $I_{\text{проб}}$ )

300 пА в режиме детектирования вторичных электронов с использованием внутрилинзового детектора In-Lens. Элементный анализ регистрировался с помощью ЭДС спектрометра X-Max (Oxford Instruments) при следующих параметрах работы СЭМ:  $U_{\text{acc}} = 20$  кэВ,  $WD = 9.6$  мм и  $I_{\text{prob}} = 600$  пА, при нормальном падении зондирующего пучка электронов на образец. При тех же параметрах электронного микроскопа, но при наклоне образца относительно нормали зондирующего пучка на угол  $70^\circ$  выполнялись структурные измерения методом дифракции отраженных электронов (ДОЭ) [108, 109] с помощью детектора NordLys HKL (Oxford Instruments). Регистрация изображений поперечного скола образцов проводилась на СЭМ Hitachi SU 8230 при  $U_{\text{acc}} = 3$  кэВ,  $WD = 5$  мм и  $I_{\text{prob}} = 300$  пА в режиме детектирования вторичных электронов. Для этого образец помещался на предметный столик с наклоном  $70^\circ$  относительно нормали падающего пучка электронов. Наблюдение топологии поверхности образцов также осуществлялось на СЭМ Dimension FastScan (Bruker). Измерения проводились в режиме Quantative Nanomechanical Mapping зондами Bruker ScanAsyst Air с жесткостью 0.4 Н/м и радиусом закругления  $\sim 5$  нм. Частота сканирования 1 Гц. Для проведения структурных исследований применялись ПЭМ HT 7700 Excellence (Hitachi) и JEM-2100 (JEOL). Образцы для ПЭМ готовили в поперечном сечении. Ионное травление проводили с помощью установки PIPS (Precision Ion Polishing System, Gatan) при ускоряющем напряжении 5 кэВ.

Рассмотрим результаты изменения кристаллической структуры на начальной стадии облучения при  $D$  от  $6.24 \cdot 10^{13}$  до  $1.3 \cdot 10^{14}$  ион/см<sup>2</sup> и фиксированном значении  $J = 2$  мкА/см<sup>2</sup>. На ДОЭ-картине (рис. 3.8а) от исходного *c*-Si видны четкие линии Кикучи. Автоматическая идентификация наблюдаемой ДОЭ-картины с помощью программы Aztec 2.1 показывает кристаллографическую ориентацию (100) кубической сингонии элементарной ячейки Si с параметрами  $a = b = c = 5.43$  Å и  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ . При имплантации подложки *c*-Si ионами Ag<sup>+</sup> при  $D = 6.24 \cdot 10^{13}$  ион/см<sup>2</sup> (рис. 3.8б) на ДОЭ-картине наблюдается суперпозиция слабоинтенсивной дифракции от кристаллической подложки *c*-Si (в виде слегка размытых полос Кикучи) и от аморфизованного приповерхностного слоя *a*-Si (в виде диффузных колец). Такая суперпозиция возникает из-за того, что в приповерхностном имплантированном слое присутствуют области *a*-Si, образованного в результате внедрения отдельных ионов Ag<sup>+</sup>. В случае  $D = 1.3 \cdot 10^{14}$  ион/см<sup>2</sup> и более, на ДОЭ-картине (рис. 3.8в) присутствуют только диффузные кольца *a*-Si, что соответствует полностью аморфизованному слою Si. Из ДОЭ-измерений можно сделать заключение о постепенной частичной аморфизации приповерхностной области Si с ростом дозы имплантации, а при ее достижении величины порядка  $1.3 \cdot 10^{14}$  ион/см<sup>2</sup> происходит полная аморфизация имплантированного слоя толщиной  $\sim 30$  нм. Приведенные результаты хорошо согласуются с данными спектральной эллипсометрии [110], в которых было показано, что при  $D = 6.24 \cdot 10^{13}$  ион/см<sup>2</sup> процентное содержание *a*-Si в имплантированном слое составляет  $\sim 90\%$ , а при  $D = 1.3 \cdot 10^{14}$  ион/см<sup>2</sup> –  $100\%$ .

Для определения пороговой величины  $D$  при имплантации ионами Ag<sup>+</sup> в Si для энергии 30 кэВ, при которой происходит зарождение наночастиц



**Рис. 3.8.** ДОЭ-картины от исходного *c*-Si (**а**) и Si, имплантированного ионами Ag<sup>+</sup> при  $D$ :  $6.24 \cdot 10^{13}$  (**б**) и  $1.3 \cdot 10^{14}$  (**в**) ион/см<sup>2</sup>.

Ag, были проведены СЭМ-наблюдения образцов, сформированных для различных значений  $D$  от  $1.25 \cdot 10^{15}$  до  $1.5 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup>, при постоянных параметрах  $E = 30$  кэВ и  $J = 8$  мкА/см<sup>2</sup>. Как следует из СЭМ-наблюдений (рис. 3.9) при облучении с наименьшей  $D = 1.25 \cdot 10^{15}$  ион/см<sup>2</sup> на имплан-



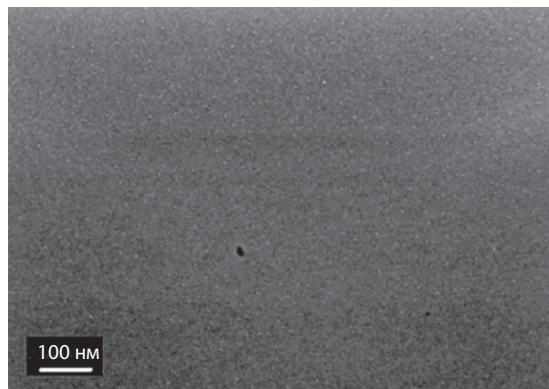
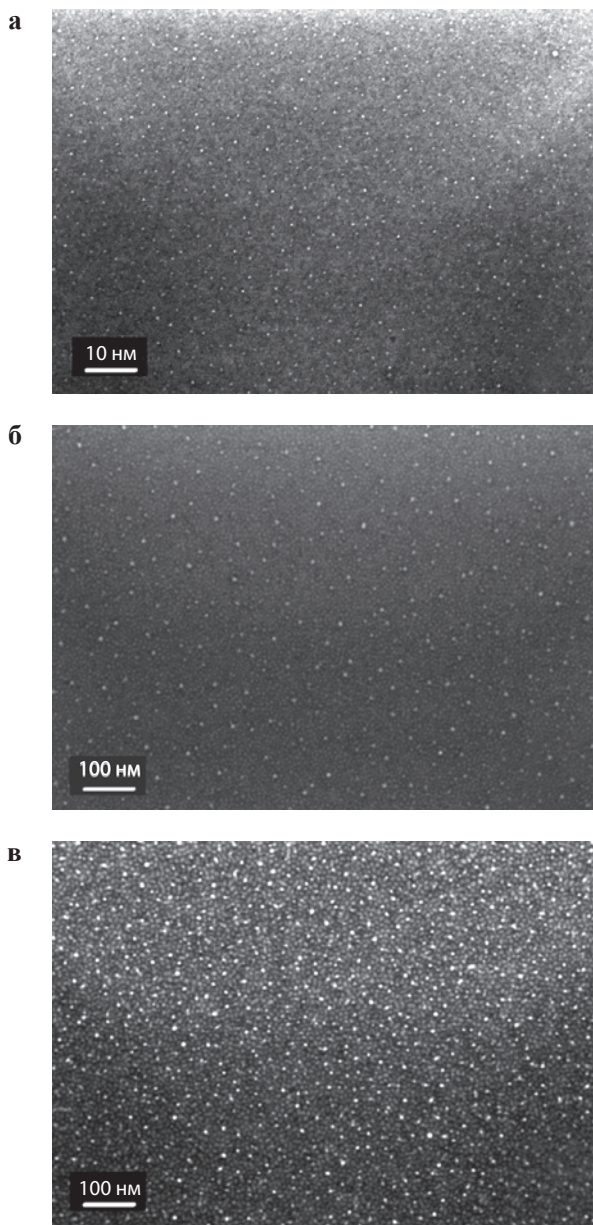


Рис. 3.9. СЭМ-изображение поверхности Si, имплантированного ионами  $\text{Ag}^+$  при  $D = 1.25 \cdot 10^{15}$  ион/см<sup>2</sup>,  $E = 30$  кэВ и  $J = 8$  мкА/см<sup>2</sup>.

тированной поверхности Si какие-либо морфологические неоднородности не появляются, и она остается ровной и гладкой, как у исходной подложки. При этом на ЭДС-спектре данного образца дополнительно к сигналу подложки Si присутствуют пики, расположенные между 2.5 и 3.5 кэВ, которые соответствуют характеристическим линиям Ag. По расчетным данным толщина имплантированного приповерхностного слоя Si ионами  $\text{Ag}^+$  составляет порядка 40 нм [101], что заведомо меньше глубины зондирования образца электронами (~1 мкм) при ЭДС. Из этого можно заключить, что при ЭДС-измерении анализируется все вещество Ag, имплантированного в Si. Отсутствие видимых морфологических изменений на поверхности образца при ионном облучении Si вплоть до  $D = 1.25 \cdot 10^{15}$  ион/см<sup>2</sup> указывает на то, что Ag в приповерхностном слое Si находится в атомарном состоянии.

Для Si, имплантированного ионами  $\text{Ag}^+$  при более высокой дозе  $D = 3.1 \cdot 10^{15}$  ион/см<sup>2</sup>, как видно на СЭМ-изображении (рис. 3.10а), в отличие от меньшей дозы (рис. 3.9), присутствуют светлые яркие круглые пятна со средним диаметром ~2 нм, однородно распределенные на сером фоне поверхности образца. Заметим при этом, что при СЭМ-наблюдениях изображение формируется за счет столкновения электронов с поверхностью анализируемого материала и их отражении при некоторых потерях энергии с регистрацией на детекторе. При этом цветовая тональность на СЭМ-изображении определяется в первую очередь плотностью вещества на поверхности исследуемого материала. Известно также, что Ag не образует химических соединений с Si. Поэтому очевидно полагать, что образец, показанный на рис. 3.10а, демонстрирует наличие в его приповерхностном слое две различающиеся по плотности и цветовой тональности фазы, а именно серого фона для менее плотного Si и яркие светлые пятна, которые следует относить к синтезированным наночастицам Ag. Отсутствие посторонних химических элементов в данном образце, как было отмечено, подтверждается ЭДС-анализом. Образование наночастиц Ag при данной величине  $D$  объясняется накоплением атомов Ag в количествах, превышающих его



**Рис. 3.10.** СЭМ-изображения поверхности Si, имплантированного ионами  $\text{Ag}^+$  при  $J = 8 \text{ мкА/см}^2$  и различных значениях  $D$ :  $3.1 \cdot 10^{15}$  (а),  $2.5 \cdot 10^{16}$  (б) и  $2.5 \cdot 10^{16}$  (в) ион/см<sup>2</sup>.

предел растворимости в Si  $>10^{16} \text{ см}^{-3}$ . При возникновении пересыщения атомы Ag, диффундируя по приповерхностному объему Si, сегрегируют в МН, аналогично тому, как это происходит в пересыщенных растворах, а также в стеклах и полимерах при их высокодозовой ионной имплантации

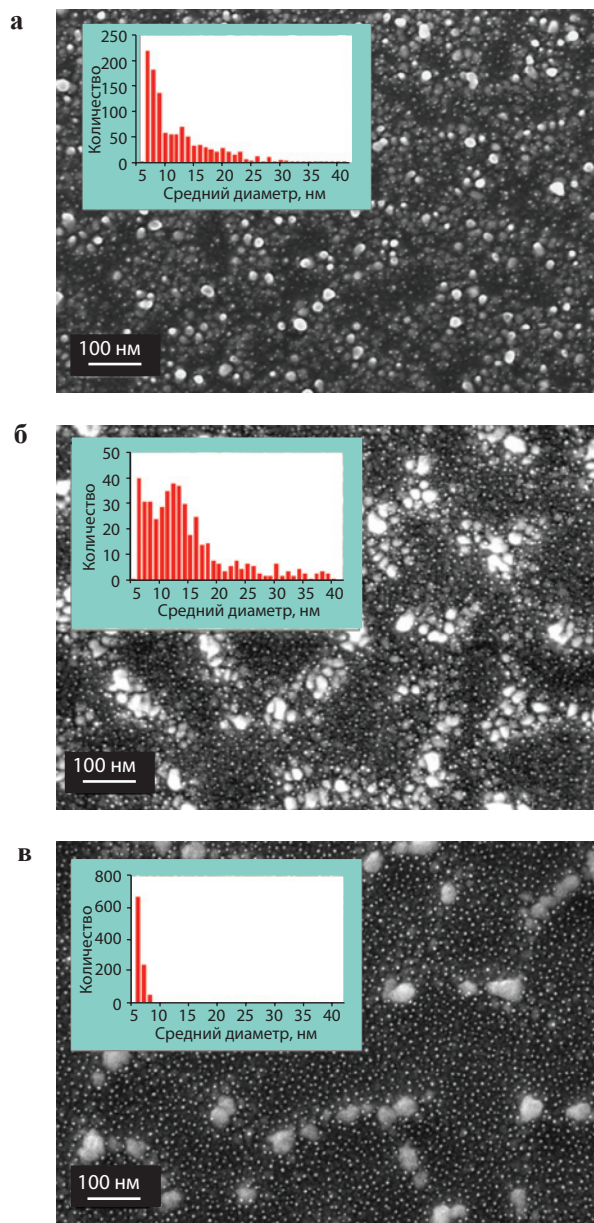
(глава 2). Оцененное по СЭМ-изображению (рис. 3.10а) среднее расстояние между наночастицами составляет  $\sim 37$  нм, а их плотность по поверхности образца равна  $25 \cdot 10^9$  N/см<sup>2</sup>, где N – количество частиц (таблица 3.2). Таким образом,  $D$ , равную  $\sim 3.1 \cdot 10^{15}$  ион/см<sup>2</sup>, можно считать критической дозой ( $E = 30$  кэВ и  $J = 8$  мкА/см<sup>2</sup>), при которой зарождаются и формируются устойчивые от случайного разрушения наночастицы Ag.

Для образцов, имплантированных при более высоких дозах  $D = 2.5 \cdot 10^{16}$  и  $5.0 \cdot 10^{16}$  ион/см<sup>2</sup>, на СЭМ-изображениях на рис. 3.10б и в, соответственно, также наблюдаются светлые пятна наночастиц Ag на сером фоне Si. При этом с ростом  $D$  размер наночастиц (3 и 5 нм) и их плотность ( $39 \cdot 10^9$  и  $60 \cdot 10^9$  N/см<sup>2</sup>) увеличиваются, а среднее расстояние между ними уменьшается (32 и 28 нм). Таким образом, очевидно, что с ростом  $D$  поступающие в Si в большем количестве атомы Ag диффундируют к уже сформировавшимся наночастицам Ag (стокам), приводя к увеличению размеров частиц и повышению их поверхностной плотности, как это отражено в таблице 3.2.

На рис. 3.11 приведены СЭМ-изображения, на которых показано, как изменяется поверхность имплантированного *c*-Si при увеличении значения  $J = 2, 8$  и  $15$  мкА/см<sup>2</sup> при фиксированной величине  $D = 1.5 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup> и  $E = 30$  кэВ. Яркие светлые пятна на темном фоне подложки Si, как было описано выше, отображают ионно-синтезированные наночастицы Ag. Эти наночастицы Ag условно можно разделить по величине на две группы (бимодальное распределение): мелкие и крупные. Для каждого образца на вставках показаны гистограммы распределения наночастиц по размерам. Характерная особенность гистограмм для  $J = 2$  и  $15$  мкА/см<sup>2</sup> (рис. 3.11а, в) заключается в наличии доминирующей фракции наночастиц с размерами  $\sim 7$  нм, которые равномерно распределены по площади всех образцов. Концентрация наночастиц данного размера на единицу площади выше для образца, полученного при более высоком значении  $J$ , тогда как разброс по размерам (ширина гистограммы на половине ее высоты) меньше. Для случая  $J = 8$  мкА/см<sup>2</sup> (рис. 3.11б) мелкие наночастицы имеют средний диаметр 10 нм. Для  $J = 2$  мкА/см<sup>2</sup> также наблюдается относительно равномерное распределение по поверхности крупных наночастиц Ag  $\sim 30$  нм (рис. 3.11а). В случае  $J = 8$  мкА/см<sup>2</sup> (рис. 3.11б) крупные наночастицы  $\sim 40$  нм распределяются по окружностям со средним диаметром 250 нм. Как будет показано далее, окружности на поверхности имплантированного Si образованы открытыми порами, по периметру которых и концентрируются крупные МН. Для  $J = 15$  мкА/см<sup>2</sup> на СЭМ-изображении (рис. 3.11в)

**Таблица 3.2.** Гранулометрические характеристики ионно-синтезированных наночастиц Ag в приповерхностном слое Si.

$D$ , ион/см <sup>2</sup>	Средний диаметр наночастиц, нм	Плотность наночастиц, N/см <sup>2</sup> на ед. площади	Среднее расстояние между частицами, нм
$3.1 \cdot 10^{15}$	2	$25 \cdot 10^9$	37
$2.5 \cdot 10^{16}$	3	$39 \cdot 10^9$	32
$5 \cdot 10^{16}$	5	$60 \cdot 10^9$	28

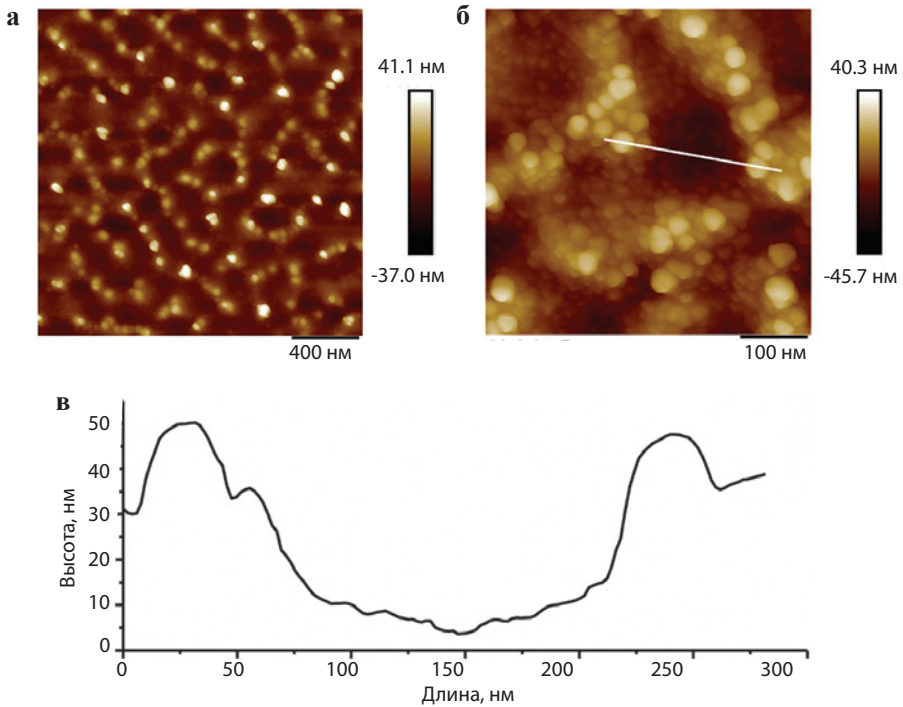


**Рис. 3.11.** СЭМ-изображения поверхности Si, имплантированного ионами  $\text{Ag}^+$  при  $D = 1.5 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup> и различных значениях  $J$ : 2 (**а**), 8 (**б**) и 15 (**в**) мкА/см<sup>2</sup>.

наблюдаются более крупные МН  $\sim 60$  нм и их расположение уже не составляет замкнутых окружностей, а в какой-то мере, напоминает цепочки.

С целью оценки морфологических изменений поверхности Si при образовании наночастиц Ag высокодозовой имплантацией ионами  $\text{Ag}^+$  были

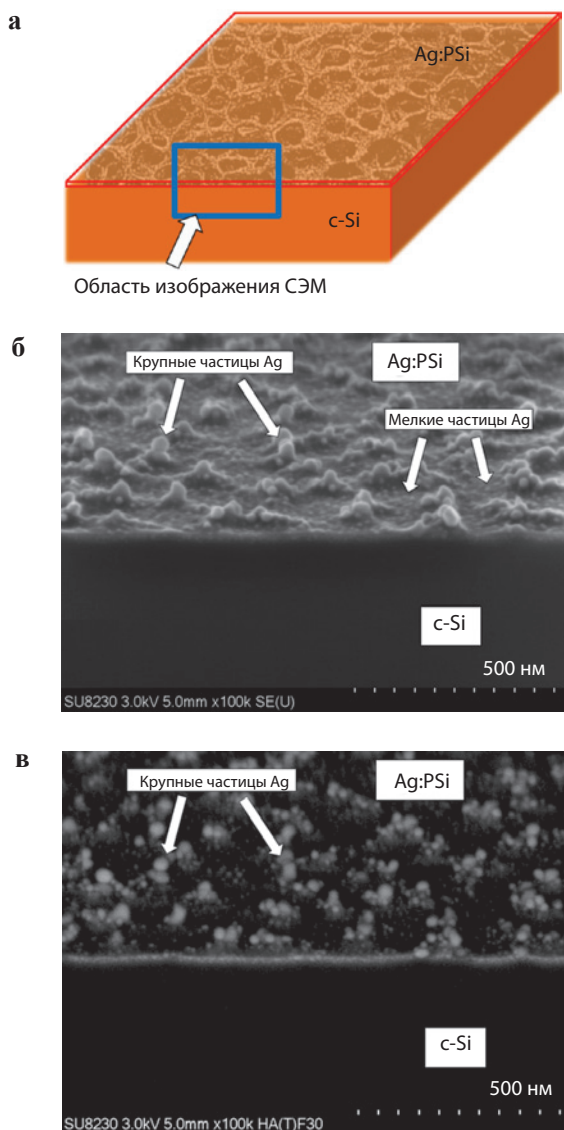




**Рис. 3.12.** СЗМ-изображение *c*-Si, имплантированного ионами  $\text{Ag}^+$  при  $D = 1.5 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup> и  $J = 8$  мкА/см<sup>2</sup> (а, б); профиль сечения поверхности (в).

проведены дополнительные СЗМ-, СЭМ- и ПЭМ-исследования для образца, облученного при  $D = 1.5 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup> и  $J = 8$  мкА/см<sup>2</sup>. На СЗМ-изображениях данного образца (рис. 3.12а, б) видно, что облученная поверхность образца оказывается пористой. Профиль сечения поверхности, измеренный вдоль направления по отрезку, как показано на рис. 3.12б, представлен на рис. 3.12в. Согласно количественным замерам глубина рассмотренной открытой поры составляет  $\sim 45$  нм, а ее диаметр  $\sim 250$  нм.

На рис. 3.13а схематически представлена область съемки СЭМ-изображения под углом  $45^\circ$  Si, имплантированного при  $D = 1.5 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup> и  $J = 8$  мкА/см<sup>2</sup>. СЭМ-изображение поперечного скола в режиме детектирования вторичных электронов приведено на рис. 3.13б. Темная область на нижней половине СЭМ-изображения образца (рис. 3.13б) соответствует торцевой стороне подложки исходного *c*-Si. На верхней части рисунка показана поверхность Ag:PSi под углом  $45^\circ$ . На данной поверхности наблюдается морфологическая особенность образца, образованная сформированными при имплантации открытыми порами Si, состоящая из относительно неглубоких ямок (открытых пор). При этом, как будет показано далее, по периметру стенок пор расположены крупные наночастицы Ag  $\sim 40$  нм. При этом мелкие наночастицы ( $\sim 7$  нм) распределены равномерно по всей площади, что согласуется с СЭМ-изображением, полученном на микроскопе в геометрии “plan-view” на рис. 3.11.

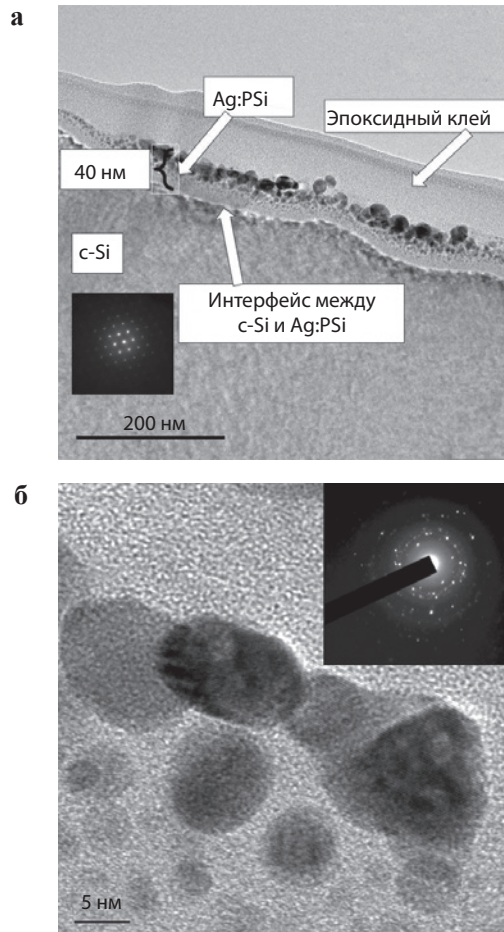


**Рис. 3.13.** Схема регистрации микрофотографий (а). СЭМ-изображение поперечного скло Ag:PSi имплантированного ионами  $\text{Ag}^+$  при  $D = 1.5 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup> и  $J = 8$  мкА/см<sup>2</sup> в режиме детектирования вторичных электронов (б) и отраженных электронов с применением энергетического фильтра (в).

На рис. 3.13в показана та же область образца, как на рис. 3.13б, но зарегистрированная в режиме детектирования отраженных электронов с применением энергетического фильтра, обеспечивающего отсеивание электронов малой энергии от фазы Si при регистрации на детекторе только высокоэнергетических электронов от тяжелых атомов Ag. Так как, в соответствии с ЭДС-анализом, в образце присутствуют только атомы Ag и Si, это изображение на рис. 3.13в подтверждает формирование наночастиц Ag на поверх-

ности. Следует отметить, что из-за меньшего разрешения, по сравнению с детектором вторичных электронов, на рис. 3.13в хорошо видны только крупные наночастицы Ag.

На рис. 3.14 приведены ПЭМ-изображения поперечного сечения Si, имплантированного ионами  $\text{Ag}^+$  при  $D = 1.5 \cdot 10^{17}$  ион/ $\text{cm}^2$  и  $J = 8$  мкА/ $\text{cm}^2$ . Нижняя часть изображения (рис. 3.14а) соответствует подложке *c*-Si, кристаллическая структура которой представлена на вставке того же рисунка. Выше над необлученной подложкой *c*-Si располагается имплантированный слой Ag:PSi толщиной порядка 40 нм. Между подложкой *c*-Si и Ag:PSi наблюдается тонкий, толщиной  $\sim 2$  нм слой интерфейса, являющийся переходным между кристаллической и аморфной фазами Si. В слое Ag:PSi вдоль всего среза на верхней его стороне (поверхности образца) наблюдаются



**Рис. 3.14.** ПЭМ-изображения: поперечного среза приповерхностного слоя Ag:PSi, имплантированного ионами  $\text{Ag}^+$  при  $D = 1.5 \cdot 10^{17}$  ион/ $\text{cm}^2$  и  $J = 8$  мкА/ $\text{cm}^2$  (HT 7700 Excellence) (а) и увеличенное изображение слоя Ag:PSi (б). На вставке микродифракция от наночастиц Ag (JEM-2100).



ионно-синтезированные наночастицы Ag. Также на поверхности образца, над слоем Ag:PSi присутствуют остатки эпоксидного клея, который использовался при пробоподготовке срезов. На рис. 3.14б показано увеличенное ПЭМ-изображение имплантированного приповерхностного участка образца с наночастицами Ag. На выбранном локальном участке размеры частиц варьируются от 5 до 20 нм. На вставке рис. 3.14б показана микродифракция от Ag наночастиц, которая соответствует гранецентрированной кристаллической фазе Ag наночастиц с разной ориентацией.

Таким образом, при использовании низкоэнергетической имплантации *c*-Si ионами  $\text{Ag}^+$  с  $E = 30$  кэВ при  $D$  от  $1.25 \cdot 10^{15}$  до  $1.5 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup>, и  $J$  от 2 до 15 мкА/см<sup>2</sup> установлено следующее. При значении  $D = 1.3 \cdot 10^{14}$  ион/см<sup>2</sup> приповерхностная область Si полностью аморфизуется. Начиная с  $D = 3.1 \cdot 10^{15}$  ион/см<sup>2</sup>, в области *a*-Si слоя происходит зарождение однородных по размеру наночастиц Ag. При дальнейшем росте  $D$  зафиксировано повышение количества наночастиц, размеры которых увеличиваются от 5 до 50 нм. При  $D = 1.5 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup> на поверхности имплантированного Si наблюдается формирование открытых пор глубиной ~50–60 нм, диаметром ~200–250 нм и толщиной стенок ~60–80 нм. При этом размерное распределение наночастиц Ag становится бимодальным, состоящим из двух фракций: мелкие наночастицы (5–10 нм), располагающиеся равномерно по всему образцу, и крупные (40–50 нм), лежащие на стенках пор. Таким образом, совместное использование взаимодополняющих методов микроскопии (СЭМ, СЗМ и ПЭМ) и их вариаций позволяет подробно охарактеризовать сложные поверхностные структуры, что и было продемонстрировано на примере композиционного материала Ag:PSi, сформированного ионной имплантацией.

В работах [101, 102] было показано, что при имплантации *c*-Si ионами  $\text{Ag}^+$  с низкой  $E = 30$  кэВ и высокой  $D = 1.5 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup> одновременно с синтезом наночастиц Ag и формированием пористой структуры PSi, происходит эффективное распыление поверхности полупроводника. Несмотря на то, что в научной литературе вопросам распыления Si при ионной имплантации уделено достаточно много внимания [111, 112], информация о характере распыления Si, связанная конкретно с тяжелым ионом  $\text{Ag}^+$ , отсутствует. Поэтому были проведены количественные эксперименты по ионному низкоэнергетическому распылению Si в зависимости от  $J$  и  $D$  при облучении ионами  $\text{Ag}^+$ . В качестве подложек для ионной имплантации использовались монокристаллические пластины *c*-Si с кристаллографической ориентацией (100). Имплантация проводилась ионами  $\text{Ag}^+$  с  $E = 30$  кэВ для различных значений  $D$  в интервале  $1.5 \cdot 10^{15}$  до  $1.5 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup> при постоянной величине  $J = 8$  мкА/см<sup>2</sup>, а также для фиксированной  $D = 1.5 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup> при  $J = 2, 5, 8, 15$  и  $20$  мкА/см<sup>2</sup>. Имплантация выполнялась на ионном ускорителе ИЛУ-3 при комнатной температуре облучаемой подложки и нормальном падении пучка ионов на облучаемую поверхность *c*-Si. С целью изучения процесса распыления Si ионами  $\text{Ag}^+$ , а также определения эффективного коэффициента распыления  $k$  имплантированного пористого слоя Ag:PSi, на поверхности Si формировалась граница между облученным и необлученным участком образца (ступенька). Для этого ионная имплантация *c*-Si осуществлялась через Cu-Ni маску-сетку с размером ячеек 90 мкм с

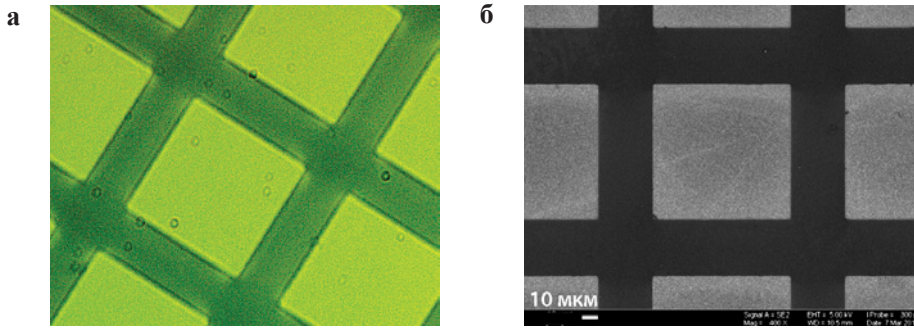
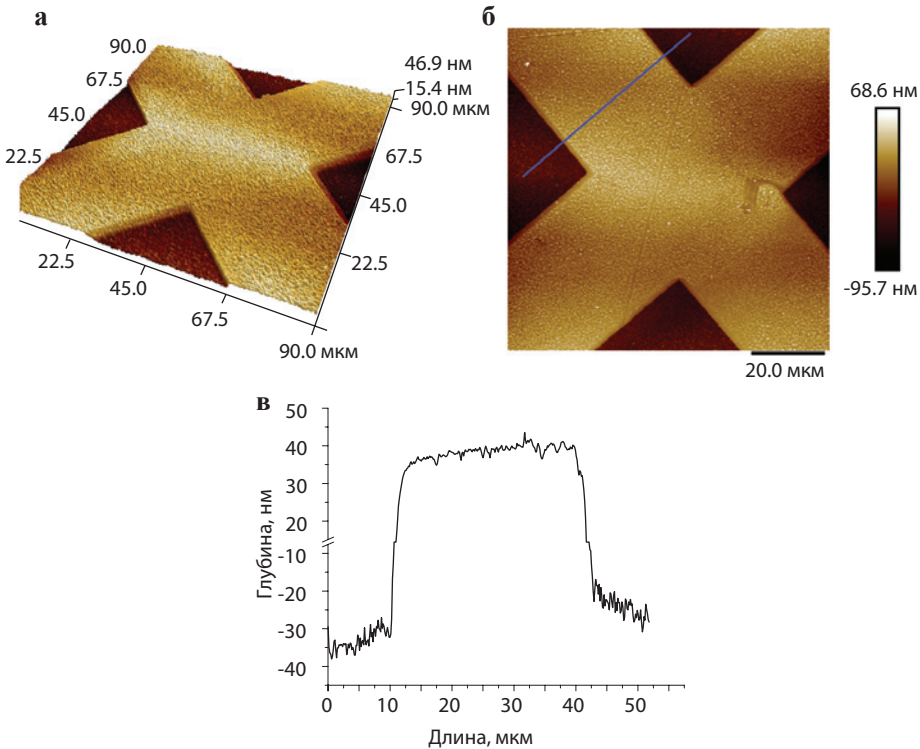


Рис. 3.15. Изображения, полученные на оптическом микроскопе (а) и СЭМ (б) поверхности Si, имплантированного через маску ионами  $\text{Ag}^+$  при  $D = 1.5 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup> и  $J = 8$  мкА/см<sup>2</sup>.

периодом 125 мкм, помещаемую на поверхность образца во время облучения. Была определена зависимость изменения толщины ( $h$ ) распыленного слоя от длительности ионного облучения ( $D$ ).

На рис. 3.15а приведен пример изображения, полученного на оптическом микроскопе при наблюдении на отражение от поверхности образца  $\text{Ag:PSi}$ , подвергнутого имплантации ионами  $\text{Ag}^+$  через маску при максимальном используемом значении  $D = 1.5 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup> и  $J = 8$  мкА/см<sup>2</sup>. На приведенном рисунке видно наличие на поверхности образца периодической структуры с отдельными квадратными ячейками, совпадающими по геометрическим размерам с наложенной маской-сеткой. Также можно отчетливо выделить цветовое различие между облученными участками образца, незакрытые сеткой (ярко-желтого светлого цвета), отличающиеся от стенок ячеек, скрытых маской (темно-зеленого цвета). Подтверждением образования поверхностной периодической структуры в результате имплантации  $c\text{-Si}$  ионами  $\text{Ag}^+$  через маску также служит изображение того же образца, полученного на СЭМ (рис. 3.15б).

С целью наблюдения более детальной картины на границе сформированной имплантацией периодической структуры по поверхности образцов и проведения количественных оценок формируемых профилей – определения зависимости изменения толщины ( $h$ ) распыленного слоя от длительности ионного облучения ( $D$ ) были проведены измерения на СЗМ. На СЗМ-изображениях (рис. 3.16) приведен фрагмент периодической структуры образца, полученного при  $D = 1.5 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup> и  $J = 8$  мкА/см<sup>2</sup>. На трехмерном СЗМ-изображении (рис. 3.16а) отчетливо видно, что неимплантированная поверхность  $c\text{-Si}$  в виде стенки решетки (находящаяся под маской во время облучения) возвышается над ионно-распыленными ячейками решетки. Также в соответствии с цветовой шкалой, приведенной справа от изображения участка (рис. 3.16б), можно заключить, что светлые желтые участки, соответствующие неимплантированной (защищенной маской) области образца возвышаются над имплантированными квадратными фрагментами поверхности, проявляющиеся темным коричневым цветом. Как было отмечено, крупное по масштабу изображение позволяет провести количественные



**Рис. 3.16.** Трехмерное (а) и плоское (б) СЗМ-изображения поверхности Si, имплантированного через маску ионами  $\text{Ag}^+$  при  $D = 1.5 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup> и  $J = 8$  мкА/см<sup>2</sup>. Профиль получен при измерении поперек стенки ячейки и вдоль линии, проведенной на рис. 3.16б (в).

замеры и получить оценки размерных параметров сформированных ячеек. В качестве примера для данного образца, определен профиль (рис. 3.16в), измеренный поперек стенки ячейки, как это показано линией на рис. 3.16б. Из полученного профиля установлено, что  $h = 60$  нм.

В ходе проведенных экспериментов по ионной имплантации через маску для различных  $D$  и постоянном значении  $J = 8$  мкА/см<sup>2</sup> зарегистрировано на СЗМ появление ступеньки (распыления) при разумных погрешностях измерения для образцов Ag:Si, сформированных при  $D \geq 2.5 \cdot 10^{16}$  ион/см<sup>2</sup>. Поэтому для образцов, полученных в интервале  $D$  от  $2.5 \cdot 10^{16}$  до  $1.5 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup>, и были проведены измерения профилей поверхности и определены значения  $h$ . Как результат, на рис. 3.17 приведена зависимость  $h(D)$  для имплантированной ионами  $\text{Ag}^+$  поверхности Ag:Si, из которой следует, что величина  $h$  монотонно и линейно увеличивается с ростом  $D$ .

Как следует из представленных данных, при имплантации ионами  $\text{Ag}^+$  *c*-Si с ростом  $D$  поверхность образца аморфизуется и перестает быть ровной и гладкой, а также насыщается ионами  $\text{Ag}^+$ , которые приводят к образованию наночастиц Ag. Поэтому говорить о коэффициенте распыления  $k$  для чистого Si не совсем правомерно. Однако, экспериментальные значения  $h$  позволяют определить значения некоего эффективного коэффициента

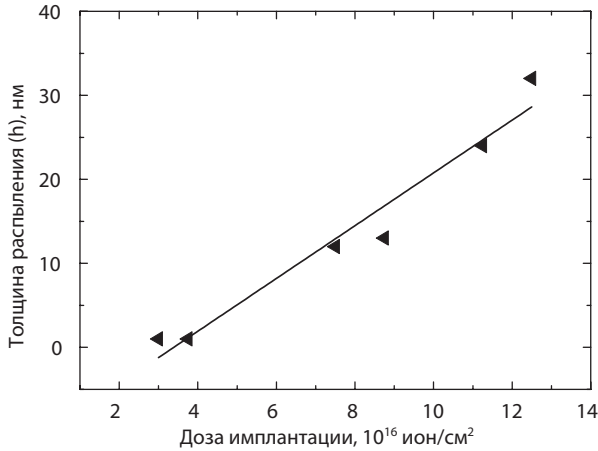


Рис. 3.17. График зависимости  $h$  для образцов Ag:PSi, сформированных при различных значениях  $D$  и фиксированной величине  $J = 8$  мкА/см<sup>2</sup>.

распыления  $k_{эфф}(D)$ , характеризующего образцы Ag:Si, сформированные на различных этапах ионной имплантации. Из линейного экспериментального профиля (рис. 3.17) следует, что  $k_{эфф}(D)$  оказывается постоянной величиной. По определению

$$k_{эфф}(D) = \Delta v_{Si} / \Delta v_{Ag} , \quad (3.1)$$

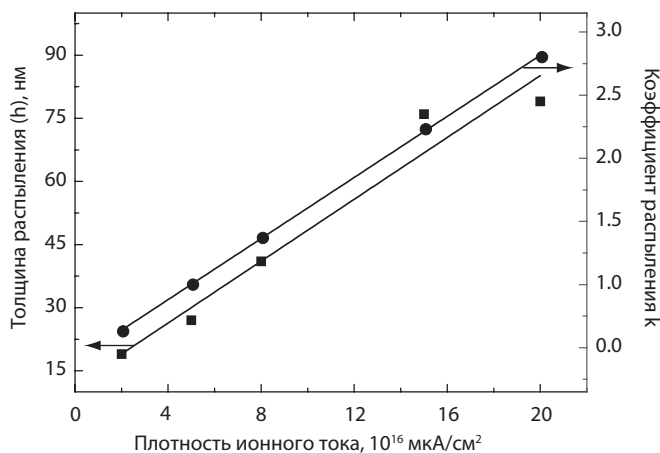
где  $\Delta v_{Si}$  – количество выбитых атомов из облучаемого материала, а  $\Delta v_{Ag}$  – количество имплантированных ионов  $Ag^+$ , участвующих в ионном распылении. Для конкретной  $D$

$$\Delta v_{Si} = \rho S \Delta h N_A / M , \quad (3.2)$$

где  $\rho$  – плотность Si,  $S$  и  $\Delta h$  площадь и высота распыленного имплантацией слоя,  $N_A$  – постоянная Авогадро,  $M$  – молярная масса Si. Таким образом, оцененная величина составляет  $k_{эфф}(D) = 1.6$ .

Отдельного внимания заслуживают измерения, проведенные по подобной методике для образцов, сформированных при постоянном значении  $D = 1.5 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup>, но для различных значений  $J$  [113, 114]. На рис. 3.18 приведены экспериментальные данные зависимости  $h(J)$  и  $k_{эфф}(J)$ . Очевидно, что  $k_{эфф}(J)$  будет менять свою величину при изменении  $J$  во время имплантации c-Si ионами  $Ag^+$ .

Согласно литературным данным [115], в зависимости от механизма протекания процесса различают столкновительное распыление (называемое также физическим или ионным), распыление вследствие электронных процессов (электронное распыление) и химическое распыление. В рассматриваемом случае при имплантации столкновительное распыление связано с передачей кинетической энергии от ускоренного иона ( $Ag^+$ ) атомам облучаемой матрицы



**Рис. 3.18.** График зависимости  $h$  (■) и  $k$  (●) для образцов Ag:PSi, сформированных при различных значениях  $J$  и фиксированной величине  $D = 1.5 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup>.

(Si), оно является доминирующим в той области энергий бомбардирующих ионов, где преобладают упругие удельные потери энергии падающих ионов (ядерные торможения). Вследствие этого некоторые атомы приобретают энергию, превышающую их энергию связи поверхностных атомов, и покидают мишень. При имплантации Si ионами  $Ag^+$  с энергией 30 кэВ как раз и доминируют ядерные торможения, поэтому распылением вследствие электронных процессов, обусловленных энергией, затрачиваемой электронами на возбуждение и ионизацию атомов Si, можно пренебречь. Также нет необходимости рассматривать химическое распыление, обусловленное химическими реакциями падающих ионов  $Ag^+$  и атомов Si (за отсутствием таковых) с образованием на поверхности образца летучих соединений.

Теории столкновительного распыления основаны на рассмотрении каскадов упругих столкновений в облучаемых матрицах, при этом различают три режима [115]. Первый – это режим прямого выбивания атомов мишени, который возникает при имплантации мишеней легкими ионами. Протяженность каскадов невелика, и значительный вклад в распыление дают первично выбитые атомы. Второй механизм называют режимом линейных каскадов, и он реализуется для большинства ионов (кроме самых тяжелых) с энергиями от единиц до десятков килоэлектронвольт, что согласуется с применяемой энергией 30 кэВ. Плотность распределения атомов мишени, выбитых из своих равновесных положений невелика, так что преобладают столкновения движущихся атомов с неподвижными атомами облучаемой матрицы, тогда как столкновений движущихся атомов между собой не происходит. Третьим режимом является режим нелинейных каскадов (тепловых пиков – локального разогрева облучаемого материала, при передаче энергии от падающего иона к атомам мишени). Он характерен для ионов с большой массой. При этом плотность распределения атомов отдачи в матрице настолько высока,

что большинство атомов внутри некоторого объема (объема теплового пика) находятся в движении.

Очевидно, что для достаточно тяжелых ионов  $\text{Ag}^+$ , рассматриваемых в настоящем примере, первый режим распыления исключается, и наблюдаемые процессы должны характеризоваться каскадными теориями. При этом достаточно сложно отдать предпочтение линейному или нелинейному режимам каскадов.

Представлены результаты впервые проведенных экспериментов по распылению имплантированного поверхностного слоя Si при его низкоэнергетическом облучении ионами  $\text{Ag}^+$ . Для этого была отработана прецизионная технология ионной имплантации через маску, а также выработана методика количественных СЗМ-измерений и оценок полученных структур. Установлено, что с ростом  $D$  поверхность Si аморфизуется и приобретает пористую структуру, а также в ней образуются наночастицы Ag. Экспериментально определены зависимости  $h(D)$  и  $h(J)$ . Показано, что распыление неоднородных по структуре и химическому составу имплантированных слоев на основе Si можно характеризовать эффективным коэффициентом распыления  $k_{\text{эф}}$ .

### Список литературы к главе 3

1. Barnes R.S.: Embrittlement of stainless steels and nickel-based alloys at high temperature induced by neutron irradiation // *Nature*. 1965. V. 206. P. 1307–1309.
2. Matthews M.D.: Electrical and electron microscopy observation on defects in ion implanted silicon // *Radiation Effects*. 1971. V. 11. P. 167–178.
3. Cullis A.G., Seidel T.E., Meek R.L.: Comparative study of annealed neon-, argon-, and krypton-ion implantation damage in silicon // *J. Appl. Phys.* 1978. V. 49. P. 5188–5198.
4. Revesz P., Wittmer M., Roth J., Mayer J.M.: Epitaxial regrowth of Ar-implanted amorphous silicon // *J. Appl. Phys.* 1978. V. 49. P. 5199–5206.
5. Wittmer M., Roth J., Revesz P., Mayer J.M.: Epitaxial regrowth of Ne- and Kr-implanted amorphous silicon // *J. Appl. Phys.* 1978. V. 49. P. 5207–5212.
6. Chu W.K., Kastl R.H., Lever R.F., Mader S., Masters B.J.: Distribution of irradiation damage in silicon bombarded with hydrogen // *Phys. Rev. B*. 1977. V. 16. P. 3851–3859.
7. Van Veen A., Schut H., Havvoort R.A., Fedorov A., Westerduin K.T.: Helium and hydrogen induced growth of microcavities in silicon // *Mater. Res. Soc. Proc.* 1994. V. 373. P. 499–508.
8. Wong-Lung J., Nygren E., Williams J.S.: Gettering of Au to dislocation and cavities in silicon // *Appl. Phys. Lett.* 1995. V. 67. P. 416–418.
9. Wong-Lung J., Ascheron C.E., Petravic M., Elliman R.G., Williams J.S.: Gettering of copper to hydrogen-induced cavities in silicon // *Appl. Phys. Lett.* 1995. V. 66. P. 1231–1233.
10. Wong-Lung J., Williams J.S., Elliman R.G., Nygren E., Eaglesham D.J., Jacobson D.C., Poate J.M.: Proximity gettering of Au to ion beam induced defects in silicon // *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B*. 1995. V. 96. P. 253–256.
11. Wong-Lung J., Williams J.S., Kinomura A., Nakano Y., Hayashi Y., Eaglesham D.J.: Diffusion and transient trapping of metals in silicon // *Phys. Rev. B*. 1999. V. 59. P. 7990–7998.
12. Bruel M.: Application of hydrogen ion beams to Silicon on insulator material technology // *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B*. 1996. V. 108. P. 313–319.
13. Lu X., Cheung N.W., Chu P.K., Doyle B.: Hydrogen induced silicon surface layer cleavage // *Appl. Phys. Lett.* 1997. V. 71. P. 1804–1806.
14. Myers S.M., Seibt M., Schröter W.: Mechanisms of transition-metal gettering in silicon // *J. Appl. Phys.* 2000. V. 88. P. 3795–3819.



15. Williams J.S., Ridgway M.C., Conway M.J., Wong-Lung J., Zhu X.F., Petracic M., Fortuna F., Ruault M.-O., Bernas H., Kinomura A., Nakano Y., Hayashi Y.: Interaction of defects and metals with nanocavities in silicon // *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B*. 2001. V. 178. P. 33–43.
16. Grisolia J., Cristiano F., Ben Assayag G., Claverie A.: Kinetic aspects of the growth of platelets and voids in H implanted Si // *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B*. 2001. V. 178. P. 160–164.
17. Perichaud I., Yakimov E., Martinuzzi S., Dubois C.: Trapping of gold by nanocavities induced by H<sup>+</sup> or He<sup>++</sup>-implantation in float zone and Czochralski grown silicon wafers // *J. Appl. Phys.* 2001. V. 90. P. 2806–2812.
18. Salcedo W.J., Peres E.E., Fernandez F.J.R., Rubim J.C.: Enhancement of the Raman photon spectra of porous silicon films by H<sup>+</sup> ion implantation // *Vibrat. Spectrosc.* 2004. V. 36. P. 135–140.
19. Тыщенко И.Е., Попов В.П., Талочкин А.Б., Гутаковский А.К., Журавлев К.С.: Формирование пленок нанокристаллического кремния имплантацией больших доз ионов H<sup>+</sup> в слой кремния на изоляторе и последующим быстрым термическим отжигом // *ФТП*. 2004. Т. 38. Вып. 1. С. 111–116.
20. Kinomura A., Suzuki R., Ohdaira T., Muramatsu M., He C., Oshima N., Matsumoto T., Tanoue H., Horino Y.: Temperature-dependent growth and transient state of hydrogen-induced nanocavities in silicon // *J. Appl. Phys.* 2008. V. 104. P. 34301-1–34301-6.
21. Реутов В.Ф., Залужный А.Г., Кобзев А.П., Сохацкий А.С.: Влияние плотности ионизирующих потерь энергии высокоэнергетических ионов висмута, криптона и ксенона на развитие водородных блистеров в кремнии // *ЖТФ*. 2009. Т. 79. Вып. 9. С. 63–70.
22. Malladi G., Huang M., Murray T., Novak S., Matsubayashi A., LaBella V., Bakhru H.: Synthesis and properties of ferromagnetic nanostructures embedded within a high-quality crystalline silicon matrix via implantation and nanocavity assisted gettering processes // *J. Appl. Phys.* 2014. V. 116. P. 054306-1–054306-9.
23. Naczas S., Yaqoob F., Huang M.: Effects of surface oxide layer on nanocavity formation and silver gettering in hydrogen ion implanted silicon // *J. Appl. Phys.* 2013. V. 114. P. 23502-1–23502-8.
24. Реутов В.Ф., Дмитриев С.Н., Сохацкий А.С., Залужный А.Г.: Особенности влияния облучения ионами железа на развитие гелиевых, водородных и дейтериевых блистеров в кремнии // *ЖТФ*. 2017. Т. 87. С. 221–227.
25. Donnelly S.E., Lucas A.A., Vigneron J.P.: The density of helium in bubbles in implanted materials: results from VUV absorption and ELL spectroscopy // *Radiation Eff.* 1983. V. 78. P. 337–347.
26. Elliman R.G., Johnson S.T., Short K.T., Williams J.S.: Epitaxial crystallization of doped amorphous silicon // *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 1983. V. 27. P. 229–238.
27. Donnelly S.E.: The density and pressure of helium in bubbles in implanted materials: a critical review // *Radiation Eff.* 1985. V. 90. P. 1–47.
28. Griffioen C.C., Evans J.H., De Jong P.C., Van Veen A.: Helium desorption/permeation from bubbles in silicon: a novel method of void production // *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B*. 1987. V. 27. P. 417–420.
29. Myers S.M., Follstaedt D.M., Stein H.J., Wampler W.R.: Deuterium bonding at internal surfaces in silicon // *Phys. Rev. B*. 1992. V. 47. P. 3914–3917.
30. Eaglesham D.J., White A.E., Feldman L.C., Moriya N., Jacobson D.C.: Equilibrium shape of Si // *Phys. Rev. Lett.* 1993. V. 70. P. 1643–1646.
31. Follstaedt D.M.: Relative free energies of Si surfaces // *Appl. Phys. Lett.* 1993. V. 62. P. 1116–1118.
32. Myers S.M., Follstaedt D.M., Bishop D.M.: Binding of copper and nickel to cavities in silicon formed by helium ion implantation // *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 1993. V. 316. P. 33–41.
33. Stein H.J., Myers S.M., Follstaedt D.M.: Infrared spectroscopy of chemically bonded hydrogen at voids and defects in silicon // *J. Appl. Phys.* 1993. V. 73. P. 2755–2764.
34. Myers S.M., Follstaedt D.M., Bishop D.M.: Binding of copper to nanocavities in silicon // *Mater. Sci. Forum.* 1994. V. 143–147. P. 1635–1640.
35. Ralnerl V., Fallica P.G., Percolla G., Battaglia A., Barbagallo M., Campisano S.U.: Gettering of metals by voids in silicon // *J. Appl. Phys.* 1995. V. 78. P. 3727–3735.
36. Siegele R., Weatherly G.C., Haugen H.K., Lockwood D.J., Howe L.M.: Helium bubbles in silicon: structure and optical properties // *Appl. Phys. Lett.* 1995. V. 66. P.1319–1321.
37. Dewerd W., Barancira T., Bukshpan S., Demuyneck S., Langouche G., Milats K., Verheyden J., Patten H.: Mössbauer study of the proximity gettering of cobalt atoms to He-induced nanosized voids in c-Si // *Phys. Rev. B*. 1996. V. 53. P. 16637–16643.



38. Fichtner P.F.P., Kaschny J.R., Yankov R.A., Mücklich A., Kreibig U., Skorupa W.: Overpressurized bubbles versus voids formed in helium implanted and annealed silicon // *Appl. Phys. Lett.* 1997. V. 70. P. 732–734.
39. Petersen G.A., Myers S.M., Follstaedt D.M.: Gettering of transition metals by cavities in silicon formed by helium ion implantation // *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res.* 1997. V. 127–128. P. 301–306.
40. Fichtner P.F.P., Kaschny J.R., Kling A., Trinkaus H., Yankov R.A., Mücklich A., Skorupa W., Zawislak F.C., Amaral L., da Silva M.F., Soares J.C.: Nucleation and growth of platelet bubble structure in He implanted silicon // *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res.* 1998. V. 136–138. P. 460–464.
41. McHugo S.A., Weber E.R., Myers S.M., Peterson G.A.: Gettering of iron to implantation induced cavities and oxygen precipitates in silicon // *J. Electrochem. Soc.* 1998. V. 145. P. 1400–1405.
42. Tonini R., Corni F., Frabboni S., Orraviani G., Cerofolini G.F.: High-dose helium-implanted single-crystal silicon: annealing behavior // *J. Appl. Phys.* 1998. V. 84. P. 4802–4808.
43. Corni F., Calzolari G., Frabboni S., Nobili C., Ottaviani G., Tonini R., Cerofolini G.F., Leone D., Servidori M., Brusa R.S., Karwasz G.P., Tiengo N., Zecca A.: Helium-implanted silicon: a study of bubble precursors // *J. Appl. Phys.* 1999. V. 85. P. 1401–1408.
44. Raineri V.: Voids in silicon substrates for novel applications // *Mater. Sci. Engin. B* 2000. V. 73. P. 47–53.
45. Raineri V., Saggio M., Rimini E.: Voids in silicon by He implantation: from basic to applications // *J. Mater. Res.* 2000. V. 15. P. 1449–1477.
46. Roqueta F., Ventura L., Grob J.J., Jerisian R.: Lateral gettering of iron by cavities induced by helium implantation in silicon // *J. Appl. Phys.* 2000. V. 88. P. 5000–5003.
47. Roqueta F., Alquier D., Ventura L., Dubois C., Jerisian R.: Boron gettering on cavities induced by helium implantation in Si // *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res.* 2001. V. 183. P. 318–322.
48. Oliviero E., David M.L., Beaufort M.F., Barbot J.F.: On the effects of implantation temperature in helium implanted silicon // *Appl. Phys. Lett.* 2002. V. 81. P. 4201–4203.
49. da Silva D.L., Fichtner P.F.P., Behar M., Peeva A., Koegler R., Skorupa W.: Implantation temperature dependence of He bubble formation in Si // *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res.* 2002. V. 190. P. 756–760.
50. David M.L., Beaufort M.F., Barbot J.F.: Effect of implant temperature on defects created using high fluence of helium in silicon // *J. Appl. Phys.* 2003. V. 93. P. 1438–1442.
51. Vishnyakov V.M., Donnelly S.E., Carter G.: The influence of impurities on the growth of helium-induced cavities in silicon // *J. Appl. Phys.* 2003. V. 94. P. 238–244.
52. Реутов В.Ф., Сохацкий А.С.: Упорядоченные гелиевые поры в аморфном кремнии, индуцированном облучением низкоэнергетическими ионами гелия // *ЖТФ.* 2003. Т. 73. Вып. 1. С. 73–78.
53. Kinomura A., Horino Y.: Gettering of copper to hydrogen-induced cavities in multicrystalline silicon // *J. Appl. Phys.* 2005. V. 99. P. 66102-1–66102-3.
54. Bruno E., Mirabella S., Priolo F.: He induced nanovoids for point-defect engineering in B-implanted crystalline Si // *J. Appl. Phys.* 2007. V. 101. P. 23515-1–23515-8.
55. Kilpeläinen S., Kuitunen K., Tuomisto F., Slotte J., Bruno E., Mirabella S., Priolo F.: Vacancy engineering by He induced nanovoids in crystalline Si // *Semicond. Sci. Technol.* 2009. V. 24. P. 15005-1–15005-4.
56. Hasanuzzaman M., Haddara Y.M., Knights A.P.: A mathematical model for void evolution in silicon by helium implantation and subsequent annealing process // *J. Appl. Phys.* 2012. V. 112. P. 64302-1–64302-10.
57. Галяутдинов М.Ф., Курбагова Н.В., Буйнова Э.Ю., Штырков Е.И., Бухараев А.А.: Исследование пористого кремния, полученного имплантацией ионов криптона и лазерным отжигом // *ФТП.* 1997. Т. 31. Вып. 9. С. 1130–1134.
58. Козловский В.В., Козлов В.А., Ломасов В.Н.: Модифицирование полупроводников пучками протонов. Обзор // *ФТП.* 2000. Т. 34. Вып. 2. 129–147.
59. Заслуженный А.Г., Сокурский В.Н., Тебус В.Н.: Гелий в реакторных материалах. М.: Энергоатомиздат 1988.
60. Садовский П.К., Челядинский А.Р., Оджаев В.Б., Тарасик М.И., Турцевич А.С., Васильев Ю.Б.: Создание геттера в кремнии путем имплантации ионов сурьмы // *ФТТ.* 2013. Т. 55. Вып. 6. С. 1071–1073.
61. Amran T.S., Hashim M.R., Al-Obaidi N.K., Yazid H., Adnan R.: Optical absorption and photoluminescence of gold nanoparticles deposited on porous silicon // *Nanoscale Res. Lett.* 2013. V. 8. P. 35-1–35-6.

62. Wang Y., Liu Y.P., Liang H.L., Mei Z.X., Du X.L.: Broadband antireflection on silicon surface realized by Ag nanoparticle-patterned black silicon // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2013. V. 12. P. 2345–2350.
63. Wang M., Wang X., Choshal S.: Deposition of platinum nanoparticles on *p*-type macroporous silicon wall // *Micro & Nano Lett.* 2013. V. 8. P. 465–469.
64. Kreibitz U., Volmer M.: Optical properties of metal clusters. Berlin: Springer 1995.
65. Atwater H.A., Polman A.: Plasmonics for improved photovoltaic devices // *Natur Materials.* 2010. V. 9. P. 205–213.
66. Степанов А.Л., Воробьев В.В., Нуждин В.И., Валеев В.Ф., Осин Ю.Н.: Анализ поверхности кремния, имплантированного ионами серебра, по спектрам отражения // *ЖПС.* 2017. Т. 84. № 5. С. 726–730.
67. Knight M.W., Sobhani H., Nordlander P., Halas N.J.: Photodetection with active optical elements // *Science.* 2011. V. 332. 702–704.
68. Галяметдинов Ю.Г., Шамилов Р.Р., Степанов А.Л.: Плазмонно-усиленная люминесценция квантовых точек CdSe на пористом кремнии с наночастицами серебра // *Известия Академии наук. Серия химическая.* 2016. № 11. С. 2773–2775.
69. Воробьев В.В., Рогов А.М., Осин Ю.Н., Брандт Н.Н., Нуждин В.И., Валеев В.Ф., Степанов А.Л.: Комбинационное рассеяние света молекулами красителя метилового оранжевого на поверхности кремния с ионно-синтезированными наночастицами серебра // *Оптика и спектроскопия.* 2018. Т. 124. Вып. 5. С. 617–622.
70. De La Luz Merino S., Morales-Morales F., Mendez-Blas A., Calixto M.E., Nieto-Caballero F.G., Garcia-Salgado G.: Applications of porous silicon formed by electrochemical etching using an electrolyte based on HF:formaldehyde // *Appl. Phys. A.* 2013. V. 111. P. 1077–1083.
71. Степанов А.Л., Нуждин В.И., Валеев В.Ф., Осин Ю.Н.: Способ изготовления пористого кремния // Патент РФ на изобретение № 2547515, 2015.
72. Степанов А.Л., Нуждин В.И., Валеев В.Ф., Осин Ю.Н.: Дифракционная периодическая микроструктура на основе пористого кремния // Патент РФ на изобретение № 2597801, 2016.
73. Campisano S.U., Foti G., Baeri P., Grimaldi M.G., Rimini E.: Solute trapping by moving interface in ion-implanted silicon // *Appl. Phys. Lett.* 1980. V. 37. P. 719–721.
74. Wilson R.G.: The regrowth of implantation damage in silicon studied via silver depth profiling // *J. Appl. Phys.* 1986. V. 60. P. 2810–2813.
75. Bollmann J., Klose H., Mertens A.: Formation of Schottky junction by ion implantation // *Phys. Stat. Sol. A.* 1986. V. 97. P. K95–K99.
76. Czarnecka-Such E., Kisiel A.: Analysis of reflectivity spectra of silicon implanted with 70 keV B, Si, and Ag ions // *Surf. Sci.* 1988. V. 193. P. 221–234.
77. Kinomura A., Williams J.S., Wong-Leung J., Petravic M.: Gettering of platinum and silver to cavities formed by hydrogen implantation in silicon // *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B.* 1997. V. 127–128. P. 297–300.
78. Kinomura A., Williams J.S., Wong-Leung J., Petravic M.: Microstructural difference between platinum and silver trapped in hydrogen induced cavities in silicon // *Appl. Phys. Lett.* 1998. V. 72. P. 2713–2715.
79. Naczas S., Yaqoob F., Huang M.: Effects of surface oxide layer on nanocavity formation and silver gettering in hydrogen ion implanted silicon // *J. App. Phys.* 2013. V. 114. P. 23502-1–23502-8.
80. Martin M.S., Theodore N.D., Wei C.-C., Shao L.: Physical assembly of Ag nanocrystals on enclosed surfaces in monocrystalline Si // *Sci. Reports.* 2014. V. 4. P. 6744-1–6744-6.
81. Wahl U., Correia J.C., Vantomme A.: Lattice location of implanted Ag in Si // *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res.* 2002. V. 190. P. 543–546.
82. Baber N., Grimmeiss H.G., Kleverman M., Omling P., Iqbal M.Z.: Characterisation of silver-related deep levels in silicon // *J. Appl. Phys.* 1987. V. 62. P. 2853–2857.
83. Ali A., Iqbal M.Z., Baber N.: Effects of annealing and a irradiation on deep levels in silver-doped *n*-type silicone // *J. Appl. Phys.* 1995. V. 77. P. 3315–3322.
84. Yarykin N., Sachse J.-U., Lemke H., Weber J.: Silver-hydrogen interaction in crystalline silicon // *Phys. Rev. B.* 1999. V. 59. P. 5551–5560.
85. Son N.T., Singh M., Dalfors J., Monemar B., Janzen E.: Electronic structure of a photoluminescent center in silver-doped silicon // *Phys. Rev. B.* 1994. V. 49. P. 17428–17431.
86. Olajos J., Kleverman M., Grimmeiss H.G.: High-resolution spectroscopy of silver-doped silicon // *Phys. Rev. B.* 1988. V. 38. P. 10633–10640.
87. Son N.T., Kustov V.E., Gregorkiewicz T., Ammerlaan C.A.J.: Electron-paramagnetic-resonance identification of silver centers in silicon // *Phys. Rev. B.* 1992. V. 46. P. 4544–4550.

88. Son N.T., Gregorkiewicz T., Ammerlaan C.A.J.: Magnetic resonance spectroscopy in silver-doped silicon // *J. Appl. Phys.* 1993. V. 73. P. 1797–1801.
89. Hai P.N., Gregorkiewicz T., Ammerlaan C.A.J., Don D.T.: Electron-paramagnetic-resonance study of silver-induced defects in silicon // *Phys. Rev. B.* 1997. V. 56. P. 4614–4619.
90. Singh A.K., Gryczynski K.G., McDaniel F.D., Park S.Y., Kim M., Neogi A.: Localized surface plasmon polariton enhanced radiative recombination in ion-implanted silicon emitters // *Appl. Phys. Express.* 2010. V. 3. P. 102201-1–102203.
91. Singh A.K., Gryczynski K.G., Park S.Y., Kim M., Neogi A.: Broad band light emission from Ag-ion implanted silicon nanocrystals // *Solid State Comm.* 2011. V. 151. P. 1405–1409.
92. Singh A.K., Gryczynski K.G., Neogi A.: Origin of room temperature broadband light emission and carrier dynamics in Ag ion-implanted silicon nanocrystals // *Opt. Mater. Express.* 2012. V. 2. P. 501–509.
93. Seo H.W., Chen Q.Y., Rusakova I.A., Zhang Z.H., Wijesundera D., Yeh S.W., Wang X.M., Tu L.W., Tu, Ho N.J., Wu Y.G., Zhang H.X., Chu W.K.: Formation of silver nanoparticles in silicon by metal vapor vacuum arc ion implantation // *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B.* 2012. V. 292. P. 50–54.
94. Dhoubhadel M.S., Rout B., Lakshantha W.J., Das S.K., D'Souza F.D., Glass G.A., McDaniel F.D.: Investigation of structural and optical properties of Ag nanoclusters formed in Si (100) after multiple implantations of low energies Ag ions and post-thermal annealing at a temperature below the Ag-Si eutectic point // *AIP Conf. Proc.* 2014. V. 1607. P. 16–23.
95. Dhoubhadel M.S., Lakshantha W.J., Lighthourne W.J., D'Souza F.D., McDaniel F.D.: Improvement in the photocurrent collection due to enhanced absorption of light by synthesizing staggered layers of silver nanoclusters in silicon // *AIP Conf. Proc.* 2017. V. 1671. P. 50–56.
96. Shi Y., Wang X., Liu W., Yang T., Xu R., Yang F.: Multilayer silver nanoparticles for light trapping in thin film solar cells // *J. Appl. Phys.* 2013. V. 113. P. 176101-1–176101-4.
97. Chernukha Y., Stashchuk V.S.: Optical and electronic properties of Si ion implantation of silver atoms // *Proc. SPIE.* 2015. V. 9395. P. 935910-1–935910-2.
98. Li W., Xiao X., Dai Z., Wu W., Cheng L., Mei F., Zhang X., Juang C.: Fabrication of highly homogeneous surface-enhanced Raman scattering substrates using Ag ion implantation // *J. Phys.: Condens. Matter.* 2016. V. 28. P. 254003-1–254003-6.
99. Mikšová R., Macková A., Jagerová A., Malinský P., Slepicka P., Švorc V.: Structural study and ion-beam channeling in Si <100> modified by  $Kr^+$ ,  $Ag^{+2+}$  and  $Au^{+2+}$  ions // *Appl. Surf. Sci.* 2018. V. 458. P. 722–733.
100. Modrić-Šahbazović A., Novaković M., Schmidt E., Gazdić I., Dokić V., Peruško D., Bibić N., Ronning C., Rakočević Z.: Silicon nanostructuring by Ag ions implantation through nanosphere lithography mask // *Opt. Mater.* 2019. V. 88. P. 508–515.
101. Stepanov A.L., Trifonov A.A., Osin Y.N., Valeev V.F., Nuzhdin V.I.: New way for synthesis of porous silicon using ion implantation // *Optoelectr. Adv. Mater. Rapid Comm.* 2013. V. 7. P. 692–297.
102. Stepanov A.L., Trifonov A.A., Osin Y.N., Valeev V.F., Nuzhdin V.I.: Fabrication of nanoporous silicon by  $Ag^+$ -ion implantation // *Nanoscience and nanoengineering.* 2013. V. 1. P. 134–138.
103. Баталов Р.И., Валеев В.Ф., Нуждин В.И., Воробьев В.В., Осин Ю.Н., Лебедев Д.В., Бухараев А.А., Степанов А.Л.: Синтез пористого кремния с наночастицами серебра методом низкоэнергетической ионной имплантации // *Известия вузов. Материалы электронной техники.* 2014. Т. 17. № 4. С. 295–300.
104. Степанов А.Л., Осин Ю.Н., Трифонов А.А., Валеев В.Ф., Нуждин В.И.: Новый подход к синтезу пористого кремния с наночастицами серебра методом ионной имплантации // *Российские нанотехнологии.* 2014. Т. 9. № 3-4. С. 53–56.
105. Stepanov A.L., Vorobev V.V., Osin Y.N., Ermakov M.A., Valeev V.F., Nuzhdin V.I.: Formation of nanoporous Si and Ge layers by low-energy by  $Ag^+$ -ion implantation // *Sci. J. Microelectronics.* 2014. V. 4. P. 11–17.
106. Воробьев В.В., Осин Ю.Н., Ермаков М.А., Валеев В.Ф., Нуждин В.И., Степанов А.Л.: Дифракция отраженных электронов от нанопористого кремния, сформированного низкоэнергетической имплантацией ионами серебра // *Нанотехнологии.* 2015. Т. 1. С. 45–52.
107. Stepanov A.L., Nuzhdin V.I., Valeev V.F., Vorobev V.V., Kavetsky T.S., Osin Y.N.: Synthesis of porous silicon by ion implantation // *Rev. Adv. Mater. Sci.* 2015. V. 40. P. 155–164.
108. Шварц А., Кумар М., Адамс Б.М., Филд Д.: Метод дифракции отраженных электронов в материаловедении. Москва: Техносфера 2014.
109. Жу У., Уанг Ж.Л. (ред.): Растровая электронная микроскопия для нанотехнологий. Методы и применение. М: Бином 2006.

110. Базаров В.В., Нуждин В.И., Валеев В.Ф., Воробьев В.В., Ю.Н. Осин, Степанов А.Л.: Анализ поверхности кремния, имплантированного ионами серебра, методами спектральной эллипсометрии и дифракции отраженных электронов // ЖПС. 2016. Т. 83. № 1. С. 53–57.
111. Глазов В.М., Земсков В.С.: Физико-химические основы легирования полупроводников. М.: Наука 1967.
112. Stepanov A.L., Nuzhdin V.I., Valeev V.F., Vorobev V.V., Rogov A.M., Osin Y.N.: Study of silicon surface implanted by silver ions // Vacuum. 2019. V. 7. P. 353–357.
113. Nastasi M., Mayer J.W., Hirvonen J.K.: Ion-solid interactions. Fundamentals and applications. Cambridge: Cambridge Univ. Press 1996.
114. Бериш Р.М. (ред.): Распыление твердых тел ионной бомбардировкой. М: Мир 1984.
015. Машков Е.С. (ред.): Фундаментальные и прикладные аспекты распыления твердых тел. М.: Мир 1989.

---

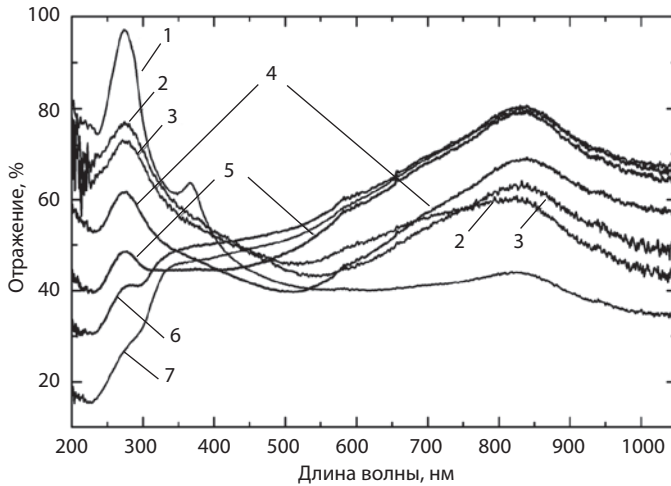
# ГЛАВА 4. ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЛОЕВ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ С НАНОЧАСТИЦАМИ СЕРЕБРА, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ИОННОЙ ИМПЛАНТАЦИИ

## 4.1. Оптическое отражение слоев пористого кремния с ионно-синтезированными наночастицами серебра

Оптическое отражение является одной из важнейших характеристик, которая используется на практике для описания спектроскопических поглотительных свойств различных веществ элементов, и, зачастую, находит широкое практическое применение, например, при создании и изготовлении солнечных батарей. Как обсуждалось в предисловии, с целью повышения поглотительной способности Si солнечных элементов относительно недавно был предложен подход, заключающийся в использовании в структуре Si наночастиц Ag малых размеров ( $<30$  нм), в которых под действием света возникает ППР.

В настоящее время для формирования композиционных слоев с наночастицами Ag используются методы вакуумного осаждения, электронной литографии, различные химические подходы и т.д. Особый интерес вызывает технология ионной имплантации, которая активно используется в промышленной Si микроэлектронике. Однако исследований по синтезу наночастиц Ag в матрице Si при ионной имплантации для приложений в солнечной энергетике ранее не проводилось. В этом параграфе представлены результаты исследования спектров отражения видимого спектрального диапазона для композитов, полученных в широком интервале  $D$  от  $5.0 \cdot 10^{14}$  до  $1.5 \cdot 10^{17}$  ион/ $\text{см}^2$ , позволившие определить оптические характеристики слоев Ag:Si [1, 2].

Для данного исследования в качестве подложки были использованы пластины  $c$ -Si с полированной поверхностью с кристаллографической ориентацией (100) толщиной 0.5 мм, непрозрачные в видимом диапазоне спектра. Имплантация  $c$ -Si проводилась ионами  $\text{Ag}^+$  при  $E = 30$  кэВ,  $J = 8$  мкА/ $\text{см}^2$  и различных значениях  $D$  от  $5.0 \cdot 10^{14}$  до  $1.5 \cdot 10^{17}$  ион/ $\text{см}^2$  на ионном ускорителе ИЛУ-3 при комнатной температуре облучаемых подложек. Спектры оптического отражения были измерены на спектрометре AvaSpec 2048 (Avantes) при нормальном угле падения зондирующего и отраженного светового луча к поверхности образцов через спаренный волновод в спектральном диапазоне от 220 и до 1100 нм при комнатной температуре. Локальная морфология и структура поверхности имплантированного Si анализировались на СЭМ Merlin (Carl Zeiss), оснащенном детектором дифракции отраженных электронов HKL NordLys (Oxford Instruments).



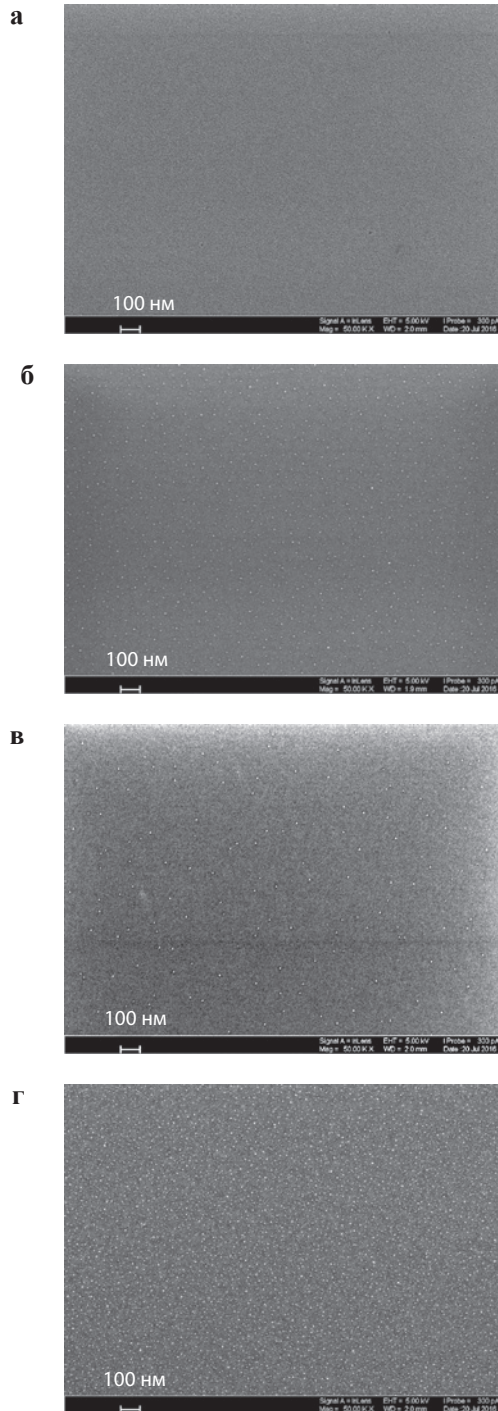
**Рис. 4.1.** Спектры отражения поверхности неимплантированного *c*-Si (1) и слоев Ag:Si, сформированных имплантацией ионами  $\text{Ag}^+$  при различных  $D$ :  $5.0 \cdot 10^{14}$  (2);  $5.0 \cdot 10^{15}$  (3);  $2.5 \cdot 10^{16}$  (4);  $5.0 \cdot 10^{16}$  (5);  $6.2 \cdot 10^{16}$  (6);  $1.5 \cdot 10^{17}$  (7) ион/ $\text{см}^2$ .

Ранее было показано, что толщина имплантированного слоя в образце Ag:Si, сформированного при облучении с  $E = 30$  кэВ, составляет порядка 40 нм [3]. При этом глубина проникновения света в ближнем ультрафиолетовом диапазоне в Si, как указано в работе [4], составляет  $\sim 25$  нм, что оказывается в пределах толщины имплантированного слоя. В этом же исследовании [4] приведены первые экспериментальные данные по спектрам отражения для Si, имплантированного ионами  $\text{Ag}^+$  при относительно низкой энергии 70 кэВ и только для малых величин  $D$  от  $5.0 \cdot 10^{12}$  до  $5.0 \cdot 10^{14}$  ион/ $\text{см}^2$  ( $< 10^{15}$  ион/ $\text{см}^2$ ). При этом сами измерения ограничиваются лишь узким спектральным интервалом видимого диапазона от 210 до 387 нм [4].

Спектры отражения слоев Ag:Si, сформированных при более высоких значениях  $D = 5.0 \cdot 10^{14}$ – $1.5 \cdot 10^{17}$  ион/ $\text{см}^2$ , и для неимплантированной поверхности *c*-Si приведены на рис. 4.1.

На коротковолновом участке спектра отражения исходного *c*-Si (рис. 4.1, кривая 1) расположены известные полосы с максимумами 268 нм (4.56 эВ) и 366 нм (3.39 эВ), обусловленные межзонными переходами вблизи  $L$  и  $X$  точек зоны Бриллюэна [5]. Кроме того, для *c*-Si в длинноволновой области спектра наблюдается низкоинтенсивная широкая полоса отражения с максимумом вблизи 850 нм (1.45 эВ). Данная полоса присутствует в спектрах *c*-Si, приведенных в различных публикациях, например [6, 7], однако природа этой полосы не объясняется. В некоторых частных сообщениях упоминается, что полоса с максимумом 850 нм может проявляться в случае различных механических обработок поверхности Si, но, в любом случае, данное обстоятельство требует отдельного изучения.

Как следует из рис. 4.1, для образца Ag:Si, имплантированного при наименьшей дозе  $5.0 \cdot 10^{14}$  ион/ $\text{см}^2$ , наблюдается снижение интенсивности полосы отражения с максимумом 268 нм до 75% и полное пропадание полосы при 366



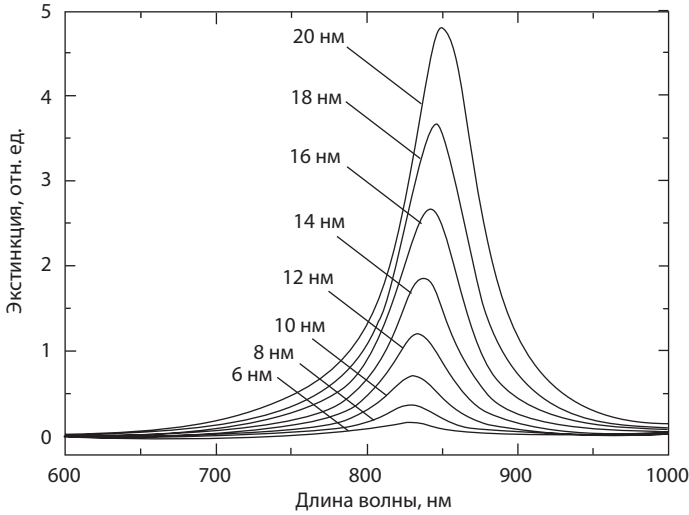
**Рис. 4.2.** СЭМ-изображения поверхностей неимплантированного c-Si (а) и Ag:Si, сформированных имплантацией ионами Ag<sup>+</sup> при различных дозах:  $5.0 \cdot 10^{15}$  (б),  $2.5 \cdot 10^{16}$  (в) и  $5.0 \cdot 10^{16}$  (г) ион/см<sup>2</sup>.



нм относительно спектра *c*-Si (рис. 4.1, кривая 2). Происходящие изменения в оптическом спектре имплантированного *c*-Si объясняются аморфизацией его поверхностного слоя (*a*-Si). Качественно-подобные закономерности в изменениях на коротковолновом диапазоне оптических спектров были зарегистрированы ранее после имплантации *c*-Si тяжелыми ионами ( $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Sb}^+$ ,  $\text{As}^+$ ,  $\text{Xe}^+$ ) в интервале энергий облучения от 40 до 100 кэВ для низких доз  $<10^{15}$  ион/см<sup>2</sup> [4, 7, 8]. Для данных образцов в этих работах было сделано заключение, что спектральные изменения вызваны именно аморфизацией Si. При этом они не были обусловлены возможными морфологическими микроразрушениями поверхности Si при его имплантации малыми дозами, которые бы приводили к рэлеевскому рассеянию света на микроструктурах и, как следствие, к снижению оптического отражения в ультрафиолетовой области спектра. Как следует из проведенных СЭМ-наблюдений, морфология поверхности для образца Ag:Si (до  $D = 5.0 \cdot 10^{14}$  ион/см<sup>2</sup>) остается гладкой и неизменной, как у исходной пластины *c*-Si (рис. 4.2а). Формирование аморфного слоя подтверждается наблюдениями по методике ДОЭ (глава 1, параграф 3.3). В результате ионной имплантации кристаллографическая картина из линий Кикучи для исходного *c*-Si трансформируется в изображение, состоящее из аморфных колец *a*-Si.

В отличие от ранних измерений спектров отражения имплантированного Si, проводимых в области ультрафиолета [4, 7, 8], для всех образцов Ag:Si, полученных при высокодозовой имплантации, на длинноволновом участке спектра от 500 до 1050 нм (на том же спектральном интервале, где находится собственная слабовыраженная полоса отражения *c*-Si) зарегистрирована новая широкая полоса, интенсивность которой увеличивается от 60 до 80%, а максимум смещается от 820 до 850 нм с ростом ионной дозы до  $5.0 \cdot 10^{16}$  ион/см<sup>2</sup> (рис. 4.1, кривые 2–5). Зарождение и развитие данной полосы отражения сопровождается появлением на СЭМ-изображениях сопутствующих образцов (рис. 4.2б–г) светлых пятен на фоне однородной серой поверхности Si, которые в главе 3 (параграф 3.2 и 3.3) были интерпретированы как ионно-синтезированные наночастицы Ag. Средний размер наночастиц составляет порядка 5–10 нм, и, как видно из рис. 4.2, с ростом ионной дозы их количество увеличивается. Поэтому длинноволновые полосы отражения с максимумами 820–850 нм в образцах Ag:Si следует соотнести с отражением, обусловленным ППР в наночастицах Ag [9]. Подобное плазмонное отражение ранее наблюдалось в соответствующих спектральных областях видимого диапазона и подробно исследовалось для наночастиц Ag, синтезированных ионной имплантацией в силикатных стеклах (глава 2, параграф 2.2.3).

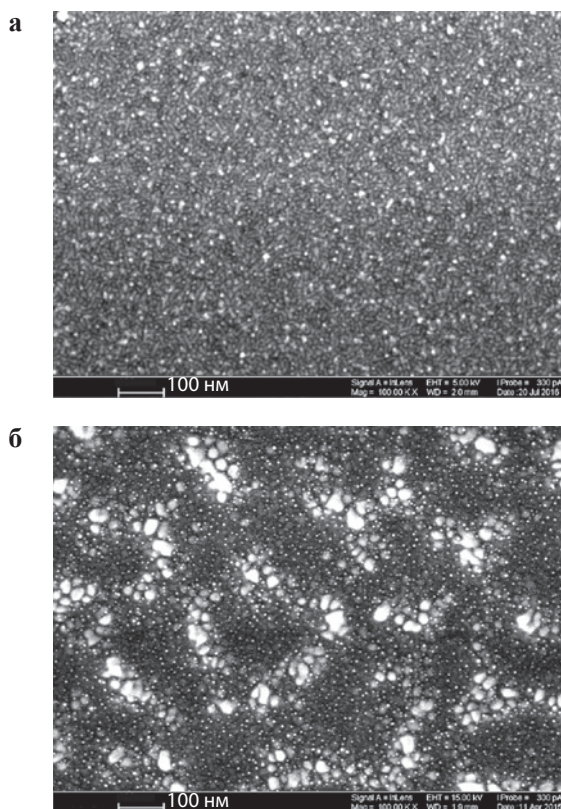
Для подтверждения соответствия экспериментальных длинноволновых полос отражения для образцов Ag:Si с МН было проведено моделирование спектров экстинкции наночастиц Ag, помещенных в матрицу Si, в рамках электромагнитной теории Ми по методике, приведенной в работе [10]. На рис. 4.3 представлены полученные спектры экстинкции Ми-резонансов наночастиц Ag различных размеров от 6 до 20 нм. Как следует из расчетов, в спектральной области от 700 до 950 нм присутствуют полосы экстинкции, максимум которых смещается в длинноволновую сторону с увеличением



**Рис. 4.3.** Расчетные спектры оптической экстинкции наночастиц Ag, находящихся в матрице Si, в зависимости от их размера. Размер частиц приведен для каждого спектра.

размеров наночастиц Ag. Данные полосы Ми-резонансного поглощения проявляются в том же спектральном видимом диапазоне, как и длинноволновые полосы в спектрах образцов Ag:Si (рис. 4.1), что позволяет сделать заключение об их качественном согласии. Отметим, что экспериментальные спектры выглядят несколько шире расчетных, поэтому можно предполагать, что регистрируемые спектры отражения состоят из суперпозиции спектров отдельных наборов наночастиц Ag различного размера. Оценки разброса наночастиц по размерам в данном примере не проводились вследствие их малости (рис. 4.2). Об увеличении поглощения тонкого слоя Si после его имплантации ионами  $\text{Ag}^+$  с  $E = 58\text{--}78$  кэВ и  $D = 1.0 \cdot 10^{16}\text{--}1.75 \cdot 10^{16}$  ион/см<sup>2</sup> сообщается и в работе [11]. Авторы этой работы в дискуссии также связывают данный эффект с образованием в облучаемом слое Si наночастиц Ag размерами до 20 нм, хотя и не привлекают для обсуждения их плазмонное поглощение.

Другой отличительной особенностью дозовой зависимости оптического отражения образцов Ag:Si в длинноволновой области спектра (рис. 4.1) является неизменность формы и интенсивности плазмонной полосы отражения наночастиц Ag в интервале  $D$  от  $5.0 \cdot 10^{16}$  до  $1.5 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup>. Данное обстоятельство, по-видимому, объясняется ранее рассматриваемым эффектом (глава 2, параграф 2.1) и показанным в работе [12], заключающемся в том, что при достижении определенной дозы и при активном распылении поверхности профиль распределения имплантированных ионов по глубине образца не изменяется. Иначе говоря, количество имплантированных ионов, в данном случае  $\text{Ag}^+$ , сопоставимо с долей этих же ионов, распыленных из облучаемого Si. Аналогично этому количеству ионно-синтезированных наночастиц, начиная с определенной дозы ( $\sim 5.0 \cdot 10^{16}$  ион/см<sup>2</sup>) имплантации в



**Рис. 4.4.** СЭМ-изображения поверхности Si, имплантированного ионами  $\text{Ag}^+$  при дозах:  $6.2 \cdot 10^{16}$  (а) и  $1.5 \cdot 10^{17}$  (б) ион/ $\text{cm}^2$ . Изображения приведены в увеличенном масштабе, по сравнению с рис. 4.2.

слое  $\text{Ag}:\text{Si}$ , также не изменяется. Экспериментально распыление поверхности Si при высокодозовой имплантации ионами  $\text{Ag}^+$  было продемонстрировано в работах, цитируемых в главе 3 (параграф 3.3).

В отличие от длинноволновой полосы отражения наночастиц Ag, на коротковолновом участке спектра (220–420 нм) образца  $\text{Ag}:\text{Si}$  наблюдается монотонное интегральное снижение интенсивности отражения Si с ростом  $D$  от  $5.0 \cdot 10^{14}$  до  $1.5 \cdot 10^{17}$  ион/ $\text{cm}^2$ . Если, как это здесь уже обсуждалось, данная закономерность для полосы с максимумом 268 нм при малых дозах имплантации объясняется аморфизацией Si, то для интегрального понижения интенсивности отражения следует рассматривать эффект структурирования облучаемой поверхности Si, как это предсказывалось в работах [4, 6]. Действительно, как следует из электронно-микроскопических наблюдений имплантированных образцов (рис. 4.4а), начиная примерно с  $D = 6.2 \cdot 10^{16}$  ион/ $\text{cm}^2$ , на СЭМ-изображениях, помимо образования наночастиц Ag, отчетливо просматривается разрушение гладкой поверхности Si. Как было показано, имплантация Si более высокими  $D$  приводит к формированию на ее поверхности пористой структуры (рис. 4.4б), как результат интенсивного

распыления поверхности при облучении ионами  $\text{Ag}^+$  (глава 3, параграф 3.3). Размерные параметры поверхностных структур сопоставимы с длинами волн света ультрафиолетового диапазона. Поэтому такие структуры приводят к рэлеевскому рассеянию света по всем возможным направлениям (не только по зеркальному), что вызывает интегральное снижение интенсивности в коротковолновой области спектра отражения. Известно, что пористые и волокнистые материалы на основе Si с близкими по размеру микроструктурами, как и в настоящем примере, демонстрируют интенсивное диффузное рэлеевское рассеяние в данной области спектра [13, 14].

Таким образом, было проведено изучение спектров оптического отражения поверхности слоев Si, имплантированного ионами  $\text{Ag}^+$  при низких энергиях в широком интервале  $D$  от  $5.0 \cdot 10^{14}$  до  $1.5 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup>. Характерными особенностями спектров отражения образцов Ag:Si являются низкий уровень интенсивности в спектральной ультрафиолетовой области ( $\lambda < 400$  нм), обусловленный аморфизацией и макроструктурированием поверхности Si, а так же наличие селективной полосы плазмонного резонанса наночастиц Ag с максимумом около 830 нм. Показано, что при имплантации Si ионами  $\text{Ag}^+$  высокими дозами наблюдается формирование наночастиц Ag. Экспериментальная демонстрация потенциальной возможности применения ионной имплантации для синтеза наночастиц Ag в тонком слое Si предполагает перспективы применения данной технологии при создании различных оптоэлектронных плазмонных устройств.

#### 4.2. Характеризация кремния, имплантированного ионами серебра, методом оптической спектральной эллипсометрии

В работах [15, 16] приводятся новые результаты эллипсометрического анализа поверхности Si, имплантированного ионами  $\text{Ag}^+$  при малых  $D$  с целью оптической характеризации процесса аморфизации Si, и проводится сравнение полученных результатов с прямыми наблюдениями изменения кристаллической структуры Si методом ДОЭ. Объектами экспериментов

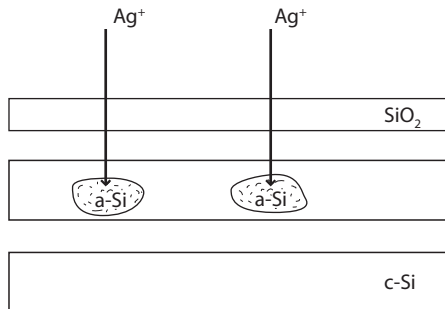


Рис. 4.5. Иллюстрация к оптической модели изотропной гетерогенной пленки.

служили монокристаллические пластины Si (100), имплантированные ионами  $\text{Ag}^+$  при  $E = 30$  кэВ,  $J = 2$  мкА/см<sup>2</sup> в интервале  $D$  от  $6.24 \cdot 10^{12}$ – $1.3 \cdot 10^{16}$  ион/см<sup>2</sup> при комнатной температуре облучаемых подложек.

Измерения проводились на спектральном эллипсометре ES-2 с бинарной модуляцией состояния поляризации в диапазоне длин волн 380–1050 нм при угле падения зондирующего луча 70°. Работа на эллипсометре проводилась в следующей последовательности. В расчетную модель образца вводятся литературные данные дисперсионных зависимостей показателей преломления  $n(\lambda)$  и поглощения  $k(\lambda)$  материала слоев в зависимости от длины волны  $\lambda$ , а также предполагаемые толщины слоев, которые используются для моделирования эллипсометрических углов  $\psi_{\text{th}}(\lambda)$  и  $\Delta_{\text{th}}(\lambda)$ . Далее эти величины сопоставляются с экспериментальными значениями  $\psi_{\text{exp}}(\lambda)$  и  $\Delta_{\text{exp}}(\lambda)$ . При наличии в исследуемом слое двух веществ, отличающихся оптическими константами, показатели преломления и поглощения композиционной среды вычисляются для их долевого содержания в соответствии с приближением модели эффективной среды.

Для исследования сформированных образцов Ag:Si была выбрана оптическая модель изотропной гетерогенной пленки из смеси кристаллического  $c$ -Si и аморфного  $a$ -Si на изотропной подложке из  $c$ -Si (рис. 4.5). Переменными параметрами в рамках данной модели были толщина имплантированного слоя, толщина естественного слоя окисла Si на поверхности пластины  $c$ -Si и фактор заполнения  $a$ -Si. Расчетные спектры  $\psi_{\text{th}}$  и  $\Delta_{\text{th}}$ , полученные варьированием толщины пленки и фактора заполнения, сопоставлялись с экспериментальными спектрами  $\psi_{\text{exp}}$  и  $\Delta_{\text{exp}}$ . Критерием качества подгонки реалистичных спектров считалось совпадение экспериментальных и моделируемых спектров с минимальным значением функции ошибки в подгоночной программе.

На рис. 4.6 представлены дисперсионные зависимости показателя преломления (рис. 4.6а) и коэффициента поглощения (рис. 4.6б) для  $c$ -Si и  $a$ -Si. Хорошо видно, что оптические параметры для различных кристаллографических состояний Si существенно различаются во всем спектральном рабочем диапазоне длин волн эллипсометра, что обеспечило достаточную точность полученных окончательных результатов.

В силу специфических особенностей метода ионной имплантации распределение имплантированных ионов в облучаемом материале неоднородно по глубине. С помощью компьютерной программы SRIM-2011 было оценено (глава 2, параграф 2.1), что в начальный период облучения в приповерхностной области Si происходит накопление атомов Ag с максимумом статистического распределения концентрации по гауссовой кривой на глубине  $R_p \sim 23.4$  нм, а разброс пробега ионов от  $R_p$  составляет  $\Delta R_p \sim 7.1$  нм.

Масса падающего иона  $^{108}\text{Ag}^+$  превышает массу атома кремния  $^{28}\text{Si}$ . В этом случае процесс образования  $a$ -Si идет по гетерогенному механизму, согласно которому аморфный слой формируется в результате перекрытия разупорядоченных областей, возникающих в результате падения отдельных ионов  $\text{Ag}^+$ . При этом число смещенных атомов на один падающий ион с энергией 30 кэВ, рассчитанное по формуле Кинчина-Пиза [17], составляет  $\sim 1000$ .

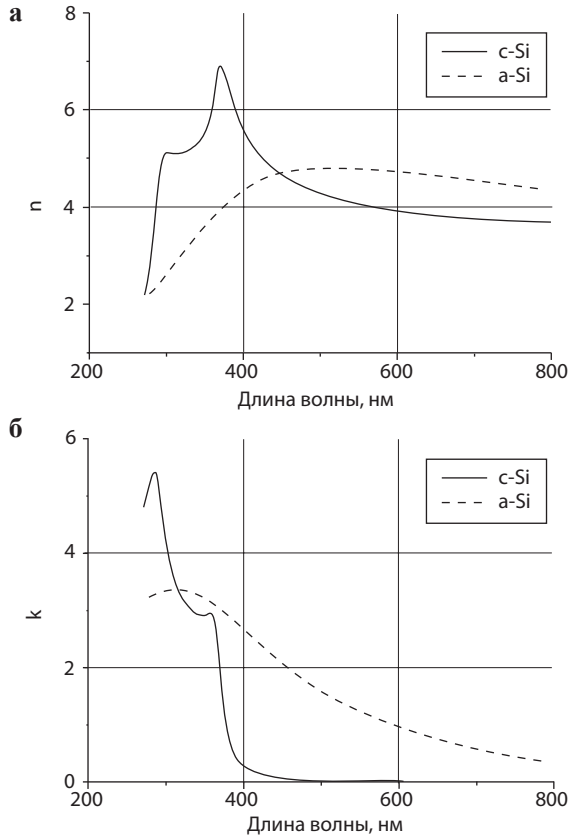
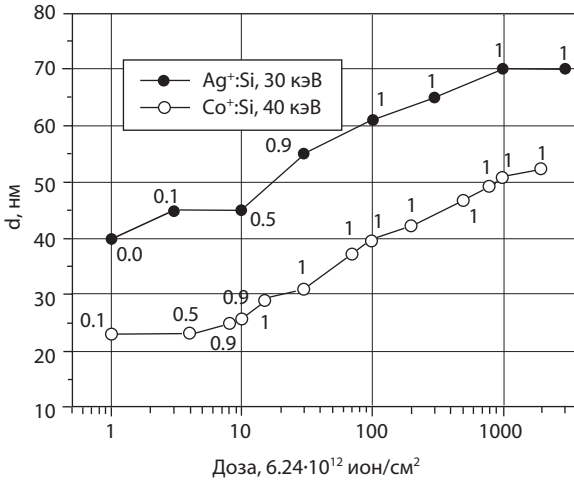


Рис. 4.6. Дисперсионные зависимости показателя преломления (а) и коэффициента поглощения (б) для *c*-Si и *a*-Si.

Совокупные результаты измерений спектральной эллипсометрии и расчетов для Si, имплантированных различными  $D$  ионами  $Ag^+$ , представлены на рис. 4.7. Из рисунка следует, что в интервале  $D$  от  $6.24 \cdot 10^{12}$  до  $6.24 \cdot 10^{13}$  ион/см<sup>2</sup> происходит постепенное увеличение процентного содержания *a*-Si в приповерхностном слое толщиной  $\sim 2-25$  нм до состояния его полной аморфизации. При дальнейшем увеличении  $D$  толщина слоя, подвергнутого полной аморфизации, увеличивается до  $\sim 55$  нм при  $D = 6.24 \cdot 10^{15}$  ион/см<sup>2</sup>, что достаточно хорошо согласуется с расчетной толщиной имплантированного слоя  $R_p + 2\Delta R_p = 37.6$  нм, оцениваемой по программе SRIM-2011. Поскольку каждый имплантированный ион  $Ag^+$  в Si является независимым центром локального зарождения разрастающейся разупорядоченной области, то очевидно, что толщина аморфизированного слоя несколько превышает расчетную толщину, определяемую профилем распределения по глубине для ионов  $Ag^+$ .

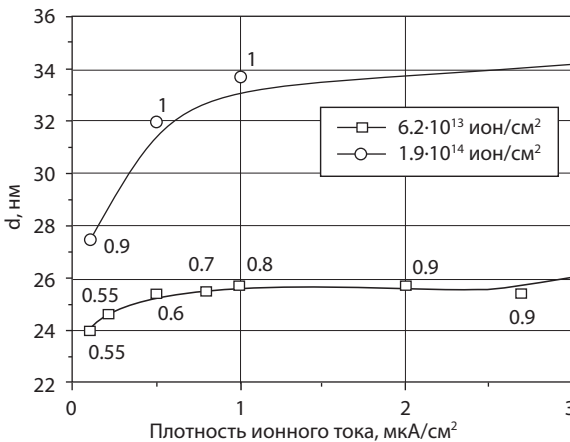
На рис. 4.7 (символы “черный кружок”) для сравнения приведена аналогичная зависимость для образцов Si, имплантированных ионами  $Co^+$  при



**Рис. 4.7.** Зависимость толщины ( $d$ ) аморфизованного слоя Si от  $D$  имплантации ионов  $^{108}Ag^+$  (30 кэВ) и  $^{59}Co^+$  (40 кэВ). Над символами  $d$  указаны значения фактора заполнения аморфной фазы Si в имплантированном слое, определяемые по результатам спектральной эллипсометрии.

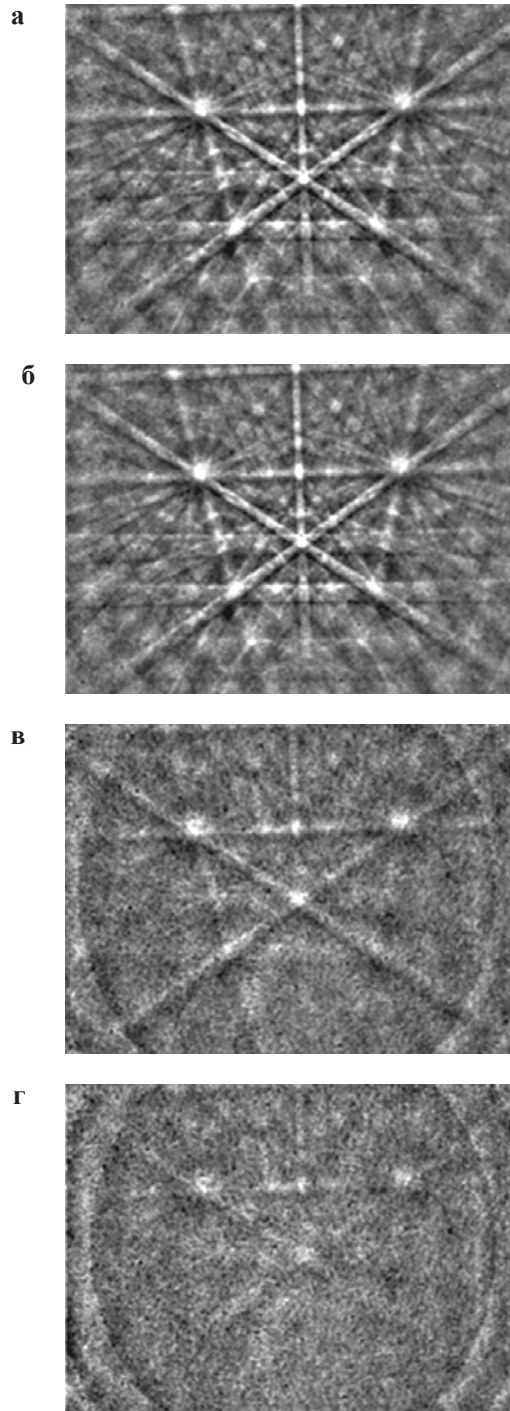
$E = 40$  кэВ и тех же  $D$ . Как видно из рисунка, наблюдается постепенное увеличение как толщины подвергнутого имплантации слоя, так и степени аморфизации.

На рис. 4.8 представлены результаты спектральной эллипсометрии для слоев Si, имплантированных ионами  $Ag^+$  при различных значениях  $J$  при двух фиксированных  $D$ :  $6.24 \cdot 10^{13}$  и  $1.87 \cdot 10^{14}$  ион/см $^2$ . Из полученных результатов следует, что увеличение  $J$  ведет к тому, что аморфизация Si наступает при меньшей дозе имплантации.



**Рис. 4.8.** Зависимость толщины ( $d$ ) аморфизованного слоя Si от  $J$  для двух  $D$  имплантации ионов  $Ag^+$ . Рядом с символами указаны факторы заполнения аморфной фазы Si.





**Рис. 4.9.** ДОО-картины необлученного Si (**а**) и образцов Si, имплантированных ионами  $\text{Ag}^+$  разными  $D$ :  $6.24 \cdot 10^{12}$  (**б**),  $5 \cdot 10^{13}$  (**в**) и  $6.24 \cdot 10^{13}$  (**г**) ион/см<sup>2</sup>.

Таким образом наблюдается увеличение эффективности создания структурных нарушений с увеличением плотности каскадов столкновений. В литературе обсуждаются две причины существования такого явления. Первая версия – это появление в области генерации каскадов атомных смещений нелинейных тепловых пиков, когда средняя энергия, передаваемая каждому атому в области термического пика, превосходит энергию, необходимую для плавления материала мишени. Вторая возможная причина заключается в повышении эффективности связывания первичных точечных дефектов в устойчивые образования при увеличении плотности смещений из-за нелинейности процессов образования устойчивых нарушений и динамического отжига после термолиза каскада.

На рис. 4.9 представлены ДОЭ-картины как необлученного Si, так и образцов Ag:Si, сформированных имплантацией при малых значениях  $D$  от  $6.24 \cdot 10^{12}$  до  $6.24 \cdot 10^{13}$  ион/см<sup>2</sup>, анализируемых эллипсометрией. Как видно из рисунка, для Si ДОЭ-картины содержат линии Кикучи, отражающие кристаллическую структуру (100) Si (рис. 4.9а). С ростом  $D$  имплантации происходит постепенное размытие и исчезновение картины с линиями Кикучи, сопровождающееся появлением диффузных колец, относящихся к аморфной фазе (глава 3, параграф 3.3). Очевидно, что наблюдаемое размытие и исчезновение линий Кикучи с ростом  $D$  имплантации ионами Ag<sup>+</sup> отражает факт последовательного разрушения кристаллической структуры поверхностного слоя Si вплоть до полной его аморфизации. При дозе  $6.3 \cdot 10^{13}$  ион/см<sup>2</sup>, соответствующей практически полной аморфизации Si по данным эллипсометрии (фактор заполнения аморфной фазы 0.9), на ДОЭ-картине линии Кикучи практически не видны (рис. 4.9г). Просматриваются лишь остаточные фрагменты линий Кикучи, являющихся сигналом от подложки Si, поскольку глубина зондирования электронами при ДОЭ-измерении превышает толщину имплантированного слоя.

Таким образом, методами спектральной эллипсометрии и ДОЭ осуществлен сравнительный структурный анализ поверхностных слоев Si, имплантированного малыми  $D$  ионов Ag<sup>+</sup>. В частности, показано, что при  $D = 6.24 \cdot 10^{13}$  ион/см<sup>2</sup> на поверхности Si образуется аморфный слой толщиной ~25 нм. При дальнейшем повышении  $D$  облучения до  $6.24 \cdot 10^{15}$  ион/см<sup>2</sup> происходит монотонное увеличение толщины аморфного слоя до ~55 нм. По данным ДОЭ наблюдаемое изменение толщины имплантированного слоя сопровождается разупорядочением кристаллической решетки и его аморфизацией.

### **4.3. Комбинационное рассеяние света молекулами метилового оранжевого на слоях пористого кремния с ионно-синтезированными наночастицами серебра**

Спектроскопия комбинационного рассеяния (КР) света представляет собой один из эффективных аналитических методов исследования и обнаружения органических соединений, поскольку разность частот рассеянного и возбуждающего оптического излучения равна частоте внутримолекулярных

колебаний, что является индивидуальной характеристикой анализируемой молекулы. Однако эффективность возбуждения КР относительно мала по сравнению, например, с флуоресценцией, что влечет за собой поиск различных решений для усиления интенсивности сигнала КР. Развитие метода КР началось с 1974 года, когда М. Флейшманн предложил использовать серебряный электрод, подвергнутый анодному травлению, с целью увеличения площади поверхности для осаждения молекул пиридина [18]. При этом было обнаружено усиление сигнала КР на 6–7 порядков относительно гладкого электрода, тогда как его эффективная площадь поверхности увеличивалась только на порядок, что указывает на незначительный вклад площади поверхности. Эффект усиления КР на неровной поверхности металла был назван гигантским комбинационным рассеянием света (ГКР, SERS – Surface Enhanced Raman Scattering). Помимо шероховатой металлической подложки, эффект ГКР наблюдается в системе органических веществ с наночастицами благородных металлов (Ag, Au, Cu, Pt). Как было сказано в предисловии, в таких наночастицах под действием поля падающей электромагнитной волны видимого диапазона возникает ППР. Вблизи МН возникает локально усиленное электромагнитное поле, и при расположении анализируемой молекулы в этом ближнем поле происходит увеличение интенсивности КР, т.е. наблюдается ГКР [19]. Механизм усиления КР называется электромагнитным. При этом оптический сигнал от молекул не следует путать с собственным КР МН, вследствие возникновения в них акустических колебаний [20, 21]. Эффективность ГКР зависит от структуры подложек с МН, а также их гранулометрических параметров, типа металла и т.д. Кроме электромагнитного описания, эффект усиления КР в литературе объясняется химическим механизмом, реализуемым при адсорбции молекул на МН. При таком взаимодействии возможен перенос заряда между молекулой и МН. Численные оценки показывают, что при электромагнитном механизме усиление КР может достигать 7 порядков, в то время как при химической адсорбции не более 2–3 [22], хотя на практике достаточно сложно разделить вклады от каждого из механизмов.

Несмотря на большое количество теоретических и экспериментальных исследований, в настоящее время продолжается поиск эффективных подложек с МН, характеризующихся воспроизводимыми свойствами, для получения устойчивого ГКР сигнала [23]. Распространенными химическими методами формирования наночастиц Ag в растворах с последующим нанесением на поверхность различных матриц для наблюдения ГКР является восстановление нитрата серебра цитратом натрия [24] или иммерсионное осаждение Ag [25]. Такими подходами можно получать наночастицы с разными размерами и формами: пластинки, сферы, нити, стержни, диски и др. В качестве подложек для осаждения МН в ряде работ используется PSi, синтезированный методом анодного травления [25, 26]. Недостатками химических методов являются относительно низкая воспроизводимость синтеза наночастиц и загрязнение подложек продуктами реакций.

Близким к перечисленным методам является такой способ синтеза МН, как “зеленая химия” [27]. Метод основан на восстановлении Ag белками и метаболитами, которые содержатся в биологических тканях. Биосовме-

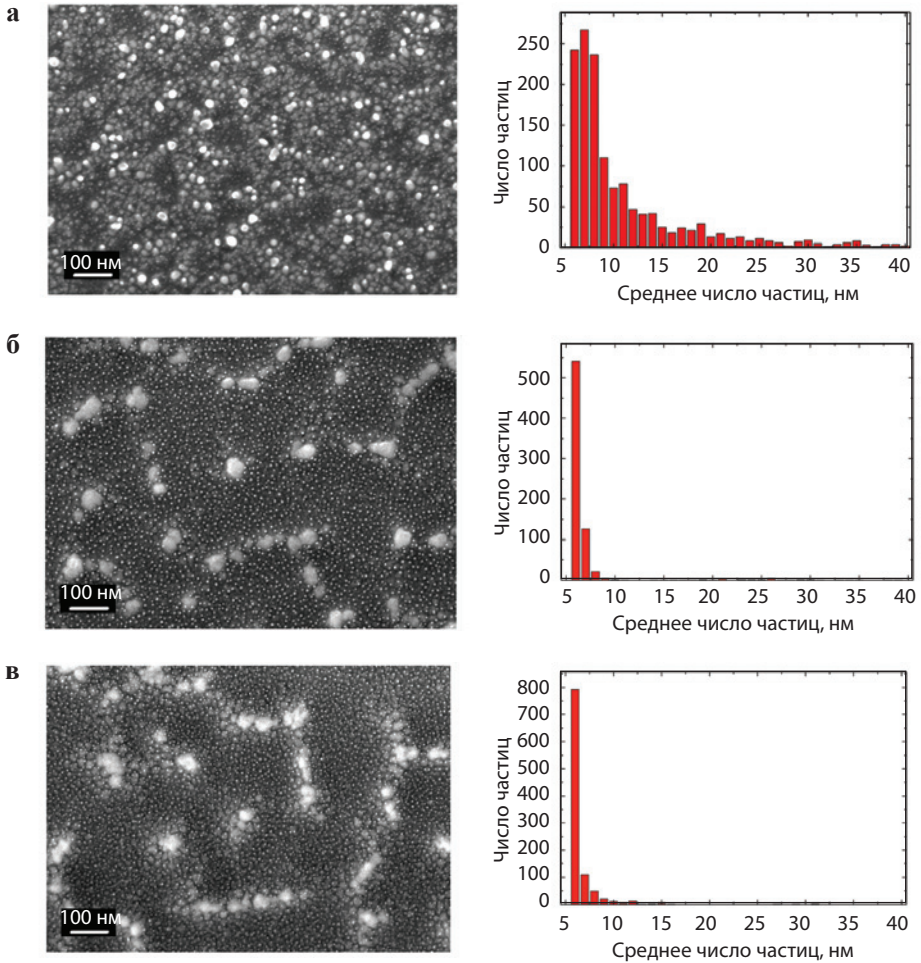
стимость, экологическая чистота и использование недорогих компонентов привлекательны для различных приложений. Однако неоднородность размеров и морфологии частиц, образующихся в растениях, а также проблема извлечения наночастиц из них затрудняют использование этого метода. Помимо химических методов синтеза наночастиц благородных металлов на практике активно используются и физические подходы, такие как лазерная абляция в растворе [28], электронно-лучевая литография [29], ионная имплантация и др.

В данном параграфе демонстрируются потенциальная возможность создания подложек нового типа на основе PSi с наночастицами Ag физическим методом высокодозовой низкоэнергетической ионной имплантации (глава 3, параграф 3.3) и оценка возможности применения такого композиционного материала для усиления сигнала КР органических соединений на примере молекул красителя метилового оранжевого.

Для формирования образцов пористого Si с наночастицами Ag (Ag:PSi) использовались кристаллические пластины Si с ориентацией (100). Имплантация проводилась ионами  $\text{Ag}^+$  при  $E = 30$  кэВ,  $D = 1.5 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup> и  $J$  от 2 до 50 мкА/см<sup>2</sup>. Спектры КР были измерены на конфокальном микроскопе DXR Raman Microscope (ThermoFisher Scientific). В качестве источника возбуждения сигнала КР использовался непрерывный диодный лазер, генерирующий излучение на длине волны 780 нм с максимальной мощностью на образце 10 мВт. Измерения проводились в диапазоне 450–1700 см<sup>-1</sup>. В качестве анализируемого органического вещества использовался раствор красителя метилового оранжевого (МО) в бидистиллированной воде при концентрации 10 мМ. Капля (100 мкл) раствора МО наносилась на подложку Ag:PSi. Высота капли, оцениваемая в оптическом микроскопе, составляла порядка 2 мм, а площадь ее контакта с образцом ~80 мм<sup>2</sup>. Регистрация спектров КР красителя в присутствии наночастиц Ag проводилась при фокусировке лазерного излучения на границу раздела капля–Ag:PSi подложка, размер лазерного пучка на поверхности образца (~1 мкм) был заметно меньше площади капли МО.

Спектры оптического отражения подложек Ag:PSi были измерены на спектрофотометре AvaSpec-2048 (Avantes) при нормальном угле падения зондирующего и отраженного светового луча к поверхности образцов через спаренный волновод в диапазоне 200–1000 нм. Спектр поглощения водного раствора красителя МО в кювете толщиной 1 см был определен на двухлучевом спектрофотометре Lambda 35 (Perkin Elmer) при помещении в канал сравнения идентичной кюветы с бидистиллированной водой в спектральной области от 300 до 900 нм.

На рис. 4.10 приведены СЭМ-изображения образцов Ag:PSi, сформированных при различных значениях  $J = 2, 15, 50$  мкА/см<sup>2</sup>. Как обсуждалось в главе 3, яркие светлые пятна на темном фоне подложки Si отображают сферические ионно-синтезированные наночастицы Ag. На этом же рисунке показаны гистограммы распределения наночастиц по размерам. Характерная особенность всех гистограмм заключается в наличии доминирующей фракции наночастиц с размерами ~7 нм. Концентрация наночастиц данного размера на единицу площади монотонно увеличивается для образцов с ростом  $J$ ,

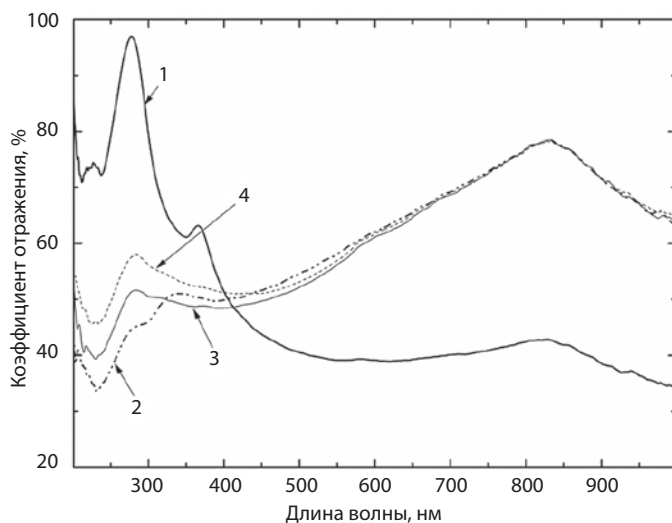


**Рис. 4.10.** СЭМ-изображения поверхности Si, имплантированного ионами  $\text{Ag}^+$  при  $J$ : 2 (а), 15 (б) и 50 (в)  $\text{мкА/см}^2$  (слева) и соответствующие диаграммы распределения наночастиц Ag по размерам (справа).

тогда как разброс по размерам (ширина гистограммы) уменьшается. На всех образцах в небольшом количестве также присутствуют более крупные наночастицы с размерами 30–40 нм, доля которых резко снижается, а средний размер повышается для больших значений  $J$ .

В экспериментальных спектрах оптического отражения образцов  $\text{Ag:PSi}$  для всех значений  $J$  наблюдается широкая полоса с максимумом вблизи длины волны 820 нм (рис. 4.11). Для описания данного спектра было проведено моделирование экстинкции, плазмонного поглощения и рэлеевского рассеяния для наночастиц сферической формы Ag с характерными размерами 7 и 40 нм, соответствующие частицам на СЭМ-изображениях. Моделирование спектров осуществлялось по модели взаимодействия плоской электромагнитной волны со сферической частицей, находящейся в некой

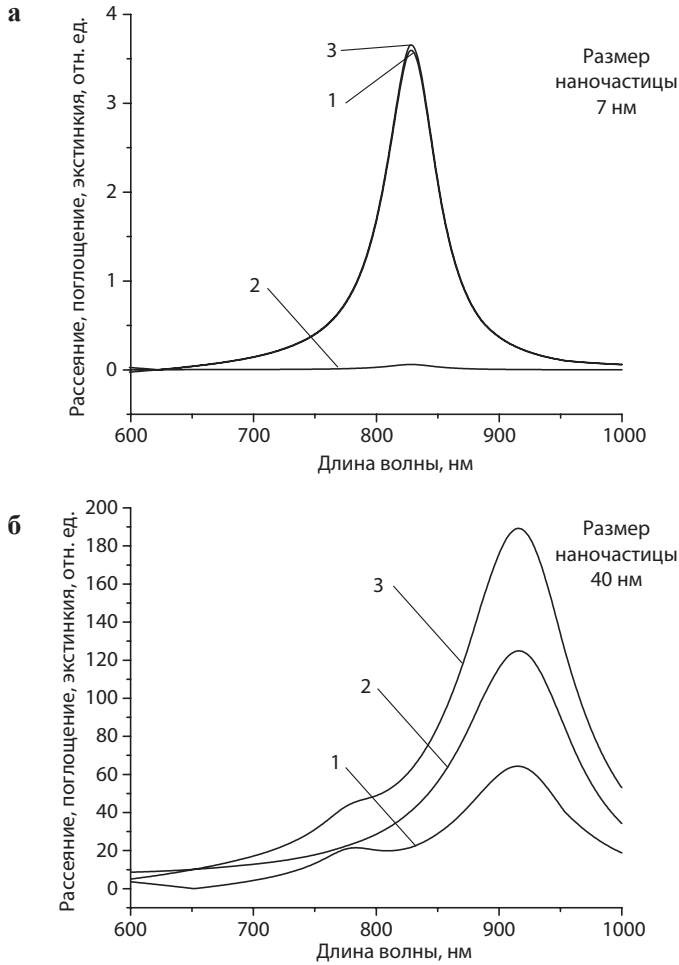




**Рис. 4.11.** Спектры отражения поверхностей Si (1) до и после имплантации ионами  $\text{Ag}^+$  с  $D = 1.5 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup> и при различных значениях  $J$ : 2 (2), 15 (3) и 50 (4) мкА/см<sup>2</sup>.

окружающей среде, по классической электромагнитной теории Ми, как это было описано в главе 2, параграф 2.3.2. В данных теоретических расчетах были использованы комплексные значения оптических постоянных  $\text{Ag}$   $\epsilon_{\text{Ag}}$  в видимой области спектра [30], полученные посредством экспериментальных измерений на системе малых  $\text{Ag}$  частиц. Спектральные комплексные значения  $\epsilon_{\text{Si}}$  полупроводниковой матрицы была ранее определены в работе [31].

Из рис. 4.12 с расчетными спектрами следует, что для наночастиц малых размеров спектр экстинкции обусловлен исключительно их ППР поглощением, при этом рассеяние практически отсутствует. Поэтому вблизи малых наночастиц  $\text{Ag}$  присутствует эффективное плазмонное электромагнитное поле. В то же время, для крупных наночастиц экстинкция в большей мере обусловлена рассеянием, которое доминирует над ППР поглощением. Отметим также, что, как следует из СЭМ-изображений образцов (рис. 4.10), доля крупных наночастиц по сравнению с мелкими оказывается незначительной. Поэтому можно предполагать, что вклад от крупных частиц в локальное электромагнитное плазмонное поле на образцах также оказывается незначительным, по сравнению с полем от малых частиц. Таким образом, широкая полоса в экспериментальных спектрах отражения, как подробно обсуждается в параграфе 4.1, определяется суперпозицией полос рэлеевского рассеяния и интенсивного плазмонного отражения от наночастиц  $\text{Ag}$  различных размеров. При этом основной вклад в усиление локального поля происходит благодаря мелким (7–10 нм) частицам. Отметим также, что для близкой по составу системы субмикронных агломератов  $\text{Ag}$  на поверхности  $\text{PSi}$ , синтезированного химическими методами для наблюдения КР органических молекул [23], авторы в экспериментальных спектрах отражения образцов не смогли зарегистрировать присутствие селективных полос плазмонного



**Рис. 4.12.** Расчетные спектры плазмонного поглощения (1), рэлеевского рассеяния (2) и экстинкции (3) для наночастиц Ag диаметром 7 (а) и 40 (б) нм.

отражения от Ag структур, и поэтому ошибочно объясняют наличие плазмонного резонанса в наблюдаемых ими некоторых спектральных провалах интенсивности, расположенных в ультрафиолетовой области, взамен повышенного отражения МН.

В спектре поглощения раствора красителя МО наблюдается полоса с максимумом на длине волны 465 нм (рис. 4.13). Оптическая плотность раствора с концентрацией 10 мМ на длине волны 780 нм составляет 0.035 [32]. Следовательно, для капли высотой 2 мм с концентрацией 10 мМ при возбуждении спектров КР на длине волны 780 нм оптическая плотность будет равна  $1.75 \cdot 10^{-3}$ , и потеря мощности возбуждающего лазерного излучения при его прохождении от поверхности капли до границы раздела капля-подложка пренебрежимо мала (0.4%).



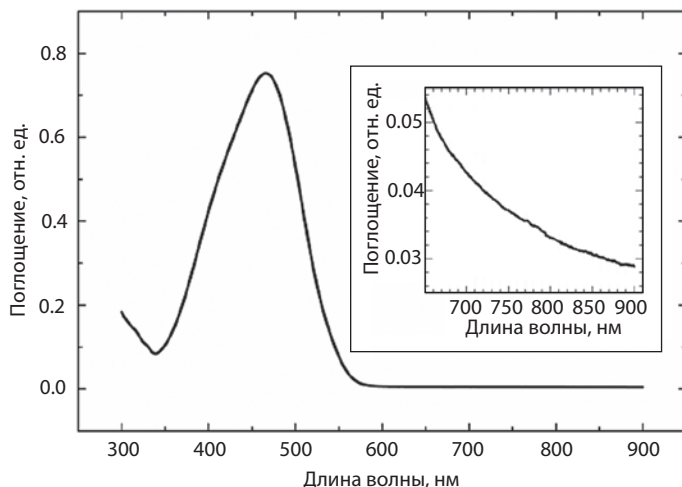


Рис. 4.13. Спектры поглощения водного раствора МО в концентрациях 0.1 мМ и (на вставке) 10 мМ.

Для сравнения усиления сигнала КР молекул МО для различных подложек Ag:PSi, изготовленных ионной имплантацией при вариации значений  $J$ , спектры КР для всех образцов собраны на рис. 4.14. В спектрах присутствуют узкие линии на частотах 1118, 1150, 1200, 1316, 1366, 1392, 1421, 1446 и 1592  $\text{см}^{-1}$ , соответствующие колебаниям молекул МО [33]. Все спектры КР нормированы на интенсивность фоновой линии кристаллического  $c$ -Si, регистрируемой на частоте 520  $\text{см}^{-1}$  предполагая, что лазерное излучение, преодолевая имплантируемый слой, проникает в образцы на одинаковую глубину ( $\sim 10$  мкм [34]) и зондирует одинаковый объем. При этом возбуждаемый объем заметно больше объема, занимаемого слоем Si с наночастицами.

Из представленных экспериментальных спектров следует, что при увеличении  $J$  интенсивности линий МО возрастают. Усиление интенсивности сигнала КР для образцов, изготовленных при  $J = 50$   $\text{мкА}/\text{см}^2$ , приблизительно в 5 раз больше, чем при  $J = 2$   $\text{мкА}/\text{см}^2$ .

Для объяснения закономерности увеличения интенсивности сигнала КР для образцов, сформированных при больших значениях  $J$  (рис. 4.14), следует принять во внимание наличие в них совокупностей наночастиц Ag. С ростом  $J$  в образцах увеличивается концентрация мелких наночастиц с размерами  $\sim 7$  нм (рис. 4.10), характеризующихся ППР поглощением, которые генерируют ближнее электромагнитное поле. Очевидно, что увеличение количества наночастиц Ag (активных центров), а, следовательно, охваченных их полями молекул МО приводит к усилению сигнала КР. Присутствие в образцах более крупных частиц размером 30–40 нм, как это было показано выше на рис. 4.12, дает очень малый вклад в плазмонное поглощение, приводя лишь к интенсивному оптическому рэлеевскому рассеянию. По-видимому, эффект усиления сигнала КР от больших частиц, характеризующихся лишь оптическим рассеянием, ниже по сравнению с эффектом от малых частиц, обладающих поверхностным плазмонным резонансом.

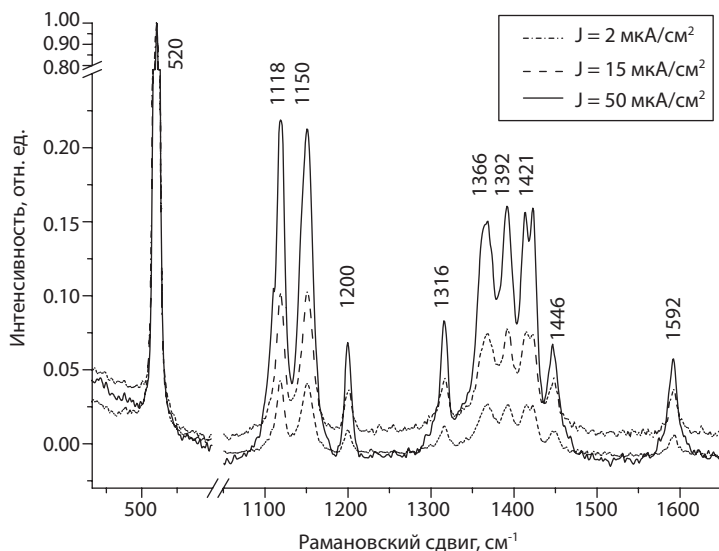


Рис. 4.14. КР спектры водного раствора МО (10 мМ) на поверхностях образцов Ag:PSi, полученных при  $D = 1.5 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup> и различных значениях  $J$ .

Полученные результаты на примере молекул красителя МО демонстрируют потенциальную возможность применения слоев PSi с ионно-синтезированными наночастицами Ag для усиления сигнала КР органических соединений. Проведены эксперименты на образцах, сформированных при различных значениях  $J$ . Наибольшее усиление сигнала КР для молекул МО было достигнуто для образцов, синтезированных при больших значениях  $J$ , для которых наблюдается более высокая концентрация мелких наночастиц Ag, проявляющих ППП.

#### Список литературы к главе 4

1. Степанов А.Л., Воробьев В.В., Нуждин В.И., Валеев В.Ф., Осин Ю.Н.: Анализ поверхности кремния, имплантированного ионами серебра, по спектрам оптического отражения // ЖПС. 2017. Т. 84. С. 726–730.
2. Stepanov A.L., Osin Y.N., Vorobev V.V., Valeev V.F., Nuzhdin V.I.: Optical reflectance of silicon implanted by silver ions // Optoelectr. Adv. Mater. Rapid. Comm. 2017. V. 11. P. 685–690.
3. Stepanov A.L., Trifonov A.A., Osin Y.N., Valeev V.F., Nuzhdin V.I.: New way for synthesis of porous silicon using ion implantation // Optoelectr. Adv. Mater. Rapid. Comm. 2013. V. 7. P. 692–697.
4. Czarnicka-Such E., Kisiel A.: Analysis of reflectivity spectra of silicon implanted with 70 keV B, Si, and Ag ions // Surf. Sci. 1988. V. 193. P. 221–234.
5. Chelikowsky J.R., Cohen M.L.: Nonlocal pseudopotential calculations for the electronic structure of eleven diamond and zinc-blende semiconductors // Phys. Rev. B. 1976. V. 14. P. 556–582.
6. Kurtin S., Shifrin G.A., McGill T.C.: Ion implantation damage of silicon as observed by optical reflection spectroscopy in the 1 to 6 eV region // Appl. Phys. Lett. 1969. V. 14. P. 223–225.
7. Магунов А.Н., Лукин О.В.: Оптические методы измерения температуры полупроводников кристаллов в диапазоне 300–800 К (Обзор) // Микроэлектроника. 1996. Т. 25. С. 97–111.

8. Borghesi A., Guizzetti G., Nosenzo L., Campisano S.U.: Characterisation of ion-implanted heavily-doped silicon by optical reflection // *Solid State Phenom.* 1988. V. 1–2. P. 1–10.
9. Kreibig U., Volmer M.: *Optical properties of metal clusters.* Berlin: Springer, 1995.
10. Степанов А.Л.: Оптические свойства металлических наночастиц, синтезированных в полимере методом ионной имплантации // *ЖТФ.* 2004. Т. 74. С. 1–12.
11. Dhoubhadal M.S., Rout B., Lakshantha W.J., Das S.K., D'Souza F.D., Glass G.A., McDaniel F.D.: Investigation of structural and optical properties of Ag nanoclusters formed in Si (100) after multiple implantations of low energies Ag ions and post-thermal annealing at a temperature below the Ag-Si eutectic point // *AIP Conf. Proc.* 2014. V. 1607. P. 16–23.
12. Степанов А.Л., Жихарев В.А., Хайбуллин И.Б.: Особенности профилей распределения по глубине ионов металлов, имплантированных в диэлектрики при низких энергиях // *ФТТ.* 2001. Т. 43. С. 733–738.
13. Kanamori Y., Hane K., Sai H., Yagami H.: 100 nm period silicon antireflection structures fabricated using a porous alumina membrane mask // *Appl. Phys. Lett.* 2001. V. 78. P. 142–143.
14. Liu X., Coxon P.R., Peters M., Hoex B., Cole J.M., Fray D.J.: Black silicon: fabrication methods, properties and solar energy applications // *Energy Environ. Sci.* 2014. V. 7. P. 3223–3263.
15. Базаров В.В., Нуждин В.И., Валеев В.Ф., Воробьев В.В., Осин Ю.Н., Степанов А.Л.: Анализ поверхности кремния, имплантированного ионами серебра, методами спектральной эллипсометрии и дифракции отраженных электронов // *ЖПС.* 2016. Т. 83. С. 53–57.
16. Bazarov V.V., Nuzhdin V.I., Valeev V.F., Stepanov A.L.: Characterization of silicon surfaces implanted with silver ions at low energy using spectroscopic ellipsometry // *Vacuum.* 2018. V. 148. P. 254–257.
17. Риссел Х., Руге И.: *Ионная имплантация.* М.: Наука, 1983.
18. Fleischmann M., Hendra P.J., McQuillan A.J.: Raman spectra of pyridine adsorbed at a silver electrode // *Chem. Phys. Lett.* 1974. V. 26. P. 163–166.
19. Акипетров О.А.: Гигантские нелинейно-оптические явления на поверхности металлов // *Соросовский образовательный журнал.* 2001. Т. 7. С. 109–116.
20. Курбатова Н.В., Галаяудинов М.Ф., Штырков Е.И., Степанов А.Л.: Низкотемпературная рамановская спектроскопия ионно-синтезированных в кварцевом стекле наночастиц меди и серебра, подвергнутых лазерному отжигу // *ФТТ.* 2010. Т. 52. 1179–1183.
21. Курбатова Н.В., Галаяудинов М.Ф., Иванов НА., Колесников С.С., Паперный В.Л., Степанов А.Л.: Рамановская спектроскопия наночастиц золота в поликристаллической пленке LiF // *ФТТ.* 2013. Т. 55. 1784–1787.
22. Набиев И.Р., Ефремов Р.Г., Чуманов Г.Д.: Гигантское комбинационное рассеяние и его применение к изучению биологических молекул // *Успехи физических наук.* 1988. Т. 154. С. 459–496.
23. Terekhov S.N., Mojzes P., Kachan S.M., Mukhurov N.I., Zhvavyi S.P., Panarin A.Y., Khodasevich I.A., Orlovich V.A., Thorel A., Grillon F., Turpin P.-Y.: A comparative study of surface-enhanced Raman scattering from silver-coated anodic aluminium oxide and porous silicon // *J. Raman Spectr.* 2011. V. 42. P. 12–20.
24. Yurova N.S., Markina N.E., Pozharov M.V., Zakharevich A.M., Rusanova T.Y., Markin A.V.: SERS-active sorbent based on aluminium oxide loaded with silver nanoparticles // *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects.* 2016. V. 495. P. 169–175.
25. Panarin A.Y., Terekhov S.N., Kholostov K.I., Bondarenko V.P.: SERS-active substrates based on *n*-type porous silicon // *Appl. Surf. Sci.* 2010. V. 256. P. 6969–6976.
26. Liou Y.-C.M., Chen J.-Y., Yang J.: Enhancement of Raman study for silver nanoparticles located on electrolessly roughened silicon // *Appl. Spectrosc.* 2014. V. 68. P. 172–178.
27. Zeiri L.: SERS of plant material // *J. Raman Spectr.* 2007. V. 38. P. 950–955.
28. Heddersen J., Chumanov G., Cotton T.M.: Laser ablation of metals: a new method for preparing SERS active colloids // *Appl. Spectrosc.* 1993. V. 47. P. 1959–1964.
29. Peters R.F., Cutierrez-Rivera L., Dew S.K., Stepanova M.: Surface enhanced Raman spectroscopy detection of biomolecules using EBL fabricated nanostructures substrates // *J. Visualized Experim.* 2015. V. 97. P. 1–17.
30. Quinten M.: Optical constants of gold and silver clusters in the spectral range between 1.5 eV and 4.5 eV // *Z. Phys. B.* 1996. V. 101. P. 211–217.
31. Palik E.D.: *Handbook of optical constants of solids.* London: Academic Press 1997.
32. Лакович Д.Ж.: *Основы флуоресцентной спектроскопии.* М.: Мир 1986.
33. Zhang A., Fang Y.: Absorption orientations and interactions of methyl orange on negatively and positively charged colloidal silver particles // *J. Coll. Intef. Sci.* 2007. V. 305. P. 270–274.
34. Двуреченский А.В., Качурин Г.А., Нидаев Е.В., Смирнов Л.С.: *Импульсный отжиг полупроводниковых материалов.* М.: Наука 1982.

---

# ГЛАВА 5. ЛАЗЕРНЫЙ ОТЖИГ СЛОЕВ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ С НАНОЧАСТИЦАМИ СЕРЕБРА И ИХ ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

## 5.1. Профили распределения по глубине ионов серебра и германия в имплантированных слоях кремния

В настоящем параграфе рассматриваются исследования профилей распределения имплантированных ионов  $\text{Ag}^+$  и  $\text{Ge}^+$  в Si методом вторично-ионной масс-спектрометрии (ВИМС). Данный метод позволяет определить распределения различных микропримесей по глубине разнообразных планарных структур вплоть до уровня концентраций  $1 \cdot 10^{-9}$  ат.%. Абсолютные значения концентраций примесей могут быть получены из величины токов соответствующих вторичных ионов (ВИ) после их нормировки на ток ВИ, характеризующих матрицу и умножения на коэффициент относительной чувствительности (КОЧ). К сожалению, современные теоретические модели пока не могут обеспечить достаточной точности количественного анализа ввиду принципиальной сложности процесса формирования ВИ. КОЧ определяется экспериментально в результате измерений стандартных образцов, изготовленных, как правило, посредством ионной имплантации. Их значения жестко привязаны к условиям измерений, оптимизированных под конкретную аналитическую задачу. Полярность и тип ВИ, характеризующих примесь и матрицу, тип и параметры распыляющего пучка, определяют многопараметричность задачи оптимизации и уникальность соответствующих значений КОЧ. При использовании вторично-ионного масс-спектрометра с времяпролетным масс-анализатором, на КОЧ также оказывает влияние схема переключений всех систем установки, включая систему компенсации зарядки в случае работы с изолирующими образцами.

Времяпролетная вторично-ионная масс-спектрометрия появилась и используется в большинстве случаев как средство анализа поверхности, работающее в режиме статической ВИМС. Времяпролетная ВИМС имеет ряд особенностей, включая как преимущества, так и недостатки в сравнении с магнитными и квадрупольными установками. К достоинствам можно отнести: (а) параллельную регистрацию всех вторичных ионов одной полярности в заданном диапазоне масс в одном измерении; (б) высокое латеральное разрешение; (в) разрешение по массам на уровне  $M/\Delta M = 6000 \div 10000$ , достаточное для разрешения многих критических

масс-спектральных наложений. Вместе с тем, лишь незначительная часть материала образца, распыляемая ионной бомбардировкой в процессе послойного анализа, может быть использована для формирования аналитического сигнала, что ограничивает чувствительность метода в условиях послойного анализа. Ионно-оптическая система зондирующего пучка в случае времяпролетной ВИМС производит субнаносекундные импульсы высокой скважности, реализуя, фактически, режим статической ВИМС. Значительное время одного анализа, напрямую зависящее от требуемой чувствительности измерений, также не может быть отнесено к достоинствам метода. Основные параметры, характеризующие результаты работы в области послойного ВИМС анализа – предел обнаружения примеси, максимальный динамический диапазон профиля, коэффициенты относительной чувствительности для оптимизированных условий измерения, послойное разрешение. Интерес также представляет искажение профиля на начальном участке, матричные эффекты (влияние химически активной компоненты на КОЧ), время анализа.

В данном параграфе будут рассмотрены примеси элементов Ag и, для сравнения, Ge в Si. Выбор этих элементов обусловлен интересом к созданию в матрице Si или сплаве SiGe МН (прежде всего Ag), проявляющих ППР. Как было показано в главе 3, одним из наиболее удобных методов создания заглубленных наночастиц в полупроводниковой матрице является высокодозная ионная имплантация.

Рассмотрим эксперименты, выполненные с использованием вторично-ионного масс-спектрометра TOF.SIMS5 (ION-TOF, Германия). В такой установке используется сверхвысоковакуумная система, оборудованная безмасляными насосами, что является принципиальным для достижения минимальных пределов обнаружения при анализе углерода. Встроенные средства внутреннего отжига помогают понизить давление остаточной атмосферы в аналитической камере до уровня  $5 \cdot 10^{-10}$  мбар. Шлюзовая камера с системой прогрева образца обеспечивает возможность его эффективной дегазации до помещения в аналитическую камеру. Основой прибора является жидкометаллический источник зондирующих ионов висмута с ионно-оптической колонной. Высокое масс-спектральное разрешение реализуется за счет того, что система производит короткие ( $<1$  нс) интенсивные импульсы тока зондирующих ионов. Масс анализатор времяпролетного типа позволяет выбирать тип зондирующего иона ( $\text{Bi}^+$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ). Зондирующий пучок фокусируется на поверхности образца в пятно  $3 \div 7$  мкм при рабочем разрешении по массам  $M/\Delta M \approx 8000$ , обеспечиваемом динамической фокусировкой пакетов зондирующих ионов по времени.

Ионно-оптическая система вторичных ионов включает в себя экстрактор, анализатор (масс-рефлектор вертикального типа) и детектор, также работающие в импульсном режиме. Максимальное разрешение по массам в районе 29-го элемента может достигать  $M/\Delta M = 11000$ . Регистрирующая система включает в себя микроканальную пластину, работающую в качестве ион-электронного преобразователя, сцинтиллятор, фотоумножитель и преобразователь time-to-digital, который осуществляет измерение времени

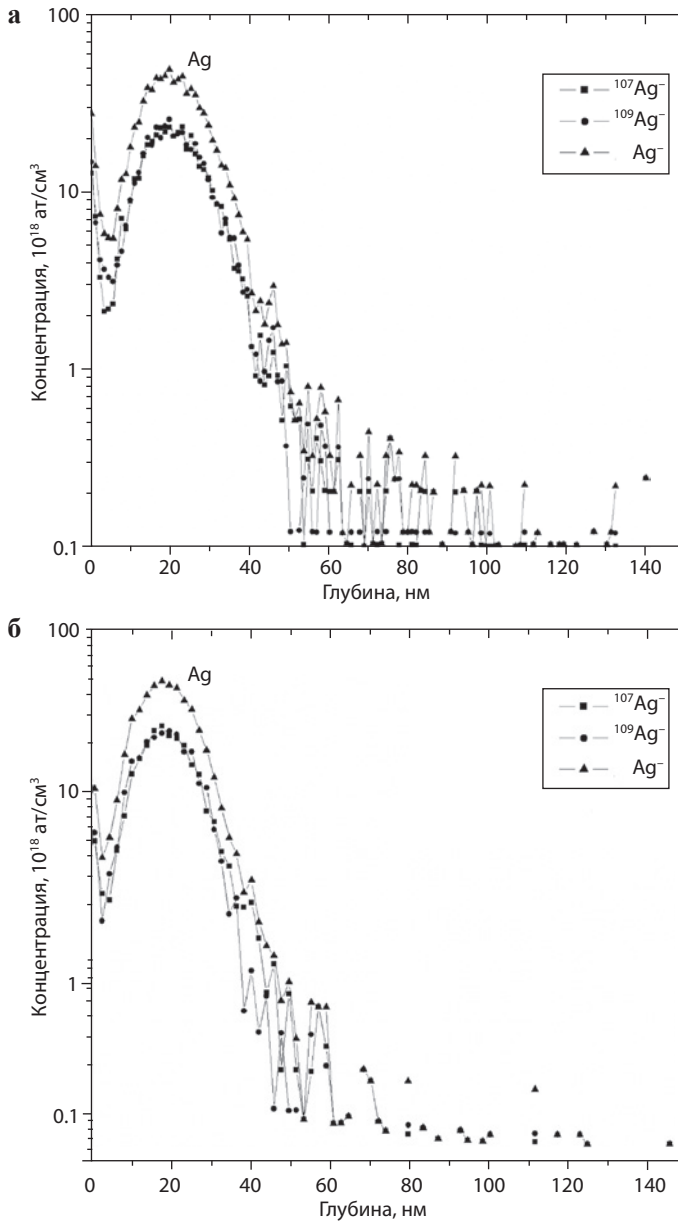
пролета вторичных ионов с временным разрешением до 50 пс и скоростями счета ионов до 106 Гц. Для послойного травливания поверхностных слоев образца служит ионно-оптическая колонна с двумя источниками высокой яркости – газовым, с электронным ударом, и цезиевым, с поверхностной термической ионизацией и масс-анализатором (фильтр Вина). Обе колонны зондирующего и распыляющего ионного пучка установлены под углом  $45^\circ$  к оптической оси анализатора и плоскости образца. Энергия бомбардирующих ионов может изменяться от 250 эВ до 2 кэВ.

После того как субнаносекундный импульс зондирующих ионов достигнет мишени, вторичные ионы вытягиваются за счет высокого ( $1\div 2$  кэВ) напряжения, приложенного к экстрактору в течение периода времени длительностью до 10 мкс. Пока ВИ движется по направлению к детектору, вытягивающее поле выключается и сменяется импульсом противоположной полярности, чтобы ионы, генерируемые на стадии распыления, не попадали в анализатор. Пока вытягивающее напряжение отсутствует, включается распыляющая пушка и, при необходимости, электронная до конца цикла. Данная последовательность повторяется с частотой  $2\div 50$  кГц, что соответствует длительности цикла  $20\div 500$  мкс.

Измерение глубины кратера ионного травления осуществлялось с помощью механического профилометра Talystep (Taylor-Hobson). Измеренная величина полной глубины кратера использовалась для перевода шкалы времени профиля послойного анализа в шкалу глубин. Прибор позволяет производить измерения глубин (толщин) в диапазоне  $100\text{ мкм}\div 10\text{ нм}$  с погрешностью  $<2\%$  (1 нм при максимальной чувствительности).

Распыляющий пучок ионов ( $\text{Cs}^+$ ,  $\text{O}^{2+}$ ) при послойном анализе используется для последовательного снятия материала образца и стимуляции эмиссии отрицательных ( $\text{Cs}^-$ ) или положительных ( $\text{O}^{2+}$ ) ВИ, характеризующих примесь и матрицу. Во всех случаях, в качестве зондирующих использовались ионы  $\text{Vi}^+$  с энергией 25 кэВ, производимые жидкометаллическим источником (LMIG), работающим в режиме динамической фокусировки пакетов по времени. Ширина зондирующего импульса у поверхности образца составляла 0.7 нс, что обеспечивало масс-спектральное разрешение  $M/\Delta M = 6000$  в районе 30 а.е.м. Средняя интенсивность тока зондирующих ионов составляла 0.385 пА для временного цикла 40 мкс (отрицательные ВИ) и 0.256 пА 60 мкс (положительные ВИ).

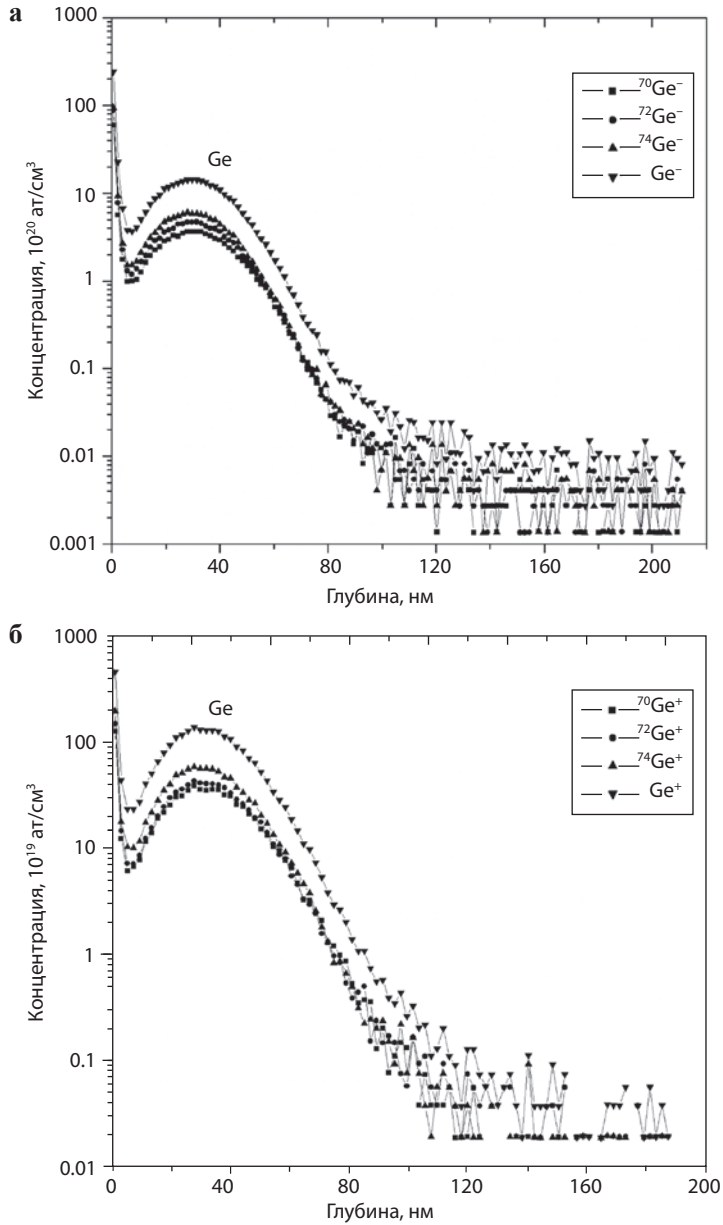
Распыляющие ионы  $\text{Cs}^+$  с энергией 1 кэВ и интенсивностью тока (режим постоянного тока) 75 нА фокусировались на поверхности образца в пятно размером 75 мкм. Распыляющий пучок разворачивался в растр на поверхности образца размером  $200\times 200$  мкм. При работе с положительными ВИ в качестве распыляющих использовались ионы  $\text{O}^{2+}$  с энергией 1 кэВ и интенсивностью 250 нА. Область сканирования в этом случае также составляла  $200\times 200$  мкм. Развертка зондирующего пучка осуществлялась в центральной части кратера ионного травления, производимого распыляющим пучком. Размер растра и, соответственно, области сбора ВИ составлял  $50\times 50$  мкм. Сканирование осуществлялось случайным образом (random rastering), дискретно в растре  $128\times 128$  точек.



**Рис. 5.1.** Профили образца Si, имплантированного ионами  $\text{Ag}^+$  при  $E = 30$  кэВ и  $D = 1.0 \cdot 10^{14}$  ион/см<sup>2</sup>. Представлены профили для изотопов  $^{107}\text{Ag}$ ,  $^{109}\text{Ag}$  и их сумма. Указанная доза имплантации относится к сумме изотопов. **а** Отрицательные ВИ, **б** положительные ВИ.

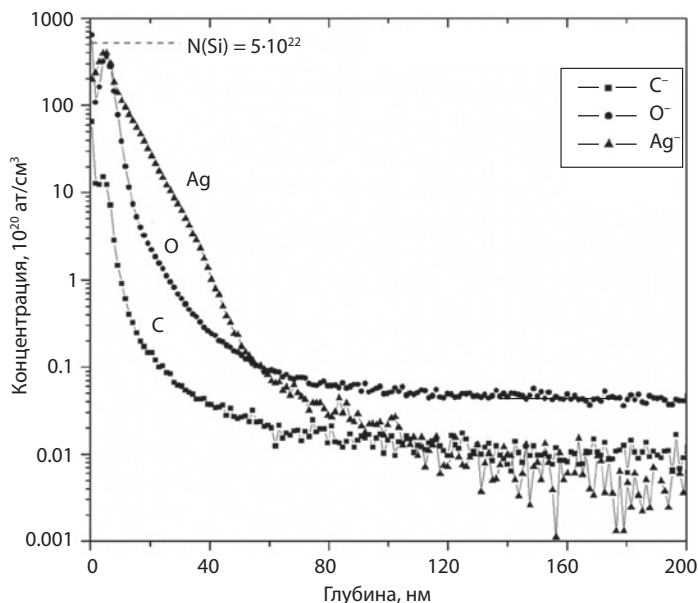
Послойный анализ проводился в режиме “interlaced”, когда в пределах рабочего цикла одному включению распыляющего пучка соответствовал один зондирующий импульс. Распределение элементов, представляющих интерес, по толщине образца отразилось изменением интенсивностей от-





**Рис. 5.2.** Профили образца Si, имплантированного ионами  $\text{Ge}^+$  при  $E = 40$  кэВ и  $D = 5.0 \cdot 10^{14}$  ион/см<sup>2</sup>. Представлены профили для изотопов  $^{70}\text{Ge}^-$ ,  $^{72}\text{Ge}^-$ ,  $^{74}\text{Ge}^-$  и их сумма. Указанная доза имплантации относится к сумме изотопов. **а** Отрицательные ВИ, **б** положительные ВИ.

рицательных (положительных) ВИ от времени работы расплывающего пучка. В ряде случаев, особенно в режиме регистрации отрицательных ВИ, целесообразно использовать молекулярные и кластерные ионы, характеризующие примесь. Интенсивность сигнала соответствует сумме интегралов отсчетов



**Рис. 5.3.** Профили образца Si, имплантированного ионами Ag<sup>+</sup> при  $E = 30$  кэВ и  $D = 1.4 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup>. Приведены данные для отрицательных ВИ. Штриховая линия – атомарная концентрация Si.

по соответствующему интервалу масс-спектра для кадра 128×128 точек. Проводилась автоматическая Пуассон-коррекция сигнала, для компенсации искажений сигнала, связанного с насыщением регистрирующей системы, работающей в режиме счета ионов, при больших интенсивностях сигнала.

Результаты экспериментов для элементов Ag и Ge в Si с помощью время-пролетного ВИМС представлены в виде зависимостей концентрации примеси от глубины профилей послыстного анализа на рис. 5.1–5.3. В качестве опорного в Si использовался матричный ион  $^{30}\text{Si}^-$  в режиме регистрации отрицательных ВИ и матричный ион  $^{30}\text{Si}^+$  в режиме регистрации положительных ВИ.

Профили, измеренные для образца Ag:Si, сформированного при  $E = 30$  кэВ и  $D = 1.0 \cdot 10^{14}$  ион/см<sup>2</sup>, в котором не присутствуют наночастицы Ag, а только отдельно распределенные атомы Ag, показан на рис. 5.1. На рис. 5.3 приведены данные для Si, имплантированного ионами Ag<sup>+</sup> с высокой дозой  $D = 1.44 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup>. В этом случае профиль ионов Ag<sup>+</sup> значительно отличается от низкодозного профиля образца (рис. 5.1). Максимум распределения находится вблизи поверхности (~5 нм), а концентрация Ag достигает значений  $(3\text{--}4) \cdot 10^{22}$  ат/см<sup>3</sup>, что составляет 60–80 ат.% по отношению к атомарной концентрации Si ( $5 \cdot 10^{22}$  ат/см<sup>3</sup>). Следует отметить наличие в образце значительных концентраций легких примесей, таких как O и C (рис. 5.3). Содержание кислорода вблизи поверхности сравнимо с количеством Ag. Природа проникновения легких примесей в имплантированный образец, вероятно, связана с недостаточно высоким вакуумом в камере в процессе

имплантации (остаточный кислород и пары масла), а также адсорбцией этих примесей при выдержке образца на воздухе.

Профиль распределения примеси Ge в Si (рис. 5.2) перекрывает по глубине профили Ag. Это обстоятельство будет учтено в последующих параграфах при описании имплантированных образцов Ag:PSi и Ag:PSiGe.

## 5.2. Лазерный отжиг слоев кремния с ионно-синтезированными наночастицами серебра

Как обсуждалось в главах 3 и 4, для создания заглубленных в полупроводниковой матрице МН может быть использован метод ионной имплантации, который является наиболее предпочтительным вследствие возможности контролируемого внедрения необходимого количества примесных атомов (дозы ионов) на заданную глубину, определяемую энергией ускоренных ионов. При этом, если концентрация внедренной примеси Ag превышает равновесный предел растворимости в матрице Si ( $N \sim 10^{17}$  ат/см<sup>3</sup> [1]), то в ней возникают условия для зарождения и роста МН. В главе 3, параграф 3.2 сообщалось о формировании наночастиц Ag в Si в результате низкоэнергетической высокодозовой имплантации ионов Ag<sup>+</sup>, а также при комбинации ионной имплантации с последующим термическим отжигом. Однако для имплантированных слоев Ag:Si, подвергнутых термическому отжигу при  $T = 400\text{--}500$  °С, наблюдалось вытеснение примеси Ag к поверхности [2, 3], а при дальнейшем росте температуры отжига происходило испарение Ag из образцов [4]. Испарение Ag наблюдалось и в слоях Si, имплантированных низкой дозой ионов Ag<sup>+</sup> ( $D \sim 10^{12}$  ион/см<sup>2</sup>) [5]. При этом наряду с испарением возможна диффузия внедренной примеси Ag вглубь образца, что также понижает ее поверхностное содержание.

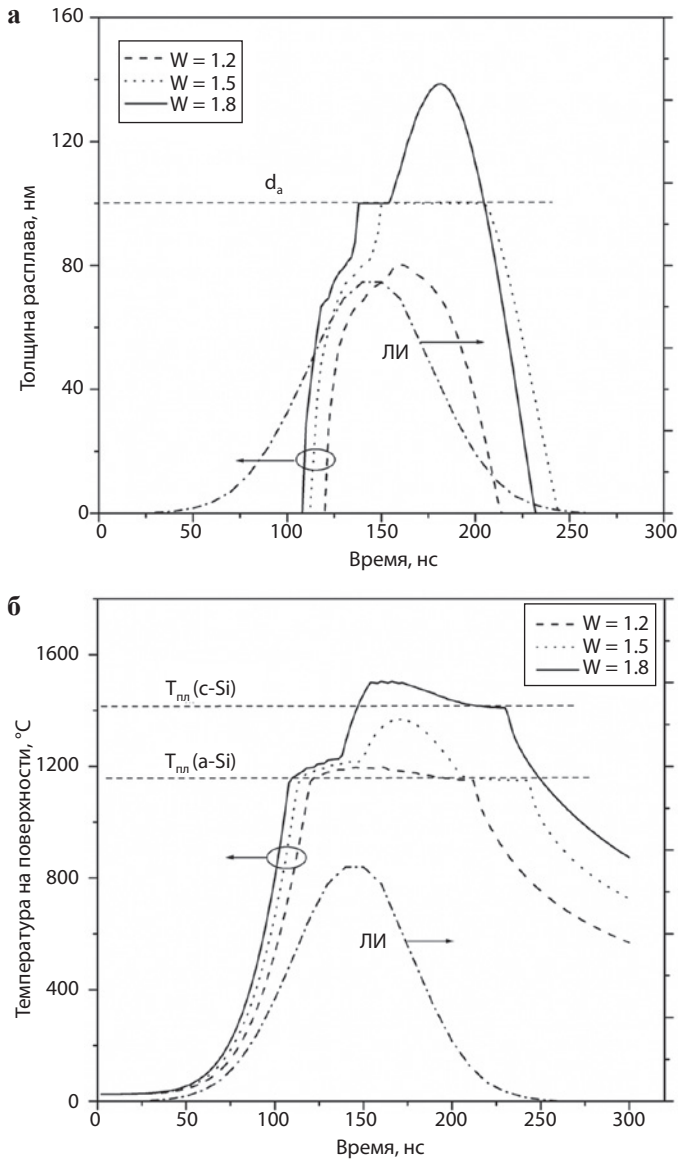
В работах [6, 7] была предложена и апробирована методика импульсного лазерного отжига (ИЛО) излучением рубинового лазера имплантированных слоев *a*-Si с ионно-синтезированными наночастицами Ag как альтернатива термической обработки образцов. При этом в результате быстрых процессов плавления и затвердевания поверхностного имплантированного слоя удастся провести его кристаллизацию и осуществить перераспределение МН по размерам. В настоящем параграфе описывается данная методика ИЛО. С помощью компьютерного моделирования и экспериментальных методов исследуется воздействие лазерных импульсов (ЛИ) на структуру и оптические свойства композитных слоев Ag:Si с МН, сформированных низкоэнергетической ионной имплантацией.

Для этого в качестве подложек использовались монокристаллические пластины *c*-Si *p*-типа проводимости с ориентацией (111), удельным сопротивлением 20 Ом·см и толщиной 400 мкм. Имплантация ионов Ag<sup>+</sup> в подложку *c*-Si проводилась при нормальном падении ионов на поверхность образца при  $E = 30$  кэВ,  $D = 1.5 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup> и  $J = 8$  мкА/см<sup>2</sup>. Для имплантации применялся ионный ускоритель ИЛУ-3. Уровень вакуума во время ионной имплантации поддерживался на уровне  $10^{-5}$  Торр.

Поскольку имплантация Si тяжелыми ионами  $\text{Ag}^+$  приводит к аморфизации поверхностного слоя до глубины  $\sim 50$  нм (глава 3), то для восстановления его кристаллической структуры применялся ИЛО однократным импульсом (длительность на полувысоте  $\tau_p = 80$  нс) излучения рубинового лазера ( $\lambda = 0.694$  мкм) на воздухе. Выбранные плотности энергии  $W$  в ЛИ превышали порог плавления аморфного слоя  $\text{Ag:Si}$  ( $W \sim 1.0$  Дж/см<sup>2</sup>) и составляли 1.2, 1.5 и 1.8 Дж/см<sup>2</sup>. Неоднородность распределения энергии лазерного излучения по площади пятна диаметром 4 мм была не выше  $\pm 5\%$ . В процессе ИЛО осуществлялось оптическое зондирование на  $\lambda = 1.064$  мкм облучаемой поверхности образцов для контроля динамики ее отражательной способности  $R(t)$  в зависимости от времени  $t$  с начала действия импульса. Данная методика позволяет диагностировать фазовые превращения в Si (аморфное состояние  $\rightarrow$  расплав  $\rightarrow$  кристалл), происходящие в приповерхностной области образца. Детали установки по ИЛО и оптическому зондированию приведены в работе [8].

Для получения данных о глубине расплава  $d_m(t)$ , длительности его существования  $\tau_m$  и температуре на поверхности образцов  $T_s(t)$  при ИЛО, проводилось компьютерное моделирование импульсного нагрева, плавления и кристаллизации для двухслойной системы (тонкий аморфный слой  $a\text{-Si}$  толщиной 100 нм на кристаллической подложке  $c\text{-Si}$ ). При моделировании присутствие примеси Ag в слое  $a\text{-Si}$  учитывалось путем задания повышенного значения начального (до ИЛО) коэффициента отражения слоя  $\text{Ag:Si}$  с наночастицами Ag на  $\lambda = 0.694$  мкм ( $R = 0.6$ ) по сравнению с величиной для  $a\text{-Si}$  ( $R = 0.4$ ). В расчете задавались пониженные значения теплопроводности  $a\text{-Si}$  ( $k = 0.02$  Вт/(см  $\cdot$  К)), а также точки плавления и кристаллизации (1150 °С) относительно  $c\text{-Si}$  [9, 10]. При этом методом конечных разностей [11] решалось одномерное уравнение теплопроводности. Морфология поверхности имплантированных образцов до и после ИЛО исследовалась на ACM Solver P47 (NT-MDT) и СЭМ Merlin (Carl Zeiss). Спектральные зависимости отражения  $R(\lambda)$  исходной подложки  $c\text{-Si}$ , имплантированных и подвергнутых ИЛО слоев были измерены в диапазоне длин волн 220–1000 нм на волноводном спектрометре AvaSpec-2048 (Avantes) при нормальном угле падения зондирующего излучения и регистрации зеркально-отраженного луча света от поверхности образца. В данном интервале длин волн все излучение света поглощается в имплантированном слое и в подложке  $c\text{-Si}$ , отражение от задней поверхности отсутствует.

На рис. 5.4 приведены модельные расчетные данные  $d_m(t)$  и  $T_s(t)$  для различных значений  $W$ . Также на рисунках показана Гауссова временная форма ЛИ и отмечены значения толщины  $a\text{-Si}$  и температуры плавления  $a\text{-Si}$  и  $c\text{-Si}$ . Из рис. 5.4а следует, что ИЛО с  $W = 1.2$  Дж/см<sup>2</sup> приводит к образованию расплава в момент времени  $t = 120$  нс, достижению его толщины 80 нм, что меньше заданной толщины слоя  $a\text{-Si}$  ( $\sim 100$  нм). При этом температура на поверхности слоя (рис. 5.4б) незначительно превышает температуру плавления  $a\text{-Si}$  равную 1150 °С [10], а длительность существования расплава (разность моментов окончания и начала расплава) составляет  $\tau_m = 95$  нс. При повышении  $W$  до 1.5 Дж/см<sup>2</sup> расплав зарождается раньше, толщина расплава  $d_m$  достигает 100 нм и становится равной толщине  $a\text{-Si}$ , а его температура  $T_s$

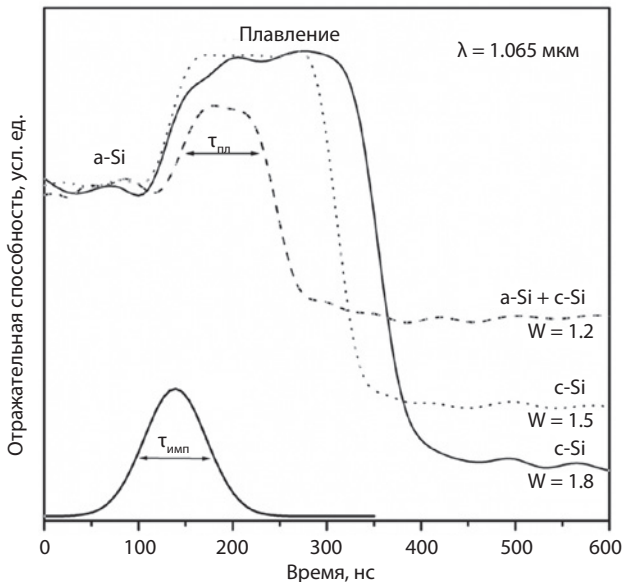


**Рис. 5.4.** Расчетные зависимости  $d_m(t)$  (а) и  $T_s(t)$  (б), достигаемые при ИЛО аморфного слоя Ag:Si при указанных значениях  $W$  [Дж/см<sup>2</sup>]. Штриховые линии указывают на исходную толщину аморфного слоя  $a$ -Si ( $d_a = 100$  нм), температуру плавления  $a$ -Si (1150 °C) и  $c$ -Si (1410 °C). Также приведена временная форма ЛИ (штрих-пунктир).

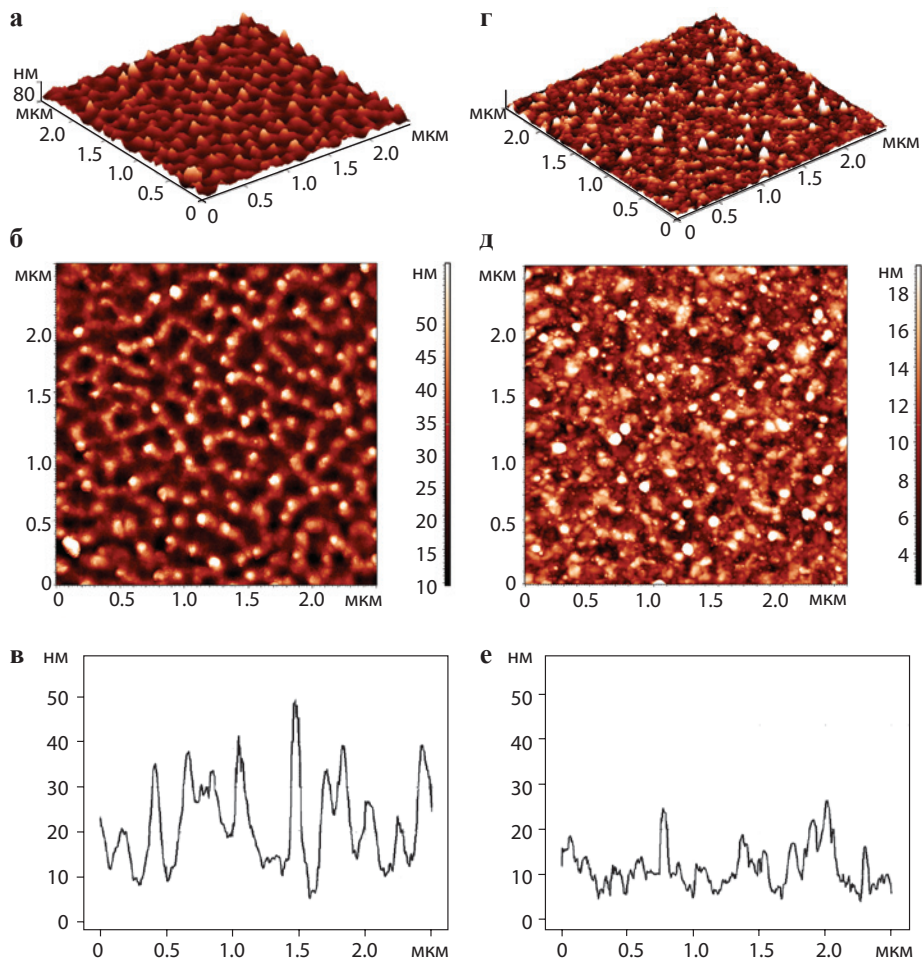
находится чуть ниже точки плавления  $c$ -Si (1410 °C). При этом длительность расплава достигает  $\tau_m = 130$  нс. Дальнейшее повышение  $W$  до 1.8 Дж/см<sup>2</sup> приводит к росту  $d_m$  до 140 нм,  $T_s$  до 1500 °C и к уменьшению  $\tau_m$  до 125 нс. Такое понижение  $\tau_m$  связано с заданием в расчетах повышенной точки кристаллизации (1410 °C) при достижении плавления  $c$ -Si.

Таким образом, из расчетов следует, что ИЛО с  $W \geq 1.5$  Дж/см<sup>2</sup> приводит к полному расплавлению аморфного слоя *a*-Si и части подложки *c*-Si, что создает условия для эпитаксиальной кристаллизации. Для  $W = 1.2$  Дж/см<sup>2</sup> аморфный слой плавится лишь на ограниченную глубину, что должно приводить к неориентированной кристаллизации.

На рис. 5.5 приведены осциллограммы  $R(t)$  для имплантированного слоя Ag:Si, облученного лазером при различных значениях  $W$ , которые по времени можно условно разделить на четыре стадии. На том же рисунке показана временная форма ЛИ длительностью  $\tau_p = 80$  нс. Начальный участок кривой  $R(t)$ , длительностью  $\sim 100$  нс, соответствует аморфному состоянию слоя Ag:Si, которое, как будет показано далее, характеризуется повышенным уровнем отражения ( $R \sim 65\%$ ) на длине волны зондирующего пучка в сравнении с типовым значением для *a*-Si ( $R \sim 40\%$ ). Далее, на временном интервале от 100 до 330 нс наблюдается область повышенного отражения с величиной  $R \geq 70\%$ , характерная для расплавленного Si. Длительность существования расплава Si, определяемая на полувысоте кривой  $R(t)$ , составляет  $\tau_m \sim 100, 170$  и  $200$  нс для указанных значений  $W$ , соответственно. Уменьшение  $R(t)$  на третьем временном интервале 220–400 нс для всех кривых до уровня ниже первоначального связано с отвердеванием расплавленного слоя Ag:Si. На четвертой стадии, приходящейся на интервал 300–600 нс, величина  $R(t)$  выходит на уровень, соответствующий полному затвердеванию расплава на поверхности образца. На этой финальной стадии модификации слоя Ag:Si наблюдается пониженный уровень  $R(t)$  в сравнении с исходным аморфным



**Рис. 5.5.** Осциллограммы, характеризующие динамику отражательной способности  $R(t)$  на  $\lambda = 1.06$  мкм слоя Si, имплантированного ионами  $\text{Ag}^+$  (30 кэВ,  $1.5 \cdot 10^{17}$  см<sup>-2</sup>) в условиях облучения его при указанных значениях  $W$  [Дж/см<sup>2</sup>] в лазерном импульсе (ЛИ).



**Рис. 5.6.** АСМ изображения (скан  $2.5 \times 2.5$  мкм) поверхности имплантированного слоя Ag:Si (а, б) и после проведения ИЛО с  $W = 1.5$  Дж/см<sup>2</sup> (г, д), а также соответствующие им профили поверхности (в, е), измеренные по горизонтали в центре скана. Величина шероховатости  $\sigma = 9$  нм (до ИЛО) и 4 нм (после ИЛО).

состоянием слоя, а также спад величины  $R(t)$  с ростом значений  $W$ . Возможными причинами данного поведения  $R(t)$  могут являться: (1) повышенное рассеяние света на образованной из расплава поверхности слоя, (2) уменьшение концентрации примеси Ag вблизи поверхности в результате быстрой диффузии Ag при плавлении либо ее испарение при ИЛО. Обсуждение этих причин рассматривается на основе проведенных исследований методами АСМ и СЭМ.

Рассмотрим влияние высокодозной имплантации ионов  $Ag^+$  и последующего ИЛО на морфологию поверхности слоя Ag:Si. На рис. 5.6 приведены АСМ изображения имплантированного слоя до и после ИЛО, а также соответствующие им профили поверхности. Ионная имплантация приводит

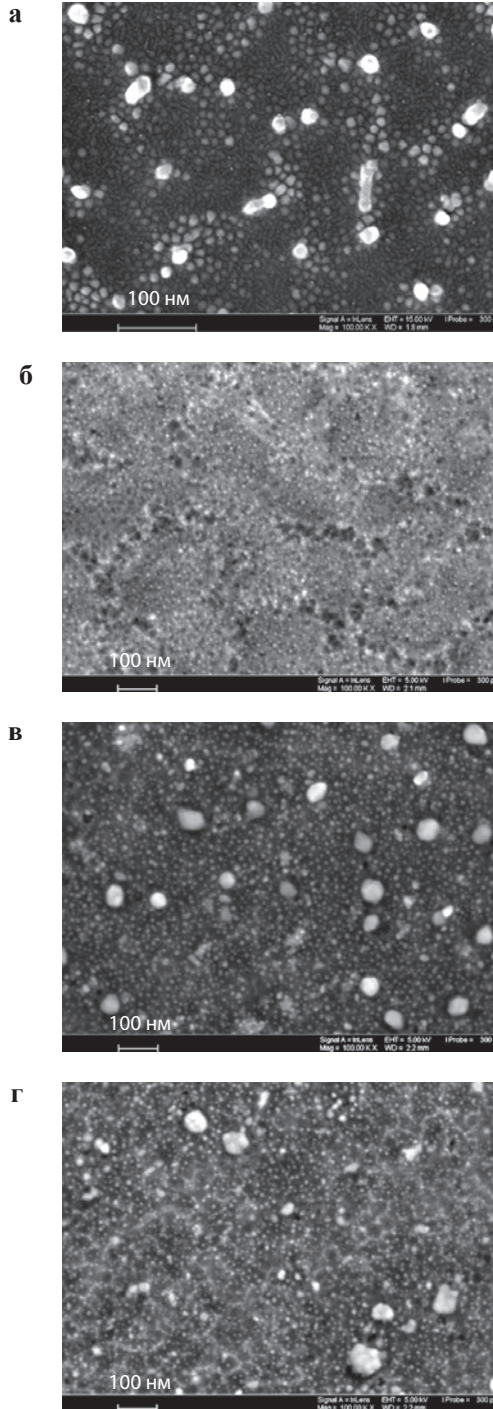


к образованию развитого рельефа поверхности, состоящего из углублений (пор) с поперечными размерами 100–200 нм, глубиной до 40 нм и толщиной стенок до 100 нм (рис. 5.6а–в). Величина шероховатости  $\sigma$  имплантированной поверхности составляет 9 нм. При этом можно видеть, что в стенках пор присутствуют МН размером 40–70 нм.

ИЛО, проводимый с  $W = 1.2$  Дж/см<sup>2</sup> и сопровождающийся частичным плавлением имплантированного слоя, сохранял пористую структуру поверхности, сглаживая ее рельеф до уровня  $\sigma = 3.5$  нм (на рисунке не показано). При повышении  $W$  до 1.5 Дж/см<sup>2</sup>, когда фронт плавления распространялся на весь слой Ag:Si, структура отвердевшей поверхности становилась мелкозернистой (размеры зерен 10–100 нм) и более однородной, с идентичным уровнем шероховатости ( $\sigma = 4$  нм) (рис. 5.6г–е). Очевидно, что в данном случае большая глубина проникновения расплава (~100 нм) привела к исчезновению первоначальной пористой структуры слоя с образованием плотного массива наночастиц Ag и Si. ИЛО с плотностью энергии  $W = 1.8$  Дж/см<sup>2</sup> не показал существенного изменения морфологии в сравнении с предыдущим случаем ( $W = 1.5$  Дж/см<sup>2</sup>). Таким образом, данные АСМ свидетельствуют о сглаживании рельефа поверхности при ИЛО, что исключает версию о повышенном диффузном рассеянии света на лазерно-модифицированной поверхности как возможную причину для уменьшения  $R(t)$  после ИЛО.

Исследование микроструктуры исходного имплантированного слоя Ag:Si с помощью СЭМ также демонстрирует образование углублений (пор), в стенках которых преимущественно сосредоточены ионно-синтезированные наночастицы Ag размером 20–50 нм (рис. 5.7а). ИЛО с  $W = 1.2$  Дж/см<sup>2</sup> (частичное плавление слоя) приводит к образованию множества мелких наночастиц Ag размером менее 10 нм. При этом наблюдаются не расплавленные полностью стенки пор, сформированные при имплантации (рис. 5.7а, б). При повышении  $W$  до 1.5 Дж/см<sup>2</sup> происходит исчезновение границ между порами за счет более глубокого плавления, а образовавшиеся из расплава наночастицы Ag по своим размерам можно разделить на две фракции: более мелкие (5–15 нм) с высокой концентрацией и более крупные (40–60 нм) с меньшей концентрацией (рис. 5.7в). ИЛО с максимальной плотностью энергии ( $W = 1.8$  Дж/см<sup>2</sup>) приводит к формированию схожих по размерам и содержанию наночастиц Ag, однако в данном случае можно наблюдать образование ячеистой структуры Si с размерами ячеек около 50 нм. Схожие ячеистые структуры наблюдались ранее с помощью ПЭМ на слоях Si, имплантированных ионами переходных металлов ( $\text{Fe}^+$ ,  $\text{Pt}^+$ ,  $\text{Cu}^+$ ) и облученных лазерными импульсами в результате процесса сегрегации примеси [12]. Аналогичный эффект может иметь место и в рассматриваемом случае ввиду низкой растворимости Ag в Si.

Изучение элементного состава методом ЭДС слоя Ag:Si до и после ИЛО при зондировании пучком электронов на глубину ~1 мкм не выявило существенного изменения концентрации Ag, которая варьировалась в диапазоне 0.6–0.7 ат.%. Это свидетельствует об отсутствии ощутимого испарения примеси Ag из образца при ИЛО в пределах чувствительности данного метода. Однако полностью исключить факт испарения нельзя ввиду достижения

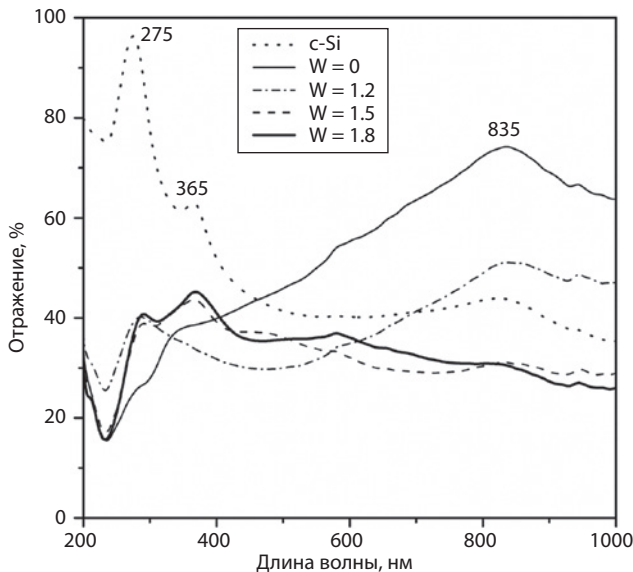


**Рис. 5.7.** СЭМ-изображение поверхности слоя Si, имплантированного ионами  $\text{Ag}^+$  (30 кэВ,  $1.5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ ) до ИЛО (**а**) и после ИЛО с  $W = 1.2$  (**б**),  $W = 1.5$  (**в**) и  $W = 1.8$  (**г**) Дж/см<sup>2</sup>.

высоких температур в процессе лазерного нагрева. Исследование структуры слоя Ag:Si после ИЛО ( $W = 1.2 \text{ Дж/см}^2$ ) методом ДОЭ показало размытую картину дифракции, без наличия линий Кикучи, что говорит о сохранении аморфной фазы  $a\text{-Si}$  в поверхностном слое образца. При повышении величины  $W$  до  $1.5\text{--}1.8 \text{ Дж/см}^2$  на ДОЭ-картинах наблюдаются линии Кикучи, что указывает на восстановление кристаллической структуры  $c\text{-Si}$ . Таким образом, приведенные данные свидетельствуют о сохранении значительной доли внедренной примеси Ag в приповерхностном слое Si и о модификации размеров наночастиц Ag в результате ИЛО, а так же о рекристаллизации приповерхностного слоя.

Поскольку известно, что диффузия большинства примесей в расплаве Si происходит с высоким коэффициентом ( $D \sim 10^{-4} \text{ см}^2/\text{с}$ ) [9], можно предположить, что примесь Ag может диффундировать вглубь образца за время жизни расплава. Это уменьшает ее концентрацию вблизи поверхности, что приводит к понижению отражения света от образца. Данное понижение отражения проявляется на осциллограммах  $R(t)$  (рис. 5.4).

На рис. 5.8 приведены спектры отражения  $R(\lambda)$  для подложки  $c\text{-Si}$ , а также имплантированного слоя Ag:Si до и после ИЛО. В спектре подложки  $c\text{-Si}$  видны две узкие полосы отражения с максимумами при 275 и 365 нм, которые связаны с межзонными переходами в Si. Спектр  $R(\lambda)$  имплантированного слоя (кривая  $W = 0$ ) характеризуется пониженной интенсивностью этих полос в результате формирования  $a\text{-Si}$ , а также наличием интенсивной ПППР полосы наночастиц Ag в Si при  $\lambda = 835 \text{ нм}$  с  $R \sim 75\%$ . Проведенные ранее расчеты по теории Ми (глава 2) оптической



**Рис. 5.8.** Спектры отражения  $R(\lambda)$  монокристалла  $c\text{-Si}$ , а также имплантированного слоя Ag:Si до ( $W = 0$ ) и после ИЛО с указанной плотностью энергии ( $W$ ).

экстинкции для наночастиц Ag в Si с размерами от 6 до 20 нм показали, что полоса ППР таких наночастиц должна иметь максимум в области 820–840 нм.

ИЛО с  $W = 1.2$  Дж/см<sup>2</sup> приводит к некоторому усилению интенсивности пика *c*-Si при 286 нм, что свидетельствует о частичной кристаллизации слоя *a*-Si. Кроме того, видно снижение интенсивности ППР полосы при 835 нм до  $R \sim 50\%$  без существенного изменения ее положения. Такое снижение интенсивности  $R$  вероятно связано с перераспределением атомов Ag в расплаве. При повышении величины  $W$  до 1.5 Дж/см<sup>2</sup> происходило частичное восстановление полосы *c*-Si при 365 нм одновременно с дальнейшим падением интенсивности плазмонной полосы. ИЛО при  $W = 1.8$  Дж/см<sup>2</sup> не приводил к существенному изменению спектра  $R(\lambda)$  в сравнении с предыдущим случаем (1.5 Дж/см<sup>2</sup>). Как и в случае с осциллограммами отражения  $R(t)$ , падение интенсивности ППР полосы может быть связано с диффузией Ag в расплаве Si и уменьшением его содержания непосредственно у самой поверхности.

Таким образом, показано, что воздействие наносекундных лазерных импульсов на  $\lambda = 0.694$  мкм влияет на состав, морфологию поверхности, кристалличность и оптическое отражение слоев Ag:Si, полученных имплантацией ионами Ag<sup>+</sup>. Проведенное компьютерное моделирование лазерного нагрева двухслойной системы *a*-Si/*c*-Si с высоким начальным отражением позволяет оценить толщину расплава и температуру на поверхности образцов при различных значениях плотности энергии лазерных импульсов. Результаты моделирования хорошо согласуются с экспериментальными данными, полученными при оптическом зондировании облучаемой поверхности. Данные АСМ и СЭМ показали сглаживание рельефа поверхности при ИЛО имплантированного слоя, формирование наночастиц Ag двух размерных фракций в кристаллизованной матрице Si и отсутствие ошутимого испарения примеси Ag. Спектры  $R(\lambda)$  лазерно-модифицированных слоев Ag:Si показали уменьшение интенсивности ППР полосы МН при  $\lambda = 835$  нм, которое вероятно связано с диффузионным перераспределением примеси Ag в расплаве Si.

### 5.3. Лазерный отжиг слоев сплава кремний-германий с ионно-синтезированными наночастицами серебра

#### 5.3.1. Синтез сплава кремний-германий с наночастицами серебра

К настоящему времени быстродействие интегральных микросхем на основе Si приближается к своему фундаментальному пределу и поэтому на практике интенсивно исследуются альтернативные материалы, совместимые с традиционно-используемыми в существующих технологиях, например, сплавы Ge<sub>*x*</sub>Si<sub>1-*x*</sub>. В середине 2015 года фирмой IBM был продемонстрирован тестовый микропроцессор с количеством транзисторов до 20 миллиардов, выполненный по 7-нм технологии с использованием сплавов Ge<sub>*x*</sub>Si<sub>1-*x*</sub>, обладающих более высокой подвижностью носителей заряда по сравнению с Si [13].

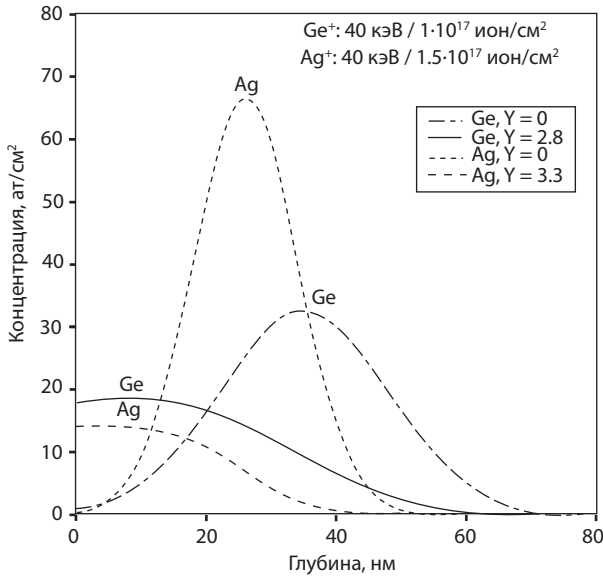
Вырос интерес к сплавам Ge с Si ( $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ ) благодаря таким свойствам как переменная ширина запрещенной зоны ( $E_g = 0.67\text{--}1.1$  эВ), зависящим от состава  $x$ , такие как высокий коэффициент поглощения в видимой и ближней ИК-областях и повышенная подвижность носителей заряда по сравнению с Si [14]. Эти факторы способствуют активному внедрению сплавов GeSi в технологию изготовления приборов микро- и оптоэлектроники, таких как быстродействующие полевые транзисторы, фотоприемники, излучатели света и др. Поэтому возможность интеграции компонент микро- и оптоэлектронной элементной базы на основе новых композиционных материалов имеет особую актуальность для повышения быстродействия, уменьшения энергопотребления и миниатюризации электронных устройств. Отметим, что одним из способов формирования сплавов  $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ , совместимым с Si технологией, является высокодозная имплантация ионов  $\text{Ge}^+$  в Si, в ряде случаев сопровождаемая термическим или лазерным отжигом [15–18].

Дополнительно возникает очевидный интерес к поиску, получению и исследованию ранее не создаваемых плазмонных материалов за счет расширения класса полупроводников, в частности сплава GeSi, содержащего наночастицы благородных металлов. В работе [19] был предложен способ синтеза наночастиц Au в матрице GeSi (Au:GeSi) путем геттерирования атомов металла к порам, предварительно сформированным имплантацией ионами  $\text{He}^+$ .

Относительно недавно была продемонстрирована возможность создания композитных аморфных сплавов Ag:GeSi с наночастицами Ag путем высокодозной ( $D \geq 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup>) имплантации монокристаллического *c*-Si последовательно ионами  $\text{Ge}^+$  и  $\text{Ag}^+$  [20]. Рассмотрим результаты данной работы более подробно.

В качестве подложки были использованы полированные пластины монокристаллического кремния (*c*-Si) *p*-типа проводимости с ориентацией (111). Имплантация ионами  $\text{Ge}^+$  и  $\text{Ag}^+$  проводилась при вакууме  $10^{-5}$  Торр на ионном ускорителе ИЛУ-3 при комнатной температуре облучаемых образцов (глава 1). В качестве рабочего вещества для получения пучка ионов  $\text{Ag}^+$  в источнике ускорителя использовалась соль  $\text{AgNO}_3$ , а для ионов  $\text{Ge}^+$  – размельченная смесь Ge и его оксида ( $\text{GeO}_2$ ). Первоначально подложка *c*-Si была имплантирована ионами  $\text{Ge}^+$  при  $E = 40$  кэВ и  $D = 1 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup> при плотности тока в ионном пучке  $J = 5$  мкА/см<sup>2</sup>. На последующем этапе облучения часть поверхности образца Ge:Si была прикрыта аналогичной исходной подложкой *c*-Si. Затем была проведена имплантация ионами  $\text{Ag}^+$  при  $E = 30$  кэВ,  $D = 1.5 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup> и  $J = 8$  мкА/см<sup>2</sup>. Таким образом, для сравнительных исследований были сформированы три образца: Ge:Si, Ag:Si и Ag:GeSi, два из которых были получены имплантацией ионами  $\text{Ag}^+$  в идентичных условиях.

С целью анализа распределения по глубине имплантированных ионов  $\text{Ge}^+$  и  $\text{Ag}^+$  в матрице Si проводилось компьютерное моделирование по методу Монте-Карло [21] при помощи программы SRIM-2013 [22] (глава 2). В результате расчетов были получены значения среднего ионного пробега ( $R_p$ ) и разброса от него ( $\Delta R_p$ ) для ионов  $\text{Ag}^+$  и  $\text{Ge}^+$  в матрице Si для энергий ускорения, соответствующих условиям эксперимента (30 кэВ и 40 кэВ). Полученные значения составили:  $R_p(\text{Ge}) = 35$  нм,  $\Delta R(\text{Ge}) = 13$  нм



**Рис. 5.9.** Расчетные профили распределения имплантированных ионов  $\text{Ge}^+$  и  $\text{Ag}^+$  по глубине в Si без учета распыления ( $Y = 0$ ) и с его учетом для соответствующих ионов ( $Y_{\text{Ge}} = 2.8$  и  $Y_{\text{Ag}} = 3.3$ ).

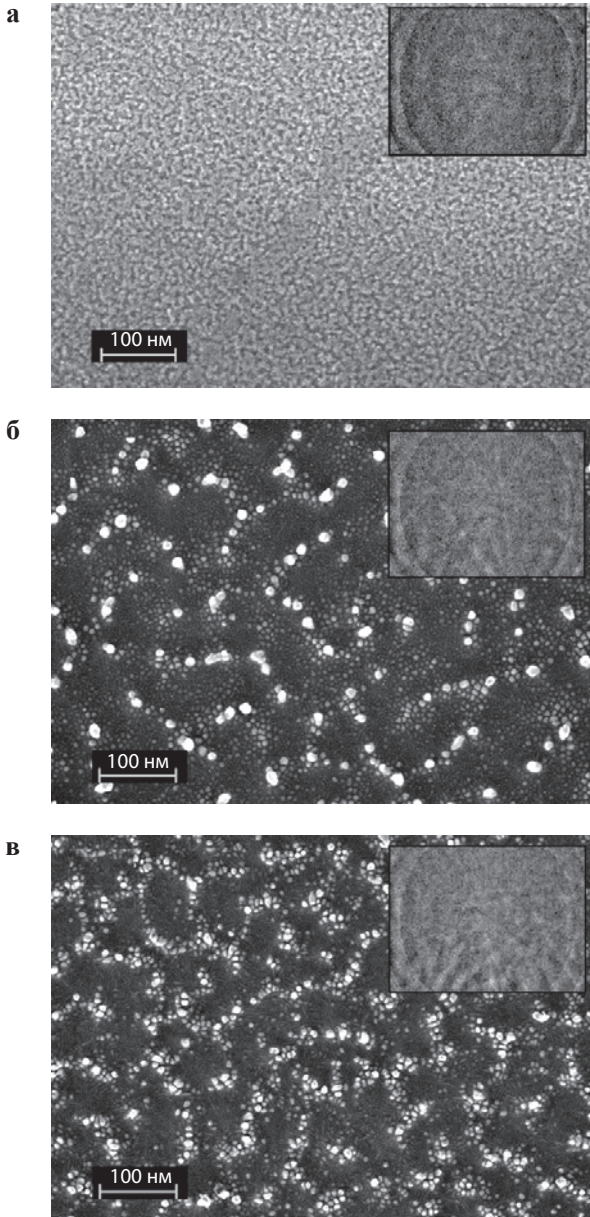
и  $R_p(\text{Ag}) = 26$  нм,  $\Delta R(\text{Ag}) = 8$  нм. На основе этих данных и используемых в эксперименте значений  $D$  были рассчитаны концентрационные профили распределения ионов  $\text{Ge}^+$  и  $\text{Ag}^+$  по глубине  $N(d)$  в Si (рис. 5.9), используя известное распределение по Гауссу [23]:

$$N(d) = \frac{D}{\sqrt{2\pi}\Delta R_p} \exp\left(-\frac{(d - R_p)^2}{2\Delta R_p^2}\right). \quad (5.1)$$

Как видно из рисунка, в максимуме профилей распределения концентрация ионов  $\text{Ge}^+$  составляет 33 ат.%, а ионов  $\text{Ag}^+$  – 66 ат.%. Отметим, что при расчетах данных профилей распыление поверхности Si во время имплантации (коэффициент распыления  $Y = 0$ ) не учитывалось. Однако, как это было показано в главе 3, во время имплантации  $c$ -Si ионами  $\text{Ag}^+$  при значениях  $D$ , сравнимых с используемыми в настоящем эксперименте, наблюдается эффективное распыление поверхности облучаемой подложки. С тем, чтобы скорректировать профили распределения ионов  $\text{Ge}^+$  и  $\text{Ag}^+$  по глубине с учетом фактора распыления  $Y$ , было проведено дополнительное моделирование по методике, предложенной в работе [20]. Для этого было использовано следующее соотношение:

$$N(d, t) = \frac{J}{2v} \left[ \operatorname{erf}\left(\frac{d + vt - R_p}{\sqrt{2}\Delta R_p}\right) - \operatorname{erf}\left(\frac{d - R_p}{\sqrt{2}\Delta R_p}\right) \right], \quad (5.2)$$





**Рис. 5.10.** СЭМ-изображения поверхности Si, имплантированного ионами  $\text{Ge}^+$  (40 кэВ /  $1 \cdot 10^{17}$  ион/ $\text{cm}^2$ ) (а), ионами  $\text{Ag}^+$  (30 кэВ /  $1.5 \cdot 10^{17}$  ион/ $\text{cm}^2$ ) (б) и последовательно ионами  $\text{Ge}^+$  и  $\text{Ag}^+$  (в).

где  $t$  – длительность имплантации,  $v = Y \cdot J / N_{\text{at}}(\text{Si})$  – скорость распыления,  $N_{\text{at}}(\text{Si})$  – атомная концентрация Si равная  $5 \cdot 10^{22}$  ат/ $\text{cm}^3$ . Значения  $Y$  для Si при его имплантации ионами  $\text{Ge}^+$  и  $\text{Ag}^+$  были рассчитаны по программе SRIM-2013 и составили  $Y_{\text{Ge}} = 2.8$  и  $Y_{\text{Ag}} = 3.3$ . Соответствующие расчетные профили

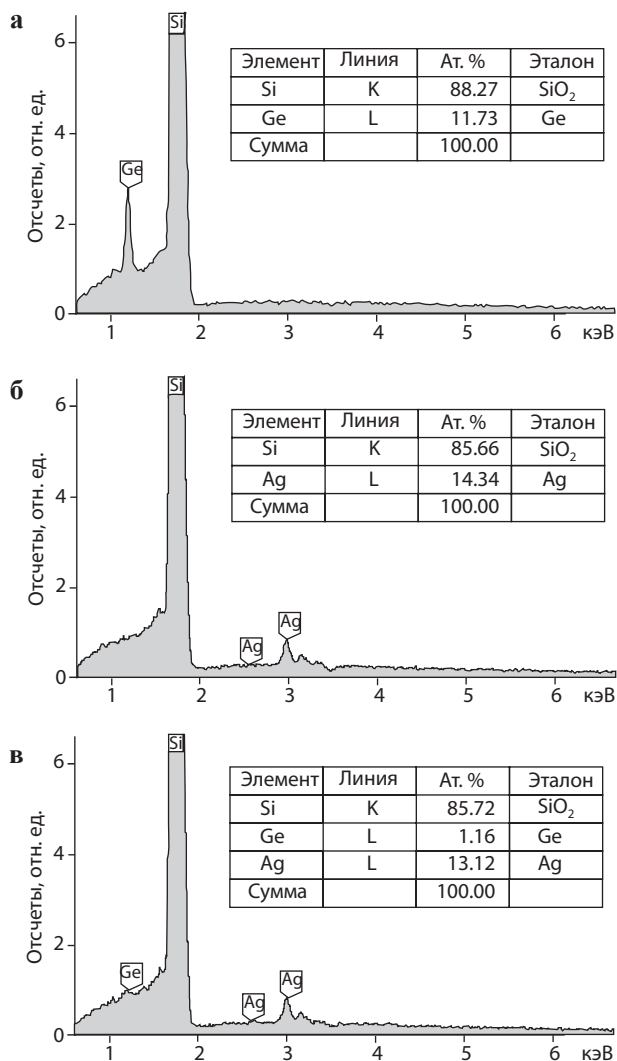


распределения ионов по глубине с учетом распыления облучаемой поверхности Si приведены на рис. 5.9. Как следует из рисунка, полученные профили изменили свою форму от гауссовой симметричной до кривой с максимумом концентрации вблизи поверхности с плавным снижением вглубь образца. При этом атомная концентрация в максимуме составляет 14 ат.% для ионов  $\text{Ag}^+$  и 18 ат.% для ионов  $\text{Ge}^+$ . Толщина имплантированного слоя Si для обоих ионов  $\text{Ge}^+$  и  $\text{Ag}^+$  составляет около 50 нм, что коррелирует с величиной, полученной экспериментально методом эллипсометрии для подобного образца Ag:Si (глава 4). В целом, для выбранных условий имплантации концентрационные профили для обоих ионов в Si перекрываются, что позволяет предполагать решение задачи о создании композиционного материала Ag:GeSi.

Наблюдение на СЭМ морфологии исходной подложки *c*-Si показало однородную (гладкую) поверхность без каких-либо структур, а ЭДС демонстрировал сигнал только от Si без присутствия химических примесей. Структура поверхности Si, имплантированного ионами  $\text{Ge}^+$  (образец Ge:Si), представляет собой слой, насыщенный атомами Ge, морфология которого определяется плотным массивом примыкающих друг к другу зерен нерегулярной формы с характерными размерами 20–40 нм (рис. 5.10а). Измерение методом ДОЭ (рис. 5.10а, вставка) показывает картину, состоящую из размытых диффузных колец, что свидетельствует об аморфном состоянии Ge:Si слоя. Результаты ЭДС для образца Ge:Si приведены на рис. 5.11а. Содержание Ge в зондируемом электронами слое составляет ~12 ат.%, что оказывается близким к величине в максимуме профиля концентрации, полученном моделированием с учетом эффекта распыления (рис. 5.9).

Регистрируемая на СЭМ поверхность образца Ag:Si представляет собой пористую структуру подобную тем, которые были показаны в главе 3, состоящую из открытых пор (углублений) диаметром 200–400 нм, разделенных стенками толщиной 30–50 нм (рис. 5.10б). Поры образованы в *a*-Si, содержащем ионно-синтезированные наночастицы Ag. Известно, что атомы Ag не образуют химических соединений с Si и имеют низкую растворимость в нем ( $\sim 10^{16} \text{ см}^{-3}$ ). Поэтому очевидно, что быстрое их накопление и насыщение в тонком имплантированном слое Si приводят к зарождению и росту наночастиц Ag (глава 3).

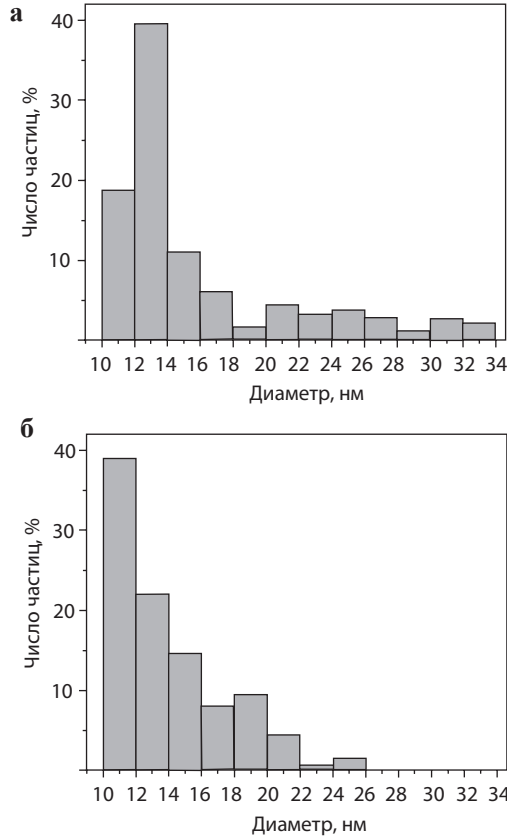
На гистограмме распределения наночастиц Ag по размерам в образце Ag:Si (рис. 5.12а) присутствует два максимума, один из которых соответствует крупным хорошо изолированным частицам со средним размером 20–30 нм, располагающимся по стенкам пор. Другой максимум с характерным значением размеров 10–15 нм относится к более мелким, плотноупакованным и более однородно распределенным по поверхности образца наночастицам Ag. Также наблюдаются и более мелкие наночастицы Ag (менее 10 нм), находящиеся внутри пор (рис. 5.10б). ДОЭ-картины, полученные во время измерений, проведенных при локализации зондирующего электронного пучка на внутренней области пор или на их стенках, несколько отличались. На ДОЭ-картинах от стенок пор наблюдается набор размытых диффузных колец, соответствующих *a*-Si. В то же время на ДОЭ-картинах, полученных от центра пор, помимо диффузных колец от *a*-Si дополнительно проявляется дифракционная картина с линиями Кикучи от *c*-Si (рис. 5.10б, вставка). Наблюдение линий



**Рис. 5.11.** ЭДС-спектры имплантированных образцов Ge:Si (**а**), Ag:Si (**б**) и Ag:GeSi (**в**). На вставках приведены оценки атомного состава слоев.

Кичуци на ДОЭ-картинах в местах, где толщина имплантированного слоя Ag:Si является минимальной (в углублениях пор в отличие от их стенок), обусловлено вкладом нижележащей подложки *c*-Si. ЭДС-исследования состава имплантированного слоя Ag:Si показали наличие пиков Si и Ag, с концентрацией последнего около 14 ат.% (рис. 5.11б), что также близко к значению в максимуме концентрации расчетного профиля (рис. 5.9).

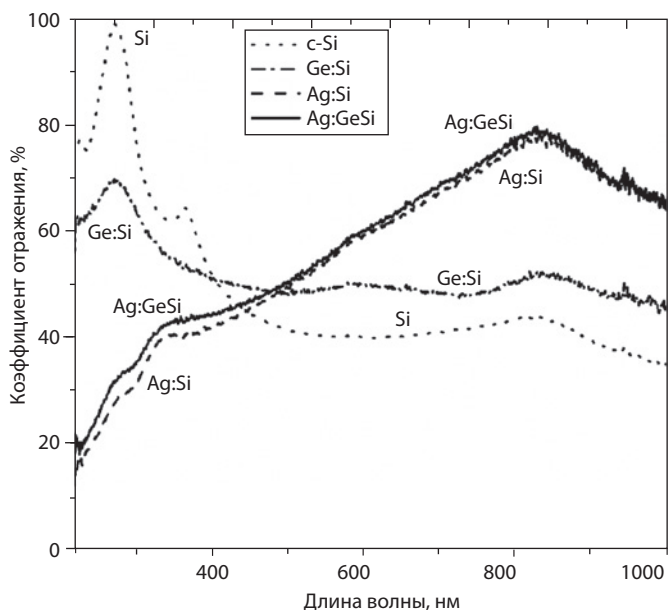
В случае имплантации ионами Ag<sup>+</sup> образца Ge:Si (Ag:GeSi) на его поверхности также формируется пористая структура с наночастицами Ag (рис. 5.10в). При этом поры оказываются несколько меньшего размера (160–200 нм),



**Рис. 5.12.** Гистограммы распределения наночастиц Ag по размерам в образце Ag:Si (а) и Ag:GeSi (б).

тогда как толщина стенок практически не меняется. Размерные характеристики ионно-синтезированных наночастиц Ag в Ge:Si отличаются от таковых в образце Ag:Si (рис. 5.12а). В гистограмме распределения наночастиц Ag по размерам присутствует один максимум, а доминирующий размер наночастиц Ag попадает в диапазон 10–26 нм (рис. 5.12б). ДОЭ-картины, полученные при измерении в области стенок пор, свидетельствуют об их аморфности, а при наблюдении на местах углублений пор ДОЭ-картины характеризуются линиями Кикучи, чем демонстрируют вклад от подложки *c*-Si (рис. 5.10в, вставка). Результаты измерений атомного состава образца Ag:GeSi методом ЭДС приведены на рис. 5.11в. На данном спектре присутствуют пики трех элементов (Ge, Si и Ag). Содержание Ge в слое по сравнению с образцом Ge:Si заметно снизилось до 1 ат.% при практически неизменном содержании Ag относительно образца Ag:Si. По-видимому, тяжелые ионы  $Ag^+$  эффективно расплывают слой Ge:Si, что приводит к потере значительной части внедренного Ge.

На рис. 5.13 приведены спектры оптического отражения имплантированных образцов Ge:Si, Ag:Si и Ag:GeSi, а также исходной подложки *c*-Si. В спектре подложки *c*-Si присутствуют известные полосы отражения с мак-



**Рис. 5.13.** Спектры отражения имплантированных слоев Ge:Si, Ag:Si и Ag:GeSi и исходной подложки *c*-Si.

симумами 268 нм (4.6 эВ) и 366 нм (3.4 эВ), обусловленные межзонными переходами вблизи *L* и *X* точек зоны Бриллюэна (глава 4). В отражении образца Ge:Si наблюдается полоса 275 нм (4.5 эВ), которая характеризуется уширением линии и понижением до 70% уровня отражения по сравнению с близкорасположенной по спектру полосой в *c*-Si (268 нм). Стоит также отметить отсутствие в Ge:Si полосы с максимумом 366 нм (*c*-Si). Как обсуждалось в главе 4, наблюдаемые изменения в спектре можно объяснить аморфизацией тонкого поверхностного слоя *c*-Si. Ранее было показано, что имплантация *c*-Si тяжелыми ионами (например,  $\text{Sb}^+$ ,  $\text{As}^+$ ,  $\text{Xe}^+$ ) последовательно приводит к понижению интенсивности и уширению низкоэнергетической полосы 366 нм в спектре отражения, а затем с повышением дозы — к ослаблению и исчезновению высокоэнергетической полосы 268 нм. При этом отмечалось интегральное снижение интенсивности отражения Si в широкой области спектра (220–420 нм) одновременно с возрастанием отражения в видимом диапазоне. Как было сказано ранее, данные спектральные изменения не были вызваны микроструктурированием поверхности Si при его имплантации, которое могло бы приводить к рэлеевскому рассеянию света. Из сравнения спектров отражения *a*-Si, полученного напылением, и имплантированного *c*-Si было сделано заключение об аморфизации последнего с изменением его диэлектрической проницаемости, что и проявлялось в оптическом отражении. Поэтому наблюдаемые спектральные закономерности для Ge:Si также могут объясняться аморфизацией имплантируемого Si, тем более что формирование аморфного слоя регистрируется при ДОЭ-наблюдениях (рис.

5.10а). Дополнительно отметим появление в спектре отражения образца Ge:Si полос вблизи 580 нм и 830 нм, природа которых пока не установлена.

Спектры отражения имплантированных слоев Ag:Si и Ag:GeSi мало отличаются друг от друга, что очевидно связано с низким содержанием Ge (~1 ат.%) в образце Ag:GeSi (рис. 5.11в) и, следовательно, его слабым влиянием на оптические свойства слоя. Характерными особенностями спектров этих образцов по сравнению с *c*-Si являются низкая интенсивность ( $R = 15\text{--}20\%$ ) в УФ-области ( $\lambda < 250$  нм) и наличие селективной полосы с максимумом при ~820 нм с повышенным уровнем отражения ( $R \sim 80\%$ ). Также стоит отметить, что на спадающих в УФ-область спектрах просматривается два плеча, соответствующих полосам с максимумами, лежащими вблизи 268 нм и 366 нм как и в *c*-Si, что может указывать на вклад в спектр отражения от кристаллической подложки.

Низкий уровень отражения в спектральной области  $\lambda < 400$  нм в образцах Ag:Si и Ag:GeSi, сформированных на непрозрачной подложке Si, может объясняться двумя причинами: (1) рэлеевским рассеянием света на структурных неоднородностях поверхности и (2) аморфизацией имплантируемого слоя. Как следует из данных СЭМ (рис. 5.10б, в) высокодозная имплантация *c*-Si и Ge:Si ионами  $\text{Ag}^+$  приводит к образованию на его поверхности пористой структуры. При этом размеры пор сопоставимы с длиной волны света в УФ-области спектра. Поэтому подобные структуры будут обеспечивать рэлеевское рассеяние света по всем возможным направлениям (не только по зеркальному), что приводит к наблюдаемому снижению интенсивности в спектре отражения (глава 4).

Характерной особенностью спектров отражения образцов Ag:Si и Ag:GeSi (рис. 5.13) является наличие широкой селективной полосы с максимумом при ~820 нм. Известно, что проявление плазмонного резонанса в наночастицах Ag сопровождается появлением в спектрах отражения соответствующих данным резонансам селективных полос (глава 4). Подобные селективные полосы отражения наблюдались для ионно-синтезированных наночастиц Ag в стеклах в видимой области спектра и в Si в ближнем ИК-диапазоне. Наличие таких резонансных полос в Si предсказывается различными расчетами спектров экстинкции и поглощения, проведенных для системы, состоящей из матрицы Si с помещенной в нее наночастицей Ag размером 10–20 нм (глава 4). Полоса с максимумом ~820 нм определяется ППР МН, как это и наблюдается экспериментально (рис. 5.13).

### 5.3.2. Лазерный отжиг сплава кремний–германий с наночастицами серебра

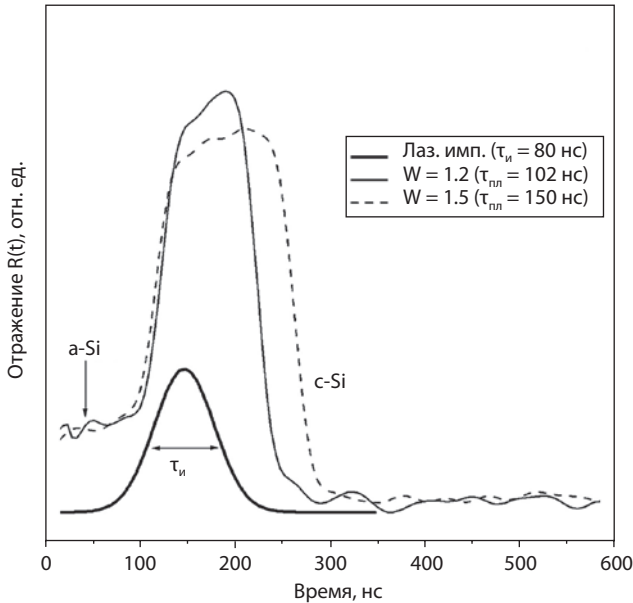
В предыдущем параграфе были рассмотрены состав, морфология поверхности и оптическое отражение аморфных слоев GeSi с наночастицами Ag. Однако для ряда практических приложений востребованы сплавы не с аморфной, а с кристаллической структурой матрицы, содержащей МН. Известным способом устранения дефектов имплантации в Si и его кристаллизация из аморфного состояния является термический отжиг в печи. Как обсуждалось

в работе [19] кристаллический материал Au:GeSi с наночастицами Au был получен геттерированием атомов Au из вакуумно-осажденной пленки в поры, созданные в слое GeSi имплантацией ионами He<sup>+</sup> с последующим отжигом при  $T = 700\text{--}850$  °С. Также проводились эксперименты по термическому отжигу (600 °С/30мин) слоев Ag:Si, сформированных имплантацией ионами Ag<sup>+</sup>, при котором наблюдалась структурная модификация пористого слоя Si, сопровождающаяся испарением из него некоторого количества Ag, но с сохранением наночастиц Ag [24].

С целью кристаллизации слоев Ge:Si, Ag:Si и Ag:GeSi, два последних из которых содержат наночастицы Ag, было предложено альтернативно термическому отжигу использовать ИЛО излучением рубинового лазера, генерирующего мощные наносекундные импульсы [25]. Как известно, такая быстрая термическая обработка сопровождается интенсивным нагревом поверхности аморфного Si до фазы расплава с последующей быстрой кристаллизацией [26].

В качестве подложек в работе использовались двусторонне полированные пластины *c*-Si *p*-типа проводимости с ориентацией (111) и удельным сопротивлением 20 Ом·см, толщиной 400 мкм. Имплантация ионами Ge<sup>+</sup> и Ag<sup>+</sup> проводилась при вакууме  $10^{-5}$  Торр на ионном ускорителе ИЛУ-3 при комнатной температуре облучаемых образцов. Для получения образца первого типа подложка *c*-Si была имплантирована ионами Ge<sup>+</sup> при  $E = 40$  кэВ,  $D = 1 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup> и  $J = 5$  мкА/см<sup>2</sup>. Далее часть поверхности образца со слоем Ge:Si была прикрыта аналогичной исходной подложкой *c*-Si, и затем проводилась имплантация ионами Ag<sup>+</sup> с  $E = 30$  кэВ,  $D = 1 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup> и  $J = 8$  мкА/см<sup>2</sup>. Как и в предыдущем параграфе, для сравнительных исследований были сформированы три образца, отличающиеся химическим составом поверхностных слоев: Ge:Si, Ag:Si и Ag:GeSi. В главе 3 было показано, что структура имплантированных слоев (два последних содержат наночастицы Ag) является аморфной, а их толщина, согласно расчетам, составила ~50 нм.

С целью кристаллизации аморфизованных слоев применялся ИЛО однократным импульсом длительностью  $\tau_p = 80$  нс на воздухе излучением рубинового лазера на длине волны  $\lambda = 0.694$  мкм. Плотность энергии в лазерном импульсе была выбрана равной  $W = 1.2$  и  $1.5$  Дж/см<sup>2</sup>. Диаметр пятна на образце составлял 4 мм, а однородность распределения энергии по площади пятна  $\pm 5\%$ . В процессе ИЛО проводилось зондирование облучаемой области поверхности образцов квазинепрерывным излучением лазера на стекле с неодимом на длине волны  $\lambda = 1.064$  мкм с регистрацией оптического отражения  $R(t)$  на временном интервале ( $t$ ) от момента воздействия лазерного импульса. Детали процесса оптического зондирования и регистрации сигнала  $R(t)$  на осциллографе приведены в работе [8]. Проводимое зондирование позволяет следить за структурно-фазовыми превращениями (аморфное состояние – расплав – кристалл), происходящими на поверхности образцов в процессе действия на них лазерного импульса. Кристаллическость образцов после ИЛО анализировалась методом комбинационного рассеяния (КР) света на установке LabRam HR800 (Horiba Scientific) в геометрии обратного рассеяния. Длина волны аргонового лазера составляла  $\lambda = 488$  нм, мощ-



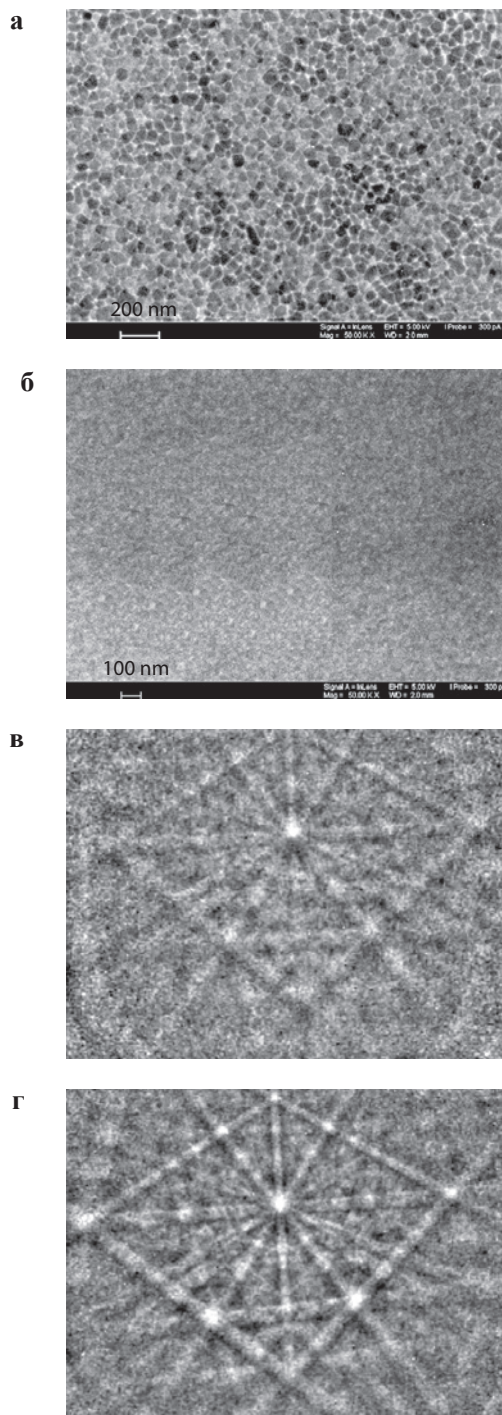
**Рис. 5.14.** Осциллограммы отражения  $R(t)$  на длине волны  $\lambda = 1.064$  мкм слоя Si, имплантированного ионами  $\text{Ge}^+$  ( $40 \text{ кэВ} / 1 \cdot 10^{17}$  ион/см $^2$ ), в процессе ИЛО с указанной  $W$ . В скобках приведены  $\tau_p$  и  $\tau_m$ . Также показана форма лазерного импульса.

ность на образце 3 мВт. Луч лазера фокусировался на образец в область диаметром  $d \sim 10$  мкм.

Рассмотрим влияние лазерной обработки на слои Si, сформированные имплантацией ионами  $\text{Ge}^+$ . Проведенные измерения  $R(t)$  в процессе действия лазерного импульса показали, что в слое Ge:Si происходят структурные изменения, наблюдаемые по изменению интенсивности отражения, регистрируемого по временной шкале перед началом, в процессе действия, и после окончания лазерного импульса. На рис. 5.14 показаны осциллограммы  $R(t)$  для обоих значений  $W = 1.2$  и  $1.5$  Дж/см $^2$ , а также временная развертка (форма) самого лазерного импульса. Начальный участок кривой  $R(t)$ , длящийся первые 60 нс, характеризуется интенсивностью отражения  $R \sim 45\%$  и соответствует исходному аморфному слою Ge:Si. Далее, на временном участке от 60 до 120 нс, наблюдается резкое возрастание интенсивности отражения до значений  $R \geq 70\%$ , характерных для расплава при подобном ИЛО нелегированного Si [26]. Временной интервал от 120 до 200–250 нс соответствует существованию расплава слоя Ge:Si на поверхности Si. Его продолжительность ( $\tau_m$ ), определяемая на полувысоте кривой, составляет 100–150 нс. Дальнейший спад интенсивности  $R(t)$  на временном интервале 200–300 нс до уровня ниже первоначального ( $R \sim 35\%$ ) связан с отверждением расплава и предполагает формирование сплава GeSi в имплантированном слое.

Исследование на СЭМ морфологии поверхности слоя Ge:Si после ИЛО показало ее изменение для различных значений  $W$ . При  $W = 1.2$  Дж/см $^2$





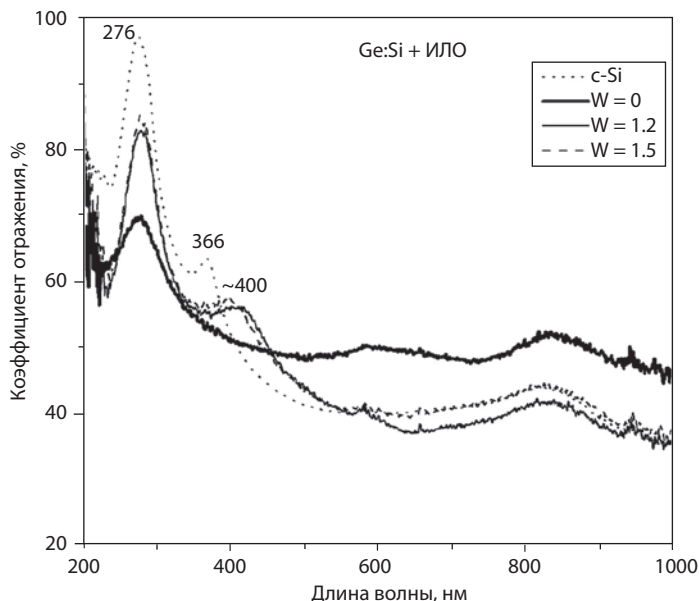
**Рис. 5.15.** СЭМ-изображение поверхности слоя Si, имплантированного ионами Ge<sup>+</sup> (40 кэВ /  $1 \cdot 10^{17}$  см<sup>-2</sup>), и подвергнутого ИЛО с  $W = 1.2$  (а) Дж/см<sup>2</sup> и с  $W = 1.5$  (б) Дж/см<sup>2</sup>, и их соответствующие картины ДОЭ (в, г).

морфология слоя Ge:Si представляет собой ячеистую структуру с размерами ячеек 50–100 нм (рис. 5.15а). Подобные структуры также наблюдались ранее при лазерной обработке слоев Ge:Si, сформированных высокодозовой имплантацией ионами Ge<sup>+</sup> или на вакуумно-осажденных слоях SiGe/Si [27–29]. Изучение поперечных срезов образцов, проведенных на просвечивающем электронном микроскопе, показало, что ячейки образованы столбовидными структурами из Si, выросшими от межфазной границы слой/подложка до поверхности, в стенках которых сосредоточены атомы Ge [27]. В настоящей работе анализ элементного состава слоя Ge:Si, проведенный после ИЛО ( $W = 1.2$  Дж/см<sup>2</sup>) методом ЭДС, указывает на концентрацию Ge в нем ~0.9 ат.% при зондировании образца на глубину ~1 мкм, что идентично содержанию Ge в слое Ge:Si, сформированном при имплантации. ДОЭ имплантированного слоя Ge:Si показывает размытую дифракционную картину, характерную для аморфного слоя. После ИЛО с  $W = 1.2$  Дж/см<sup>2</sup> наблюдается суперпозиция линий Кикучи и диффузных колец (рис. 5.15в), что отражает частичную кристаллизацию слоя Ge:Si с присутствием в слое остаточной аморфной фазы.

При повышении  $W$  до 1.5 Дж/см<sup>2</sup> поверхностная структура слоя Ge:Si, как видно на СЭМ, становится однородной (рис. 5.15б). Ячеистая структура отсутствует и можно предполагать более равномерное распределение атомов Ge по объему слоя, без образования отдельных скоплений атомов Ge. При этом по данным ДОЭ наблюдается формирование кристаллического GeSi сплава, характеризуемого четкими линиями Кикучи (рис. 5.15г). При этом состав поверхностного слоя относительного имплантированного образца не меняется, содержание Ge остается на прежнем уровне (~0.9 ат.%).

Влияние ИЛО на оптические свойства слоя Ge:Si представлено на рис. 5.16 в виде спектров  $R(\lambda)$ . Для сравнения на этом же рисунке приведен спектр отражения подложки *c*-Si, в котором доминируют две известные полосы в УФ-области с максимумами при 276 и 366 нм. В спектре имплантированного слоя Ge:Si (до ИЛО,  $W = 0$ ) присутствует только коротковолновая полоса (~280 нм), ее интенсивность ослаблена, что связано с аморфизацией поверхностного слоя. ИЛО при  $W = 1.5$  Дж/см<sup>2</sup> приводит к двукратному повышению интенсивности этой полосы от значения, соответствующего имплантированному образцу, до значения, приближенного к интенсивности полосы для *c*-Si, что указывает на восстановление кристаллической структуры слоя Ge:Si. В то же время после ИЛО в зависимости от  $W$  наблюдается появление полосы отражения с максимумами при 396 и 412 нм, которые расположены на больших длинах волн по сравнению с полосой *c*-Si (366 нм). Схожая полоса отражения для сплава Ge<sub>0.2</sub>Si<sub>0.8</sub> наблюдалась ранее в работе [30].

Результаты ИЛО композитного слоя Ag:Si, сформированного при высокодозной имплантации ионов Ag<sup>+</sup> в подложку *c*-Si обсуждаются в предыдущем параграфе 5.2. На рис. 5.5 приведены осциллограммы отражения  $R(t)$  для слоя Ag:Si, облученного с различными значениями  $W$  (1.2 и 1.5 Дж/см<sup>2</sup>). В сравнении с предыдущим образцом со слоем Ge:Si видно, что для указанных значений  $W$  также возникает расплав имплантированного слоя Ag:Si, длительность существования которого ( $\tau_m$ ) растет от 92 до 167 нс с повышением  $W$ . Также заметна повышенная (относительно слоя Ge:Si) интенсивность отражения имплантированного аморфного слоя Ag:Si, со-

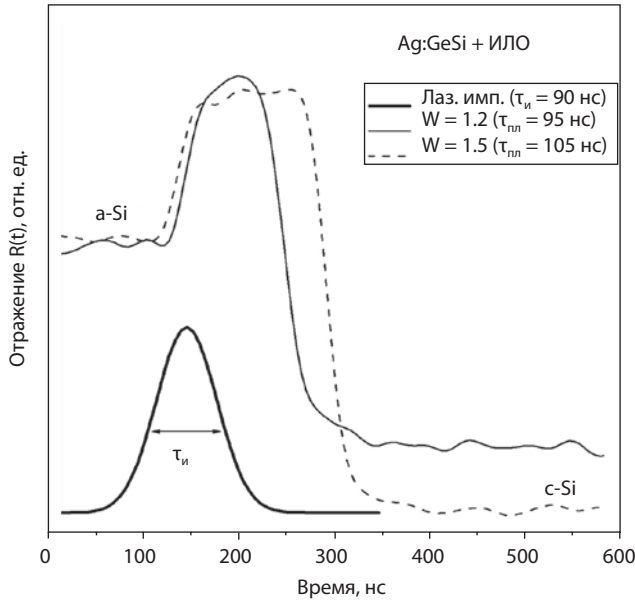


**Рис. 5.16.** Спектры отражения  $R(\lambda)$  слоя Si, имплантированного ионами  $\text{Ge}^+$  и подвергнутого ИЛО с указанной  $W$ . Также приведен спектр отражения для монокристалла  $c\text{-Si}$ .

держателем кристаллические наночастицы Ag, которая по данным рис. 5.8 (кривая  $W = 0$ ), составляет  $R \sim 65\%$ . По аналогии с ИЛО  $c\text{-Si}$ , в данном случае возникновение расплава на поверхности слоя  $\text{Ag:Si}$  приводит к росту отражения до  $R \sim 70\text{--}75\%$  с последующим его спадом в результате затвердевания расплава до значений  $R \sim 50\%$  и  $\sim 35\%$  (рис. 5.8) для  $W = 1.2$  и  $1.5 \text{ Дж/см}^2$ , соответственно.

По аналогии с лазерным отжигом натриево-силикатного стекла,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2$  с ионно-синтезированными наночастицами Ag и Cu [31–35], в результате ИЛО слоя  $\text{Ag:Si}$ , можно ожидать, что одновременно с плавлением аморфного Si также происходит и плавление наночастиц Ag, обладающих более низкой температурой плавления ( $< 500 \text{ }^\circ\text{C}$ ) [35], чем у объемного Ag ( $960 \text{ }^\circ\text{C}$ ). На стадии плавления  $a\text{-Si}$  и наночастиц Ag происходит продольное (к поверхности) и поперечное (в стороны) диффузионное перераспределение Ag, в результате которого на стадии затвердевания начинается зарождение и рост новых наночастиц Ag. Одновременно с этим происходит некоторое сглаживание морфологии поверхности образца. Эффект сегрегации или вытеснения примеси к поверхности при жидкофазном ИЛО характерен для малорастворимых в Si примесей, таких как металлы, в частности Ag, растворимость которого низка и составляет  $\sim 10^{16} \text{ см}^{-3}$  [36, 37].

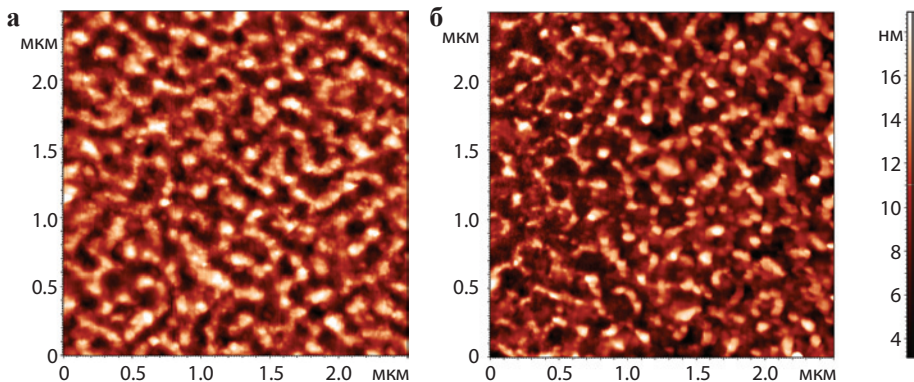
Рассмотрим влияние ИЛО на поверхностные слои, сформированные последовательной имплантацией ионами  $\text{Ge}^+$  и  $\text{Ag}^+$  в  $c\text{-Si}$ . Осциллограммы отражения  $R(t)$  для обоих значений  $W$  слоев  $\text{Ag:GeSi}$  (рис. 5.17) в целом схожи с таковыми для слоев  $\text{Ag:Si}$  (параграф 5.2) как по динамике моди-



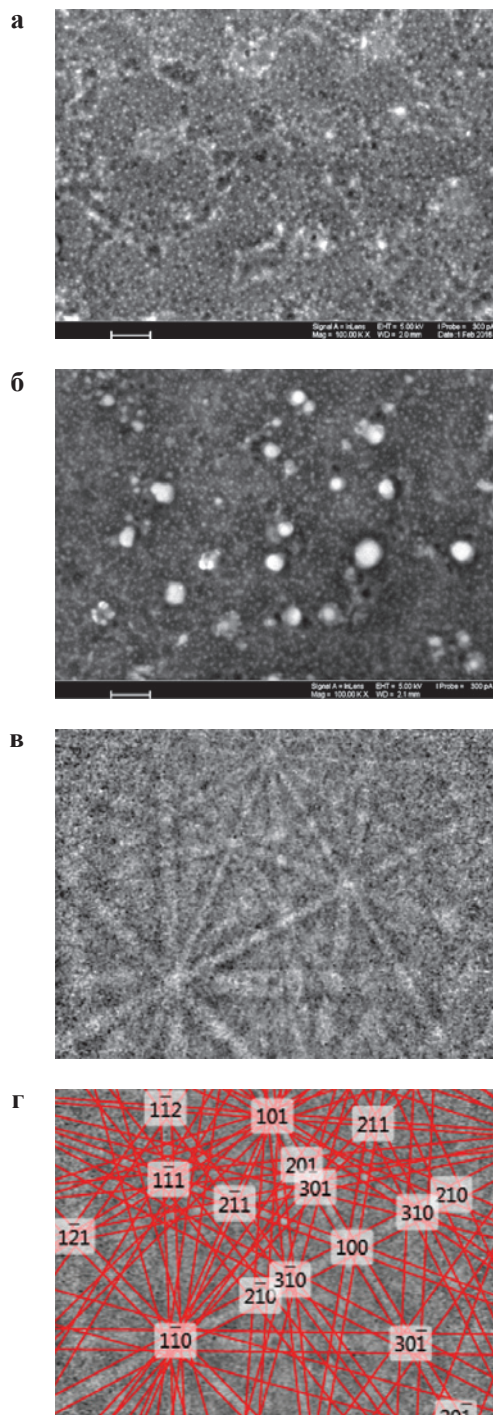
**Рис. 5.17.** Осциллограммы отражения  $R(t)$  на длине волны  $\lambda = 1.064$  мкм слоя Si, имплантированного ионами  $\text{Ge}^+$  ( $40$  кэВ /  $1 \cdot 10^{17}$  см $^{-2}$ ) и затем  $\text{Ag}^+$  ( $30$  кэВ /  $1.5 \cdot 10^{17}$  см $^{-2}$ ), в процессе ИЛО с указанной плотностью энергии ( $W$ ). В скобках приведены  $\tau_{\text{л}}$  и  $\tau_{\text{пл}}$ . Также приведена форма лазерного импульса.

фикации слоя, так и по времени возникновения и жизни расплава, что подразумевает схожесть облучаемых структур.

Результаты исследования морфологии поверхности слоев Ag:GeSi методом АСМ после имплантации и ИЛО приведены на рис. 5.18. Для данного образца также имеет место уменьшение шероховатости поверхности относительно имплантированного образца после ИЛО с 5 до 3 нм. СЭМ-измерения также



**Рис. 5.18.** АСМ-изображения поверхности слоя Si, имплантированного ионами  $\text{Ge}^+$  и затем ионами  $\text{Ag}^+$  ( $\sigma = 5.1$  нм) (а) и подвергнутого далее ИЛО с  $W = 1.5$  Дж/см $^2$  ( $\sigma = 3.2$  нм) (б).



**Рис. 5.19.** СЭМ-изображение поверхности слоя Si, имплантированного ионами  $\text{Ge}^+$  и затем  $\text{Ag}^+$  и подвергнутых ИЛО с  $W = 1.2$  (а) Дж/см<sup>2</sup> и  $W = 1.5$  (б) Дж/см<sup>2</sup>. Картина ДОЭ с линиями Кикучи от слоя Ag:GeSi после ИЛО с  $W = 1.5$  Дж/см<sup>2</sup> (в) и ее индексирование (г).



показали границы образовавшихся при имплантации пор и формирование по всей поверхности мелких наночастиц Ag с размерами  $\sim 10$  нм при отжиге с  $W = 1.2$  Дж/см<sup>2</sup> (рис. 5.19а). Отжиг с большей плотностью энергии приводит к появлению и более крупных наночастиц (30–60 нм) за счет слияния более мелких (рис. 5.19а, б). Исследования кристалличности слоя Ag:GeSi методом ДОЭ показало присутствие аморфной фракции при ИЛО с меньшей  $W$  (отсутствие линий Кикучи) и более высокое качество структуры слоя при отжиге с  $W = 1.5$  Дж/см<sup>2</sup> (рис. 5.19в, г). Схожесть полученных данных с данными по структуре слоев Ag:Si связана с низким содержанием в слое Ag:GeSi атомов Ge. Элементный ЭДС-анализ показал, что в исходном образце Ag:GeSi (до ИЛО) содержание Ag и Ge составляет 0.65 и 0.1 ат.%, соответственно, и оно оставалось тем же после ИЛО. Как отмечалось ранее, имплантация слоя Ge:Si ионами Ag<sup>+</sup> приводила к распылению значительной части внедренного Ge. Дополнительным подтверждением частичной кристаллизации слоя Ag:GeSi при ИЛО является спектр КРС (рис. 5.20), из которого видно существенное возрастание кристаллической фазы в слое по росту интенсивности фоновых пиков при 303 и 521 см<sup>-1</sup>. Однако даже отжиг при  $W = 1.5$  Дж/см<sup>2</sup> не полностью устраняет аморфную компоненту в слое. Вероятной причиной этого (как и для слоя Ag:Si) является меньшее поглощение лазерного излучения образцом вследствие его повышенного отражения.

Исследование оптического отражения слоев Ag:GeSi до и после ИЛО также показало схожесть со слоем Ag:Si, т.е с ростом  $W$  улучшается кристаллизация слоя, исходя из интенсивности пиков *c*-Si в УФ-области, при одновременном падении отражения плазмонного пика при 835 нм, означающего рост погло-

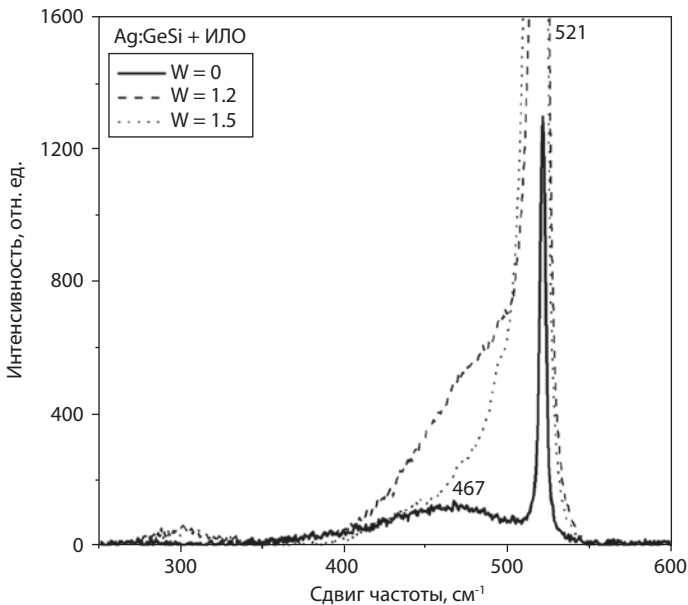


Рис. 5.20. Спектры КРС слоя Ag:GeSi до и после ИЛО с  $W = 1.2$  и  $1.5$  Дж/см<sup>2</sup>.

щения в данной области спектра. При этом абсолютные значения отражения слоя Ag:GeSi для пика 835 нм несколько превышают значения для слоя Ag:Si (на 3–5%), что может быть связано со вкладом компоненты Ge.

#### 5.4. Фотоэлектрические свойства кремниевых слоев с ионно-синтезированными наночастицами

Комбинирование Si структур с осажденными или внедренными МН например, Ag или Au, проявляющими ППП, как обсуждалось в предисловии, является одним из подходов к улучшению чувствительности фотоприемников и повышению эффективности преобразования световой энергии в электрическую в солнечных элементах. Формирование заглубленных под поверхностью матрицы плазмонных МН представляет особый интерес в сравнении с осажденными лишь на поверхности, поскольку в этом случае увеличивается площадь контакта МН с матрицей, что способствует большей эффективности инжекции носителей. Одним из методов создания МН определенных размеров и на заданной глубине является высокодозная ионная имплантация.

Как показано в предыдущих параграфах, с целью быстрой кристаллизации аморфизованного слоя матрицы Si может быть использован наносекундный лазерный отжиг слоев Si с наночастицами Ag (Ag:Si), синтезированных при ионной имплантации. Рассмотрим фотоэлектрические характеристики исходных и лазерно-модифицированных слоев Ag:Si.

В качестве подложек использовались полированные пластины монокристалла *c*-Si *p*-типа проводимости с ориентацией (111) и удельным сопротивлением 20 Ом·см, толщиной 400 мкм. Имплантация ионами Ag<sup>+</sup> проводилась на ионном ускорителе ИЛУ-3. Для получения композитных слоев Ag:Si в подложку *c*-Si внедрялись ионы Ag<sup>+</sup> при  $E = 30$  кэВ,  $D = 1.5 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup> и  $J = 8$  мкА/см<sup>2</sup>.

Кристаллизация сформированных имплантацией аморфных слоев Ag:Si производилась на воздухе моноимпульсным ( $\tau_p = 80$  нс) излучением рубинового лазера ( $\lambda = 0.694$  мкм). В лазерном импульсе  $W$  задавалась равной 1.2, 1.5 и 1.8 Дж/см<sup>2</sup>. Кристаллическая структура и фазовый состав образцов до и после ИЛО исследовалась методом рентгеновской дифракции в скользящих лучах (РДСЛ) на дифрактометре ДРОН-7 при угле падения рентгеновского пучка 1–3° на длине волны  $\lambda = 1.54$  Å (CuKα).

Глубинное распределение атомов Ag в имплантированном слое Ag:Si до и после ИЛО измерялось методом ВИМС на установке TOF.SIMS5 (IonToF) (параграф 5.1). Электрические и спектральные фотоэлектрические свойства полученных образцов исследовались при комнатной температуре (300 К) путем измерения темновых вольтамперных характеристик (ВАХ) и фотопроводимости (ФП) при подключении контактов к слою Ag:Si и к подложке *p*-Si. Тип проводимости образцов до и после ИЛО контролировался методом термо-ЭДС. При измерениях ФП образец располагался у выходной щели монохроматора МДР-206 (ЛОМО) и освещался сфокусированным линзой в пятно диаметром 4 мм светом от лампы накаливания. При этом мощность



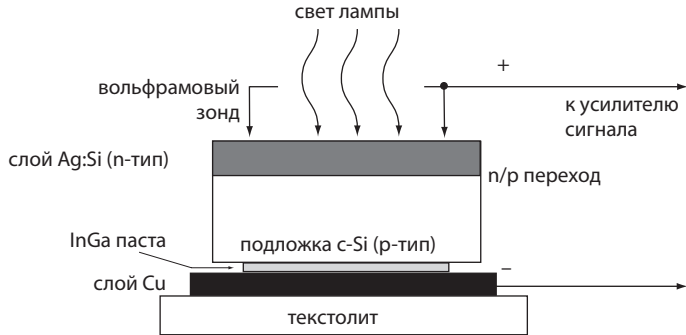
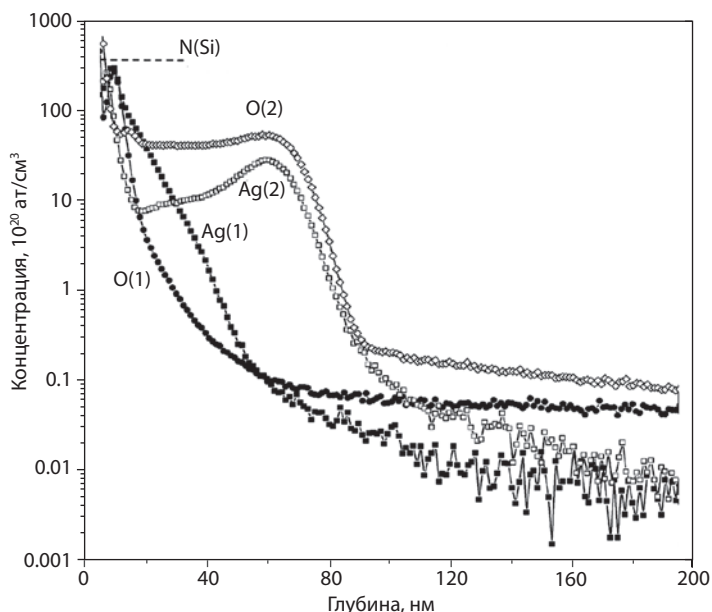


Рис. 5.21. Схематическое изображение измерения ФП на диодной структуре  $n\text{-Ag:Si}/p\text{-Si}$ .

светового пучка на образце составляла  $\sim 1 \text{ мВт/см}^2$  в зависимости от длины волны ( $\lambda = 0.4\text{--}1.2 \text{ мкм}$ ). Сфокусированный свет лампы освещал входную щель монохроматора и прерывался модулятором с частотой 500 Гц. Схема поперечной структуры образца  $\text{Ag:Si}/p\text{-Si}$  при измерениях ФП приведена на рис. 5.21. Электрический контакт к отожженному лазером участку образца  $\text{Ag:Si}$  (пятно диаметром 4 мм) осуществлялся парой заостренных вольфрамовых зондов. Для формирования омического контакта на обратную сторону образца (подложка  $p\text{-Si}$ ) наносилась жидкая  $\text{InGa}$  паста. Измерения ФП проводились с приложением к образцу обратного смещения  $U = +10 \text{ В}$  и сравнивались с данными при  $U = 0$ . Измеряемый сигнал напряжения (фото-ЭДС) для различных длин волн света первоначально поступал на усилитель сигналов AMP-PLN05 (СРТА). Далее усиленный сигнал вместе с электрическим сигналом от модулятора поступали на плату синхронного детектирования SDM (LED Microsensor NT). С платы SDM сигнал поступал на 24-разрядный аналого-цифровой преобразователь (АЦП), после чего обрабатывался на компьютере. Результирующий спектр ФП получался путем вычитания спектра темнового сигнала из спектра, полученного при освещении образца.

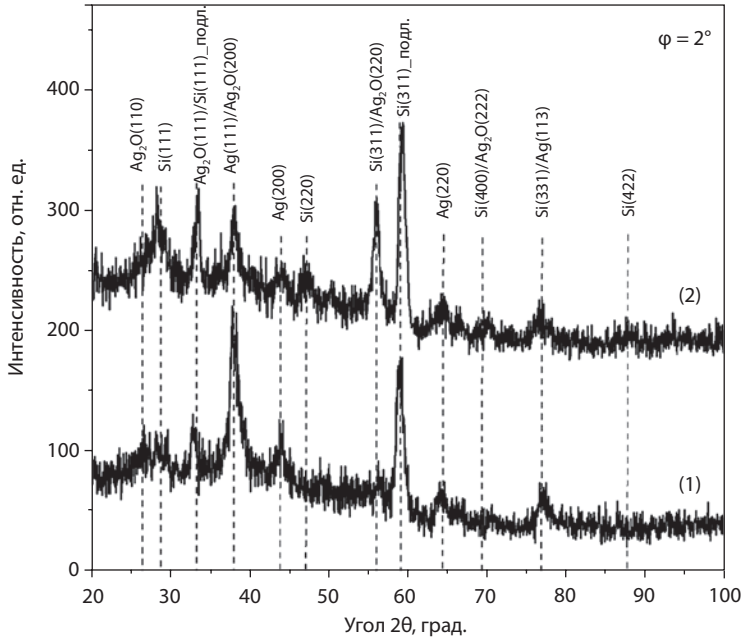
Рассмотрим распределение по глубине примесей  $\text{Ag}$  и  $\text{O}$  в приповерхностной области  $\text{Si}$  после имплантации ионов  $\text{Ag}^+$  и последующего ИЛО. На рис. 5.22 приведены глубинные профили концентрации атомов  $\text{Ag}$  и  $\text{O}$  до и после ИЛО ( $W = 1.5 \text{ Дж/см}^2$ ), полученные методом ВИМС. Согласно полученным данным максимум концентрации атомов  $\text{Ag}$  в имплантированном образце ( $W = 0$ ) находится вблизи поверхности на глубине 5 нм, и характеризуется величиной  $N_{\text{Ag}} \sim 4 \cdot 10^{22} \text{ ат/см}^3$ , что соответствует 80% относительно атомарной концентрации  $\text{Si}$  ( $N_{\text{Si}} = 5 \cdot 10^{22} \text{ ат/см}^3$ ), и падает до уровня  $\sim 10^{19} \text{ ат/см}^3$  на глубине  $\sim 60 \text{ нм}$ . Также установлено, что профиль атомов  $\text{O}$  почти повторяет профиль атомов  $\text{Ag}$  вблизи поверхности. При этом ширина профиля  $\text{O}$  на половине его высоты ( $\sim 20 \text{ нм}$ ) меньше ширины, чем у профиля  $\text{Ag}$  ( $\sim 40 \text{ нм}$ ). Пористая структура поверхности имплантированного слоя  $\text{Ag:Si}$  с глубиной пор до 40 нм (глава 3) может являться причиной высокого содержания  $\text{O}$  по глубине анализируемого с помощью



**Рис. 5.22.** Глубинное распределение атомов Ag и O в имплантированном слое Ag:Si до ИЛО (кривые 1) и после ИЛО с  $W = 1.5$  Дж/см<sup>2</sup> (кривые 2), полученное методом ВИМС. Штриховая линия – атомная концентрация Si, равная  $5 \cdot 10^{22}$  ат/см<sup>3</sup>.

ВИМС слоя из-за его адсорбции из атмосферы при выдержке образцов на воздухе, и, как следствие, проникновения O в эти поры.

Концентрационный профиль Ag в образце, подвергнутом ИЛО с  $W = 1.5$  Дж/см<sup>2</sup>, состоит из двух пиков (рис. 5.22). Первый (узкий) пик располагается вблизи поверхности на глубине 5 нм с максимальной концентрацией ( $\sim 3.5 \cdot 10^{22}$  ат/см<sup>3</sup>), а второй (широкий) находится на глубине  $\sim 60$  нм с величиной содержания Ag на порядок меньшей ( $\sim 4 \cdot 10^{21}$  ат/см<sup>3</sup>), чем в первом пике. Примесь Ag характеризуется низкой растворимостью в Si ( $\sim 10^{16}$  ат/см<sup>3</sup>). В то же время для большинства малорастворимых примесей в Si, например, примесей переходных металлов, характерно их вытеснение к поверхности фронтом кристаллизации (сегрегация) и образование ячеистых структур в приповерхностной области образца в результате проведения ИЛО [26]. Такие структуры представляют собой “столбы” Si, прорастающие к поверхности (в процессе отвердевания расплавленного слоя) и разделенные стенками, в которых преимущественно сосредоточена внедренная примесь металлов. В работе [36] демонстрировалось образование подобной ячеистой структуры в слое Si, имплантированном ионами  $^{197}\text{Au}^+$  и облученном эксимерным лазером в режимах достижения плавления имплантационного слоя. При этом авторы [36] также наблюдали появление двух пиков в глубинном распределении атомов Au в Si как вблизи поверхности, так и на глубине, на которой зарождались ячеистые структуры и соответствующей максимальной толщине расплава. Можно предположить, что аналогичный эффект образования ячеистых структур имеет место и в нашем случае. Также стоит от-



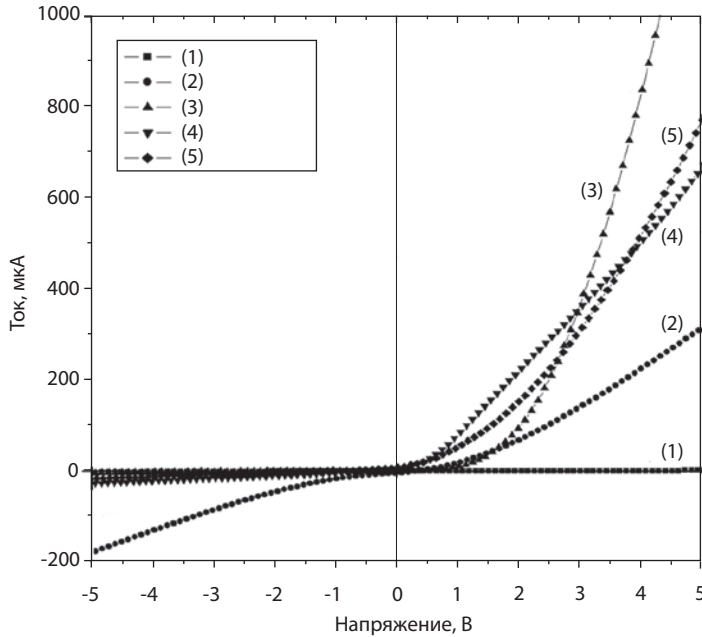
**Рис. 5.23.** Спектры РДСЛ имплантированного слоя Ag:Si до ИЛО (1) и после ИЛО с  $W = 1.5 \text{ Дж/см}^2$  (2), снятые при угле падения рентгеновского пучка  $2^\circ$ .

метить, что интегрирование площадей под кривыми профилей Ag показало (рис. 5.22), что общая концентрация Ag после ИЛО уменьшается на 25% вследствие его испарения из образца. Как видно из рис. 5.22, диффузия Ag вглубь образца практически отсутствует.

Глубинный профиль распределения атомов O в имплантированном образце после ИЛО аналогичен профилю Ag, превышая его по величине концентрации по всей глубине. Виден интенсивный узкий пик O вблизи поверхности, а также глубинный пик O, совпадающий по положению с пиком Ag. Это обстоятельство позволяет предполагать возможное окисление Ag в пределах расплавленного слоя Si при высокой температуре в процессе ИЛО.

Исследование имплантированных образцов методом РДСЛ (рис. 5.23) свидетельствует о формировании аморфизованного Si, содержащего кристаллические фазы Ag (в виде МН) и оксида серебра ( $\text{Ag}_2\text{O}$ ). Воздействие на слой Ag:Si лазерного импульса с  $W = 1.5 \text{ Дж/см}^2$  привело к появлению пиков, соответствующих поликристаллическому Si, при некотором уменьшении интенсивности пиков, относящихся к фазам Ag и  $\text{Ag}_2\text{O}$ .

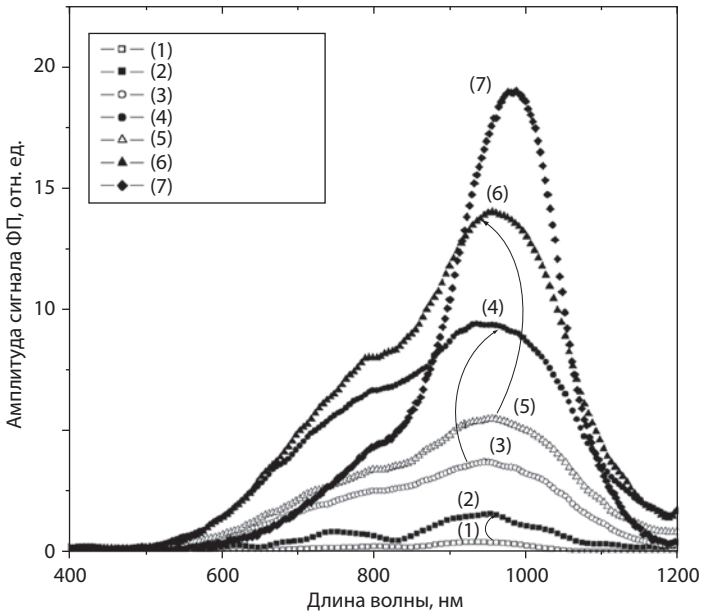
Измерение темновой ВАХ (рис. 5.24) исходной подложки *p*-Si показало практически нулевой ток, характерный для слабо легированного полупроводника для выбранного диапазона напряжений ( $\pm 5 \text{ В}$ ). ВАХ имплантированного образца Ag:Si/*p*-Si (до ИЛО,  $W = 0$ ) демонстрирует симметричные ветви при приложении прямого и обратного напряжений, что характеризует образование омического контакта между аморфизованным слоем и подложкой



**Рис. 5.24.** Темновые ВАХ исходной подложки  $p$ -Si (1), имплантированного слоя Ag:Si на подложке  $p$ -Si до ИЛО (2) и после ИЛО с  $W = 1.2$  Дж/см<sup>2</sup> (3), 1.5 Дж/см<sup>2</sup> (4) и 1.8 Дж/см<sup>2</sup> (5).

$c$ -Si. После ИЛО ( $W \geq 1.2$  Дж/см<sup>2</sup>) наблюдается значительное преобладание тока в прямой ветви (положительный диапазон напряжений) над током в обратной ветви (отрицательный диапазон напряжений), что означает формирование  $n$ - $p$  перехода (диодной структуры  $n$ -Ag:Si/ $p$ -Si). Измерения типа проводимости слоя Ag:Si методом термо-ЭДС подтвердили образование  $n$ -типа в слое Ag:Si после ИЛО, что не наблюдалось до лазерного отжига. Следует отметить более резкое возрастание тока при меньших значениях напряжения в прямой ветви ВАХ для образцов, подвергнутых ИЛО с  $W = 1.5$  и 1.8 Дж/см<sup>2</sup>, в сравнении со случаем  $W = 1.2$  Дж/см<sup>2</sup>. Данное обстоятельство, вероятно, связано с изменением структуры слоя Ag:Si, а именно с устранением аморфной фазы в слое в результате быстрой рекристаллизации расплава Ag:Si.

В результате такой обработки некоторая часть атомов Ag, не образовавшая МН и растворенная в Si, может внедриться в узлы кристаллической решетки Si, став электрически активной (донорной) примесью [38], по аналогии с фосфором в  $p$ -Si. При этом, если концентрация дополнительных электронов донорной примеси Ag превысит концентрацию дырок в подложке  $p$ -Si ( $N_p \sim 10^{15}$  см<sup>-3</sup>), то тип проводимости слоя Ag:Si изменится на электронный ( $n$ -тип). Схожая инверсия проводимости наблюдалась в работе [39], где авторы проводили имплантацию ионов <sup>197</sup>Au<sup>-</sup> в подложку  $n$ -Si с последующим ИЛО, в результате которого слой Au:Si приобретал дырочный тип проводимости, а темновые ВАХ показывали выпрямляющее поведение



**Рис. 5.25.** Спектры ФП, измеренные для имплантированного слоя Ag:Si на подложке *p*-Si после ИЛО с  $W = 1.2$  Дж/см<sup>2</sup>  $U = 0$  (1) и при обратном смещении  $U = +10$  В (2), после ИЛО с  $W = 1.5$  Дж/см<sup>2</sup> при  $U = 0$  (3) и при  $U = +10$  В (4), после ИЛО с  $W = 1.8$  Дж/см<sup>2</sup> при  $U = 0$  (5) и при  $U = +10$  В (6). Также показан спектр ФП для промышленного фотодиода ФД-27К при  $U = +10$  В (7). Стрелки указывают на различие сигнала для каждого образца для случая обратного смещения.

перехода легированный слой/подложка. При этом инжекция электронов из сформированных НЧ Ag в матрицу *p*-Si в темновых условиях, как возможная причина инверсии проводимости, в нашем случае маловероятна ввиду существования барьера Шоттки на границе раздела Ag/*p*-Si (работа выхода Ag (4.52–4.74 эВ) и Si (4.6 эВ)). Такой механизм возможен при наличии освещения, необходимого для преодоления барьера Шоттки.

На рис. 5.25 приведены спектры ФП, измеренные на сформированных последовательно ионной имплантацией и ИЛО диодных структурах *n*-Ag:Si/*p*-Si. Спектральные зависимости были измерены при электрическом подключении, как показано на схеме (рис. 5.21). Проведены измерения для двух условий  $U = +10$  В и  $U = 0$  (без обратного смещения). Из полученных зависимостей (рис. 5.25) следует, что ИЛО с  $W = 1.2$  Дж/см<sup>2</sup> (при  $U = 0$ ) приводит к появлению относительно слабого сигнала ФП в области длин волн 600–1050 нм с максимумом при  $\sim 930$  нм. Спад сигнала для  $\lambda \geq 1000$  нм связан с уменьшением коэффициента поглощения света Si в данном диапазоне. При приложении к образцу обратного смещения ( $U = 10$  В) амплитуды сигнала ФП выше в диапазоне длин волн 500–1100 нм, характерном для фотодиодов. Для образца подвергнутого ИЛО с  $W = 1.5$  Дж/см<sup>2</sup> (при  $U = 0$ ) наблюдается возрастание амплитуды сигнала ФП по отношению к образцу, подвергнутому ИЛО с меньшей  $W$ . Наблюдаемое повышение сигнала ФП может быть связано с полной кристаллизацией

аморфизованного слоя Ag:Si в данном режиме ИЛО. Видно, что наибольшая интенсивность сигнала ФП соответствует образцу лазерно-отожженному при  $W = 1.8 \text{ Дж/см}^2$  (при  $U = 10 \text{ В}$ ).

На рис. 5.25 также показан спектр ФП, измеренный на типовом промышленном фотодиоде марки ФД-27К, при приложении к нему аналогичного напряжения ( $U = +10 \text{ В}$ ). Видно, что фотодиод демонстрирует несколько иную спектральную фоточувствительность, чем изготовленные образцы, в частности, меньшую амплитуду сигнала для длин волн короче 900 нм и более высокую – вблизи фундаментального края Si в сравнении с образцом Ag:Si, подвергнутому ИЛО при  $W = 1.8 \text{ Дж/см}^2$ . Сравнение интегрального сигнала для данного образца Ag:Si и фотодиода ФД-27К показывает преимущество образца на 15%. Таким образом, можно утверждать, что сформированный образец с диодной структурой  $n\text{-Ag:Si}/p\text{-Si}$ , содержащей наночастицы Ag, обладает фоточувствительностью, сравнимой с таковой для промышленного изделия. Вероятно, что дальнейшая оптимизация процесса создания фотодиода с НЧ Ag в плане режимов имплантации, импульсного отжига, формирования меза-диода с пониженными токами утечки и осаждения омических металлических контактов к нему позволит повысить фоточувствительность исследуемых структур. Полученные результаты указывают на принципиальную возможность создания фотодиодных структур на основе композитных слоев Ag:Si с использованием методов ионной имплантации и ИЛО, которые в совокупности могут быть эффективно применены в технологии подобных оптоэлектронных структур.

### Список литературы к главе 5

1. Глазов В.М., Земсков В.С.: Физико-химические основы легирования полупроводников. М.: Наука 1967.
2. Seo H.W., Chen Q.Y., Rusakova I.A., Zhang Z.H., Wijesundera D., Yeh S.W., Wang X.M., Tu L.W., Ho N.J., Wu Y.G., Zhang H.X., Chu W.K.: Formation of silver nanoparticles in silicon by metal vapor vacuum arc ion implantation // Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B. 2012. V. 292. P. 50–54.
3. Dhoubhadel M.S., Lakshantha W.J., Lightbourne S., D'Souza F., Rout B., McDaniel F.D.: Investigation of structural and optical properties of Ag nanoclusters formed in Si (100) after multiple implantations of low energies Ag ions and post-thermal annealing at a temperature below the Ag-Si eutectic point // AIP Conf. Proceed. 2015. V. 1671. P. 16–23.
4. Li W., Xiao X., Dai Z., Wu W., Cheng L., Mei F., Zhang X., Jiang C.: Fabrication of highly homogeneous surface-enhanced Raman scattering substrates using Ag ion implantation // J. Phys.: Condens. Matt. 2016. V. 28. P. 254003-1–254003-6.
5. Wahl U., Correia J.C., Vantomme A.: Lattice location of implanted Ag in Si // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. 2002. V. 190. P. 543–546.
6. Batalov R.I., Nuzhdin V.I., Valeev V.F., Vorobev V.V., Osin Y.N., Ivlev G.D., Stepanov A.L.: Pulsed laser annealing of high-dose Ag<sup>+</sup>-ion implanted Si layer // J. Phys. D: Appl. Phys. 2018. V. 51. P. 15109-1–15109-5.
7. Баталов Р.И., Воробьев В.В., Нуждин В.И., Валеев В.Ф., Бизяев Д.А., Бухараев А.А., Баязитов Р.М., Осин Ю.Н., Ивлев Г.Д., Степанов А.Л.: Воздействие импульсного лазерного излучения на слои Si с высокой дозой имплантированных ионов Ag<sup>+</sup> // Оптика и спектроскопия. 2018. Т. 125. С. 249–555.
8. Новиков Г.А., Баталов Р.И., Баязитов Р.М., Файзрахманов И.А., Ивлев Г.Д., Прокопьев С.Л.: Оптическая диагностика лазерно-индуцированных фазовых превращений в тонких пленках германия на кремнии, сапфире и кварце // ЖТФ. 2015. Т. 85. С. 89–95.

9. Szyszko W.: Melting and diffusion under nanosecond laser pulse // *Appl. Surf. Sci.* 1995. V. 90. P. 325–331.
10. Donovan E.P., Spaepen F., Turnbull D., Poate J.M., Jacobson D.C.: Heat of crystallization and melting point of amorphous silicon // *Appl. Phys. Lett.* 1983. V. 42. P. 698–700.
11. Самарский А.А.: Теория разностных схем. М.: Наука 1983.
12. Cullis A.G., Webber H.C., Poate J.M., Chew N.G.: TEM study of silicon laser annealing after the implantation of low solubility dopants // *J. Microscopy*. 1980. V. 118. P. 41–49.
13. Claeys C., Simoen E.: Germanium-based technologies. From Materials to Devices. Amsterdam: Elsevier 2007.
14. Paul D.J.: Si/SiGe heterostructures: from material and physics to devices and circuits // *Semicond. Sci. Technol.* 2004. V. 19. P. R75–R108.
15. Chen N.X., Schork R., Ryssel H.: High-dose Ge<sup>+</sup> implantation into silicon at elevated substrate temperature // *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B.* 1995. V. 96. P. 286–289.
16. Hemment P.L.F., Cristiano F., Nejim A., Lombardo S., Larssen K.K., Priolo F., Barklie R.C.: Ge<sup>+</sup> ion implantation – a competing technology? // *J. Cryst. Growth.* 1995. V. 157. P. 147–160.
17. Cheung W.Y., Wong S.P., Wilson I.H., Zhang T.H.: Characterization of GeSi layers formed by high dose Ge implantation into Si // *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B.* 1995. V. 101. P. 243–246.
18. Calcagnile L., Grimaldi M.G., Baeri P.: Inhomogeneous pulsed laser melting of high-dose Ge-implanted silicon // *J. Appl. Phys.* 1994. V. 76. P. 1833–1839.
19. Gaiduk P.I., Larsen A.N.: Self-assembled Au dots in SiGe/Si layers for plasmonic applications // *Phys. Stat. Sol. A.* 2014. V. 211. P. 2455–2460.
20. Баталов Р.И., Воробьев В.В., Нуждин В.И., Валеев В.Ф., Баязитов Р.М., Лядов Р.М., Осин Ю.Н., Степанов А.Л.: Формирование композиционного материала на основе GeSi с наночастицами Ag методом ионной имплантации // *ЖТФ*. 2016. Т. 86. С. 104–110.
21. Ziegler J.F., Biersak J.P., Littmark U.: The stopping and range of ions in solids. New York: Pergamon 1996.
22. Ziegler J.F., Ziegler M.D., Biersak J.P.: SRIM-The stopping and range of ions in matter (2010) // *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B.* 2010. V. 268. P. 1818–1823.
23. Мейер Д., Эриксон Л., Девис Д.: Ионное легирование полупроводников. М.: Мир 1973.
24. Воробьев В.В., Осин Ю.Н., Ермаков М.А., Валеев В.Ф., Нуждин В.И., Степанов А.Л.: Дифракция отраженных электронов от ненапористого кремния, сформированного низкоэнергетической имплантацией ионами серебра // *Нанотехнологии: наука и производство*. 2015. Т. 1. С. 42–52.
25. Баталов Р.И., Нуждин В.И., Валеев В.Ф., Нургазизов Р.И., Бухараев А.А., Шустов А.В., Воробьев В.В., Осин Ю.Н., Степанов А.Л.: Влияние импульсного лазерного отжига на структурные, оптические и фотоэлектрические свойства композитных слоев Si и GeSi с наночастицами Ag, полученных ионной имплантацией // *Ежегодник. Казанский физико-технический институт им. Е. К. Завойского-2018*. Казань: КФТИ ФИЦ КазНЦ РАН 2018. С. 127–131.
26. Двуреченский А.В., Качурин Г.А., Нидаев Е.В., Смирнов Л.С.: Импульсный отжиг полупроводниковых материалов. М.: Наука 1982.
27. Ивлев Г.Д., Казюнич Н.М., Прокопьев С.Л., Русецкий М.С., Гайдук П.И.: Структура и фотопроводимость эпитаксиальных слоев SiGe/Si, модифицированных моноимпульсным лазерным облучением // *Письма ЖТФ*. 2014. Т. 40. С. 9–15.
28. Auydinli A., Berti M., Drigo A.V., Lotti R., Merli P.G.: Exposive crystallisation of dilute amorphous Si-Ge alloys // *J. Appl. Phys.* 1988. V. 64. P. 3301–3303.
29. Mathe E.L., Naudon A., Repplinger F., Fogarassy E.: Morphology of Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> thin crystalline films obtained by pulsed-excimer-laser annealing of heavily Ge-implanted Si // *Appl. Surf. Sci.* 1995. V. 86. P. 338–345.
30. Schmidt E.: Optical properties of GeSi alloys in the energy region from 1 to 13 eV // *Phys. Stat. Sol.* 1968. V. 27. P. 57–67.
31. Stepanov A.L., Hole D.E., Townsend P.D.: Modification of size distribution of ion implanted silver nanoparticles in sodium silicate glass using laser and thermal annealing // *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B.* 1999. V. 149. P. 89–98.
32. Stepanov A.L., Hole D.E., Townsend P.D.: Excimer laser annealing of glasses containing implanted metal nanoparticles // *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B.* 2000. V. 166–167. P. 882–886.
33. Stepanov A.L., Kreibig U., Hole D.E., Khaibullin R.I., Khaibullin I.B., Popok V.N.: Laser annealing of sapphire with implanted copper nanoparticles // *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B.* 2001. V. 178. P. 120–125.



34. Stepanov A.L., Hole D.E., Townsend P.D.: Copper ion implantation and laser annealing of silica // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B. 2002. V. 191. P. 468–472.
35. Stepanov A.L.: Modification of implanted nanoparticles in the dielectrics by high-power laser pulses // Rev. Adv. Mater. Sci. 2003. V. 4. P. 45–60.
36. Глазов В.М., Земсков В.С.: Физико-химические основы легирования полупроводников. М.: Наука 1967.
37. Recht D., Smith M.J., Charnvanichborikarn S., Sullivan J.T., Winkler M.T., Mathews J., Warrender J.M., Buonassisi T., Williams J.S., Gradecak S., Aziz M.J.: Supersaturating silicon with transition metals by ion implantation and pulsed laser melting // J. Appl. Phys. 2013. V. 114. P. 124903-1–124903-8.
38. Baber N., Grimmeiss H.G., Kleverman M., Omling P., Zafar Iqbal M.: Characterisation of silver-related deep levels in silicon // J. Appl. Phys. 1987. V. 62. P. 2853–2857.
39. Mailoa J.P., Akey A.J., Simmons C.B., Hutchinson D., Mathews J., Sullivan J.T., Recht D., Winkler M.T., Williams J.S., Warrender J.M., Persans P.D., Aziz M.J., Buonassisi T.: Room-temperature sub-band gap optoelectronic response of hyperdoped silicon // Nat. Commun. 2014. V. 5. P. 3011-1–3011-8.

---

# ГЛАВА 6. ПОРИСТЫЙ ГЕРМАНИЙ С ИОННО-СИНТЕЗИРОВАННЫМИ МЕТАЛЛИЧЕСКИМИ НАНОЧАСТИЦАМИ

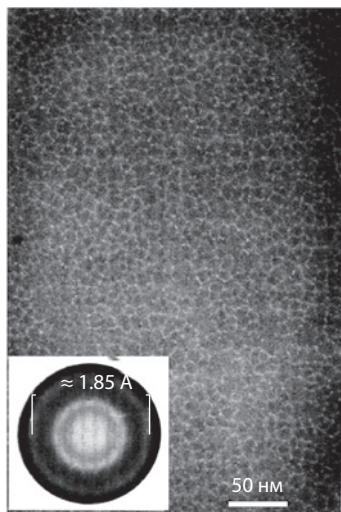
## 6.1. Формирование пористого германия методом ионной имплантации

В последние годы при разработке электродов аккумуляторных литиевых батарей [1], а также фотодетекторов и солнечных элементов, все чаще на практике как перспективный материал рассматривается пористый германий (PGe) [2]. Полупроводник Ge характеризуется достаточно высокой подвижностью электронов и дырок, а поскольку ширина запрещенной зоны в Ge составляет  $\sim 0.67$  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 [3]. Как и в случае PSi, для описания пор в PGe использовалась различная терминология: пористый слой, слой с нанопустотами или нанодырками, поверхность с кратерами, ультрадисперсный слой и т.д.

По-видимому, история создания и исследования PGe начинается с работы 1971 года [4], в которой были изучены напыленные тонкие пленки Ge с локальными пустотами (порами) в их структуре (рис. 6.1). Позднее, для получения PGe использовались различные технологические подходы, такие как электрохимическая обработка монокристаллического *c*-Ge в концентрированных электролитах [5], плазменно-химическое осаждение из паровой фазы [6], метод искрового разряда [7], термический отжиг керамических пленок GeO<sub>2</sub> в атмосфере водорода [8] и др.

Особый интерес представляет эффективная методика создания наноразмерных тонких слоев PGe на поверхности Ge в результате его высокодозовой имплантации различными ионами в вакууме. Согласно литературным данным первой публикацией является работа 1977 года [9], в которой впервые методом СЭМ наблюдалось образование кратеров на поверхности Ge, имплантированного тяжелым ионом  $^{128}\text{Ge}^+$  при  $E = 20$  кэВ и  $D = 1.0 \cdot 10^{13}$  ион/см<sup>2</sup> и  $^{128}\text{Ge}^{2+}$  при  $E = 40$  кэВ и  $D = 0.5 \cdot 10^{13}$  ион/см<sup>2</sup>. В таблице 6.1 приведен обзор ряда последующих публикаций [9–57] по имплантации различными ионами в матрицу Ge (в порядке расположения в таблице Менделеева) с данными по параметрам облучения, при которых удавалось получать PGe.

В 1982 году в ключевой и самой цитируемой публикации [10] было продемонстрировано образование пористой губковой структуры PGe на поверхности монокристаллического *c*-Ge после его имплантации относительно



**Рис. 6.1.** ТЭМ-изображение тонкой пленки PGe, сформированной напылением. На вставке приведена микродифракция аморфной сеточной структуры пленки.

легкими ионам  $^{73}\text{Ge}^+$  при  $E = 50\text{--}300$  кэВ и  $D$  от  $2.0 \cdot 10^{15}$  до  $4.0 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup> (рис. 6.2). Было показано, что размер отверстий пор увеличивается с ростом  $D$ . Пористый слой вспучивался над поверхностью необлученного участка образца. Показано, что если температура образца превышала примерно 440 °С при облучении, то PGe не формировался. Было высказано, но не проверено предположение о распылении Ge во время облучения. Предложен механизм образования PGe, заключающийся в объединении в приповерхностной области точечных кластерных дефектов, создаваемых каскадами столкновений ускоренных ионов с атомами подложки Ge.

Примерно в это же время в серии работ [11–13] на примере имплантации Ge тяжелыми ионами  $^{209}\text{Bi}^+$  при  $E = 280$  кэВ и  $D = 4.0 \cdot 10^{15}$  ион/см<sup>2</sup>, а также  $^{115}\text{In}^+$  при  $E = 120$  кэВ и  $D = 5.0 \cdot 10^{15}$  ион/см<sup>2</sup> была продемонстрирована зависимость появления пор от температуры облучаемой матрицы. А именно, при комнатной температуре методом поперечного сечения ТЭМ на поверхности Ge наблюдалось образование кратеров (колончатые сотовые поры) из аморфной структуры, тогда как после облучения при температуре жидкого азота поверхность образца оставалась гладкой и кристаллической, как у изначального полированного образца. Кроме того, авторы отметили, что имплантируемые при комнатной температуре участки поверхности PGe приобретают черный цвет, что не наблюдалось для низкодозовых облучений Ge и Si. Более того, слои PGe способствуют аккумулярованию в них O и C, когда образцы хранятся в открытой атмосфере. При имплантации ионами  $^{120}\text{Sn}^+$  в пластины Ge, нагретые до 300–350 °С, обнаружено, что колончатый аморфный слой PGe образуется только при меньшей температуре. После облучения при 350 °С слой Ge оказывается кристаллическим. Подобные эффекты наблюдались для других типов ионов  $^{73}\text{Ge}^+$ ,  $^{75}\text{As}^+$ ,  $^{84}\text{Kr}^+$ ,

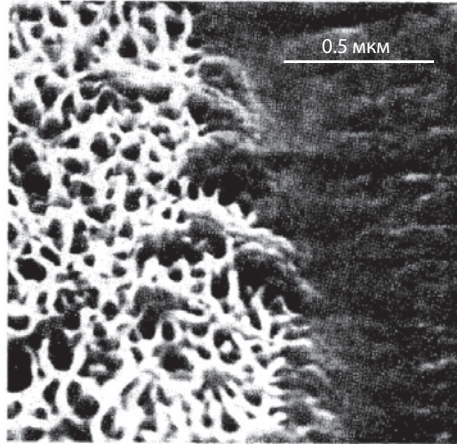
Таблица 6.1. Типы ионов и условия их имплантации в Ge для формирования PGe.

Тип иона	Энергия облучения, кэВ	Ионная доза, ион/см <sup>2</sup>	Плотность тока, мкА/см <sup>2</sup>	Литературная ссылка
<sup>1</sup> H <sup>+</sup>	—	—	—	Myers et al. 1992 [23]
<sup>28</sup> Si <sup>2+</sup>	200	3.0 · 10 <sup>16</sup>	—	Yanagisawa et al. 2007 [35]
<sup>55</sup> Mn <sup>+</sup>	100	2.0 · 10 <sup>16</sup>	—	Verna et al. 2006 [322] Ottaviano et al. 2007 [33]
<sup>58</sup> Co <sup>+</sup>	40–70	5.0 · 10 <sup>14</sup> –5.0 · 10 <sup>17</sup>	15–210	Chen et al. 1997 [26] Chen et al. 1997 [27]
<sup>59</sup> Ni <sup>+</sup>	75000	8.0 · 10 <sup>14</sup>	—	Bhatia et al. 1996 [24]
<sup>70</sup> Ga <sup>+</sup>	100	1.0 · 10 <sup>16</sup> –2.0 · 10 <sup>17</sup>	1.0	Yanagisawa et al. 2007 [35]
<sup>70</sup> Ga <sup>+</sup>	50	5.0 · 10 <sup>15</sup>	0.1	Impellizzeri et al. 2009 [37]
<sup>70</sup> Ga <sup>+</sup>	30	1.0–10 <sup>17</sup>	—	Bischoff et al. 2011 [41]
<sup>73</sup> Ge <sup>+</sup>	50–300	2.0 · 10 <sup>15</sup> –4.0 · 10 <sup>17</sup>	—	Wilson 1982 [10] Wilson et al. 1996 [25]
<sup>73</sup> Ge <sup>+</sup>	70–280	8.0 · 10 <sup>15</sup> –1.3 · 10 <sup>17</sup>	0.4–1.0	Stritzker et al. 2001 [29]
<sup>73</sup> Ge <sup>+</sup>	1000	5.0 · 10 <sup>16</sup>	0.08–3.0	Appleton et al. 1982 [11] Holland et al. 1983 [12] Appleton et al. 1985 [13]
<sup>73</sup> Ge <sup>+</sup>	150	5.0 · 10 <sup>15</sup> –1.0 · 10 <sup>16</sup>	—	Koffel et al. 2009 [36]
<sup>73</sup> Ge <sup>+</sup>	300	3.0 · 10 <sup>15</sup> –4.0 · 10 <sup>16</sup>	0.1	Romano et al. 2010 [38] Impellizzeri et al. 2012 [44] Romano et al. 2012 [45] Romano et al. 2012 [46] Cavalcolio et al. 2014 [48]
<sup>73</sup> Ge <sup>+</sup>	300	6.0 · 10 <sup>15</sup> –1.0 · 10 <sup>16</sup>	—	Kaise et al. 2010 [40]
<sup>73</sup> Ge <sup>+</sup>	20–300	2.0 · 10 <sup>15</sup> –1.0 · 10 <sup>17</sup>	—	Darby et al. 2011 [42]
<sup>73</sup> Ge <sup>+</sup>	5–12	5.0 · 10 <sup>16</sup>	—	Bottger et al. 2013 [47]
<sup>73</sup> Ge <sup>+</sup>	300	2.0 · 10 <sup>15</sup> –1.0 · 10 <sup>16</sup>	—	Johnson et al. 2014 [49]
<sup>75</sup> As <sup>+</sup>	70–280	5.0 · 10 <sup>16</sup>	0.08–3.0	Appleton et al. 1982 [11] Holland et al. 1983 [12] Appleton et al. 1985 [13]
<sup>75</sup> As <sup>+</sup>	150	6.0 · 10 <sup>15</sup> –1.0 · 10 <sup>16</sup>	—	Kaise et al. 2010 [40]
<sup>79</sup> Se <sup>+</sup>	130	3.6 · 10 <sup>15</sup>	—	Toinin et al. 2015 [51]
<sup>84</sup> Kr <sup>+</sup>	70–280	5.0 · 10 <sup>16</sup>	0.08–3.0	Appleton et al. 1982 [11] Holland et al. 1983 [12] Appleton et al. 1985 [13]
<sup>84</sup> Kr <sup>+</sup>	1500	7.0 · 10 <sup>14</sup> –2.7 · 10 <sup>16</sup>	—	Wang, Bircher 1989 [20] Wang, Bircher 1991 [21]
<sup>84</sup> Kr <sup>+</sup>	200	7.0 · 10 <sup>15</sup>	—	Wang, Bircher 1991 [21]
<sup>84</sup> Kr <sup>+</sup>	700 и 1800	—	—	Mayr et al. 2005 [30]
<sup>108</sup> Ag <sup>+</sup>	(10–25–100) · 10 <sup>3</sup>	1.0 · 10 <sup>14</sup> –2.0 · 10 <sup>14</sup>	—	Hooda et al. 2015 [52], 2015 [53], 2016 [54, 55]
<sup>108</sup> Ag <sup>2+</sup>	2500	1.2 · 10 <sup>16</sup> –5.0 · 10 <sup>16</sup>	—	Steinbach et al. 2011 [43]
<sup>115</sup> In <sup>+</sup>	70–280	5.0 · 10 <sup>16</sup>	0.08–3.0	Appleton et al. 1982 [11]

Таблица 6.1.

Продолжение

Тип иона	Энергия облучения, кэВ	Ионная доза, ион/см <sup>2</sup>	Плотность тока, мкА/см <sup>2</sup>	Литературная ссылка
<sup>119</sup> Sn <sup>+</sup>	100–225	$5.0 \cdot 10^{15}$ – $2.0 \cdot 10^{16}$	—	Holland et al. 1983 [12] Appleton et al. 1985 [13] Alkhalidi et al. 2016 [56] Trani et al. 2016 [57]
<sup>122</sup> Sb <sup>+</sup>	70–280	$5.0 \cdot 10^{16}$	0.08–3.0	Appleton et al. 1982 [11] Holland et al. 1983 [12] Appleton et al. 1985 [13]
<sup>122</sup> Sb <sup>+</sup>	60–110	$3.0 \cdot 10^{15}$	—	Janssens et al. 2006 [31]
<sup>122</sup> Sb <sup>+</sup>	50	$6.4 \cdot 10^{15}$	—	Bruno et al. 2010 [39]
<sup>122</sup> Sb <sup>+</sup>	190	$2.0 \cdot 10^{15}$ – $1.0 \cdot 10^{16}$	—	Kaise et al. 2010 [40]
<sup>122</sup> Sb <sup>2+</sup>	80	$1.8 \cdot 10^{16}$	0.5–1.0	Закиров и др. 1983 [14] Закиров и др. 1983 [15]
<sup>127</sup> I <sup>+</sup>	$280 \cdot 10^3$	$1.0 \cdot 10^{15}$	—	Huber et al. 1997 [28]
<sup>127</sup> I <sup>+</sup>	380 и 3000	$1.0 \cdot 10^{16}$ – $1.0 \cdot 10^{17}$	—	Steinbach et al. 2011 [43] Steinbach et al. 2014 [50]
<sup>127</sup> I <sup>2+</sup>	3000	$1.2 \cdot 10^{16}$ – $5.5 \cdot 10^{16}$	—	Steinbach et al. 2011 [43]
<sup>127</sup> I <sup>4+</sup>	9000	$1.2 \cdot 10^{16}$ – $5.5 \cdot 10^{16}$	—	Steinbach et al. 2011 [43]
<sup>127</sup> Xe <sup>+</sup>	70–280	$5.0 \cdot 10^{16}$	0.08–3.0	Appleton et al. 1982 [11] Holland et al. 1983 [12] Appleton et al. 1985 [13]
<sup>184</sup> W <sup>+</sup>	70–280	$5.0 \cdot 10^{16}$	0.08–3.0	Appleton et al. 1982 [11] Holland et al. 1983 [12] Appleton et al. 1985 [13]
<sup>204</sup> Tl <sup>+</sup>	70–280	$5.0 \cdot 10^{16}$	0.08–3.0	Appleton et al. 1982 [11] Holland et al. 1983 [12] Appleton et al. 1985 [13]
<sup>207</sup> Pb <sup>+</sup>	70–280	$5.0 \cdot 10^{16}$	0.08–3.0	Appleton et al. 1982 [11] Holland et al. 1983 [12] Appleton et al. 1985 [13]
<sup>128</sup> Te <sup>+</sup>	20	$1.0 \cdot 10^{13}$	—	Foti et al. 1977 [9]
<sup>128</sup> Te <sup>+</sup>	180	$3.1 \cdot 10^{15}$	—	Toinin et al. 2015 [51]
<sup>128</sup> Te <sup>2+</sup>	40	$0.5 \cdot 10^{13}$	—	Foti et al. 1977 [9]
<sup>197</sup> Au <sup>+</sup>	100	$3.0 \cdot 10^{16}$	—	Yanagisawa et al. 2007 [35]
<sup>197</sup> Au <sup>+</sup>	380	$1.0 \cdot 10^{16}$ – $1.0 \cdot 10^{17}$	—	Steinbach et al. 2014 [50]
<sup>197</sup> Au <sup>2+</sup>	4500	$1.2 \cdot 10^{16}$ – $5.5 \cdot 10^{16}$	—	Steinbach et al. 2011 [43]
<sup>209</sup> Bi <sup>+</sup>	280	$4.0 \cdot 10^{15}$	—	Appleton et al. 1982 [11] Holland et al. 1983 [12] Appleton et al. 1985 [13]
<sup>209</sup> Bi <sup>+</sup>	30 и 60	$1.0 \cdot 10^{14}$ – $1.0 \cdot 10^{17}$	—	Bischoff et al. 2011 [41]
<sup>209</sup> Bi <sup>+</sup>	4–30	$5.0 \cdot 10^{16}$	—	Bottger et al. 2013 [47]
<sup>209</sup> Bi <sup>2+</sup>	60	$1.0 \cdot 10^{17}$	—	Bischoff et al. 2011 [41]



**Рис. 6.2.** СЭМ-изображение слоя pGe, сформированного имплантацией *c*-Ge ионами Ge<sup>+</sup> при  $E = 100$  кэВ и  $D = 4.0 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup>. Изображение наблюдается под углом 45°. Показана граница между облученной (слева) и не имплантированными областями образца.

$^{131}\text{Xe}^+$ ,  $^{184}\text{W}^+$ ,  $^{122}\text{Sb}^+$ ,  $^{204}\text{Tl}^+$  и  $^{207}\text{Pb}^+$  при  $E = 70\text{--}280$  кэВ,  $D = 5.0 \cdot 10^{16}$  ион/см<sup>2</sup> и  $J = 0.08\text{--}3$  мкА/см<sup>2</sup>, но не для ионов  $^4\text{He}^+$ ,  $^{19}\text{F}^+$  и  $^{28}\text{Si}^+$ . Указано, что для каждого иона, имплантируемого при комнатной температуре в Ge, имеется критическая  $D_{\text{крит}}$ , превышение которой приводит к потере внедряемых ионов из образца (видимо вследствие распыления). Например, для иона  $^{115}\text{In}^+$  для  $E = 125$  кэВ  $D_{\text{крит}}$  составляет  $1.0 \cdot 10^{15}$  ион/см<sup>2</sup>.

В отечественной науке также были начаты исследования по формированию слоев pGe методом ионной имплантации [14, 15]. В этих работах для обозначения pGe использовалась терминология “ультрадисперсный слой”. На примере результатов, полученных для имплантации *c*-Ge двухзарядными ионами  $\text{Sb}^{2+}$  при  $E = 80$  кэВ,  $D = 1.8 \cdot 10^{16}$  ион/см<sup>2</sup> и  $J = 1$  мкА/см<sup>2</sup>, было заявлено следующее для однозарядных ионов. По характеру вызываемых изменений структуры и оптических свойств Ge в области  $D$ , существенно превышающих дозу аморфизации  $D_a$ , использованные ионы можно разделить на три класса: ионы 1–7-й группы таблицы Менделеева с массой  $M > 72$  ( $^{72,59}\text{Ge}$ ); ионы 1–7-й группы с массой  $M < 72$ ; ионы 8-й группы (ионы инертных газов). Авторы рассматривают группу с массой  $M > 72$  как состоящую из ионов  $^{108}\text{Ag}^+$ ,  $^{112}\text{Cd}^+$ ,  $^{115}\text{In}^+$ ,  $^{75}\text{As}^+$ ,  $^{128}\text{Te}^+$ ,  $^{122}\text{Sb}^+$  и  $^{127}\text{Tl}^+$ . В области  $D \gg D_a$  существует критическая  $D_{\text{крит}}$ , обратно пропорциональная массе ионов, при превышении которой возникают характерные имплантированные слои. Авторы исследования по косвенным методам без привлечения электронной микроскопии наблюдения поверхности заключают, что после имплантации появляется интенсивное разрыхление облучаемой области полупроводника, что подтверждается ранее полученными данными СЭМ и ТЕМ [10–13]. Следует отметить непонятный и необъяснимый выбор границы для массы ионов, равный 72. В работе [14] говорится, что на границе между облученной и необлученной областями появляется “ступенька”, видимо в результате вспучивания, высота которой увеличивается с ростом  $E$  и  $D$ . При этом не

указывается, при каких значениях  $D$  и  $E$  ступенька прекращает свой рост, поскольку очевидно, что бесконечно ступенька расти не может. Этот момент в дальнейшем будет подробно обсужден, поскольку, как показывают недавние эксперименты, процессу вспучивания и возрастанию ступеньки препятствует альтернативный механизм, а именно эффективное распыление рыхлого слоя PGe, что в большей степени проявляется для наиболее тяжелых ионов. Иными словами, появление ступеньки не является обязательным эффектом абсолютно для всех ионов с массой  $M > 72$ . Возможно, на результаты по определению высоты ступеньки в результате вспучивания слоя PGe сказался недостаточно точный используемый метод оптической интерференционной микроскопии. В противоположность предыдущим исследованиям [10–13], в которых слои PGe, сформированные имплантацией ионами различных масс, являются аморфными, авторы работы [14] говорят о наблюдении упорядочения микроструктуры облучаемого слоя, заключающейся в трансформации аморфной структуры в структуру, подобную поликристаллической, но с весьма малыми размерами кристаллитов. Об этом свидетельствуют изменения на электронограммах, полученных методом ДОЭ. Авторы указывают, что хотя размытие и перекрывание колец на электронограммах затрудняют точную и однозначную идентификацию кристаллической структуры имплантированного слоя, тем не менее делается заключение, что имеется дело со слоем, состоящим из весьма мелких кристаллитов Ge, а не какого-либо соединения с имплантированной примесью. Иными словами, образование германидов металлов [16, 17] при ионной имплантации в работе [14] исключается, поскольку в пользу такого заключения свидетельствуют следующие факты. Во-первых, такие же слои с аналогичными свойствами формируются при бомбардировке  $c$ -Ge ионами самого же Ge. Во-вторых, последовательность в расположении и соотношении интенсивностей экспериментально наблюдаемых колец хорошо согласуется с соответствующими параметрами табличной электронограммы для типичного поликристаллического Ge [18], если считать, что широкие диффузные кольца есть результат перекрытия наиболее интенсивных и близкорасположенных колец на табличной электронограмме. В-третьих, существует столь же удовлетворительное соответствие в электронограммах на пропускание для имплантированных слоев и тонких пленок Ge, полученных путем напыления в вакууме. Количественный анализ электронограмм имплантированных слоев Ge при  $D \gg D_{\text{крит}}$  и напыленной пленки Ge позволили выявить важную особенность их кристаллической решетки – заметное уменьшение межплоскостных расстояний по сравнению с  $c$ -Ge. Такое характерное уменьшение (до  $\approx 10$ – $15\%$ ) средних межплоскостных расстояний обусловлено силами давления Лапласа. Оно наблюдается в ультрадисперсных средах, когда размер частиц, из которых состоит среда, становится меньше  $\approx 10^{-5}$  см [19]. Эффект проявляется тем сильнее, чем меньше размеры кристаллитов. Этот факт в совокупности с размытием колец на электронограммах авторы работы [14] рассматривают как еще одно подтверждение вывода о том, что ионная бомбардировка  $c$ -Ge при  $D \gg D_{\text{крит}}$  вызывает переход его в ультрадисперсное состояние с размерами кристаллитов от  $10^{-7}$  до  $10^{-5}$  см. Механизм такого перехода представляется следующим образом [14]. Как известно, в процессе ион-



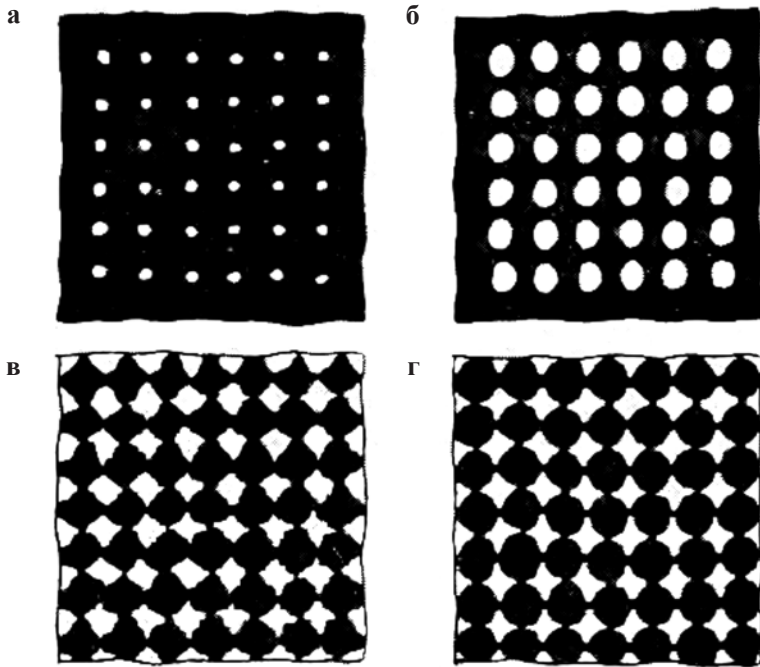


Рис. 6.3. Схематическое изображение изменения морфологии приповерхностной области Ge поверхности в процессе ионной бомбардировки:  $D > D_a$  (а);  $D_a < D < D_{\text{крит}}$  (б);  $D \approx D_{\text{крит}}$  (в);  $D > D_{\text{крит}}$  (г).

ной бомбардировки, когда тяжелый ион тормозится в решетке полупроводника, образуются радиационные дефекты типа вакансий, дивакансий, а также простейшие их комплексы с вводимой и имеющейся в материале неконтролируемой примесью. В ходе дальнейшего облучения эти точечные дефекты взаимодействуют друг с другом и с вновь генерируемыми дефектами, образуя более сложные комплексы, в том числе вакансионные (типа тетравакансий, пентавакансий и т. д.), которые, объединяясь, приводят в итоге к возникновению пор [12]. В соответствии с этой моделью, на рис. 6.3 схематически показано распределение микропор в облучаемом Ge [14]. По мере увеличения  $D$  ( $D_a < D < D_{\text{крит}}$ ) размеры микропор растут (рис. 6.3а, б) и при  $D \approx D_{\text{крит}}$  концентрация примеси, температура имплантированного слоя (из-за радиационного нагрева) и микропор достигают таких значений, что создаются благоприятные условия для образования отдельных гранул и упорядочения их микроструктуры (рис. 6.3в). Таким образом, имплантированный слой, при  $D < D_{\text{крит}}$  представляющий собой матрицу аморфного германия, включающую в себя большое число микропор, распадается при  $D > D_{\text{крит}}$  на отдельные мелкие гранулы, которые благодаря силе поверхностного натяжения стремятся приобрести сферическую форму (рис. 6.3г). При этом атомы гранул выстраиваются в определенном порядке, соответствующем кристаллической решетке Ge. Однако, если сравнить предлагаемую модель с данными СЭМ и ТЭМ [10–13], то очевидно, что описываемая в работе [14]

модельная структура не соответствует реальным изображениям поверхности PGe. Что касается нечеткого выбора  $M = 72$ , также упомянем работу [30], в которой отмечено, что имплантация Ge ионами  $^{75}\text{As}^+$  при  $E = 38$  кэВ и  $D = 3.0 \cdot 10^{15}$  ион/см<sup>2</sup> не приводит к образованию PGe, как это наблюдается для ионов  $^{122}\text{Sb}^+$ , имплантированных при тех же условиях, т.е.  $D_{\text{крит}}$  для  $\text{As}^+$  должна быть несколько выше приведенной.

Как и в сообщении [12], авторы исследования [14] обнаружили почернение поверхности Ge после его имплантации ионами  $M > 72$ . Были проведены измерения спектров отражения, интенсивность которых после имплантации резко снижается, что объясняется образованием рассеивающей поверхности слоя PGe. Для ионов группы  $M < 72$  ( $^{55}\text{Mn}^+$ ,  $^{56}\text{Fe}^+$ ,  $^{64}\text{Cu}^+$ ) при имплантации также могут быть сформированы слои PGe [14]. Однако при этом существенно увеличивается  $D_{\text{крит}}$ , что, по-видимому, объясняется уменьшением числа атомов мишени, участвующих в каскаде столкновений, в результате чего замедляется процесс разупорядочения имплантированного слоя и образования микропор, которые предшествуют переходу слоя в ультрадисперсное состояние. При этом электронограммы на отражение имеют менее размытые полукольца, позволяющие предположить, что слои состоят из более крупных кристаллитов по сравнению с предыдущим случаем ( $M > 72$ ).

Третья группа, рассмотренная авторами работы [14], состоит из ионов инертных газов ( $^{40}\text{Ar}^+$ ,  $^{84}\text{Kr}^+$ ,  $^{131}\text{Xe}^+$ ). Для них независимо от массы иона структура PGe остается аморфной до  $D = 6.0 \cdot 10^{16}$  ион/см<sup>2</sup>. Не наблюдается почернение образцов и набухание облучаемой поверхности Ge.

Продолжение исследований по образованию PGe при имплантации поликристаллического *p*-Ge с размерами гранул более 5 мкм во время его имплантации ионами  $\text{Kr}^+$  при  $E = 200$  кэВ и 1.5 МэВ и различных  $D = 7.0 \cdot 10^{14}$ – $2.7 \cdot 10^{16}$  ион/см<sup>2</sup> нашло отражение в работах [20, 21]. Показано, что при  $D = 3.0 \cdot 10^{15}$  ион/см<sup>2</sup> формируется аморфная кратерная PGe структура, которая при превышении  $D = 2.0 \cdot 10^{16}$  ион/см<sup>2</sup> PGe трансформируется в слой аналогичный губчатому, описываемому в работе [10], и соответствующий имплантации ионами  $\text{Ge}^+$ . Кроме того, авторы [20, 21] показали, что температурный отжиг приводит к кристаллизации PGe при сохранении губчатой структуры. Исследования по аморфизации Ge были продолжены при использовании имплантации ионами  $\text{Ne}^+$ ,  $\text{Ar}^+$  и  $\text{Kr}^+$  в зависимости от облучения при различных  $E = 0.5$ – $1.5$  МэВ [22].

Первые исследования, посвященные формированию PGe имплантацией *c*-Ge ионами переходных металлов ( $^{59}\text{Co}^+$ ) при  $E = 40$ – $70$  кэВ,  $D = 5.0 \cdot 10^{14}$ – $5.0 \cdot 10^{16}$  ион/см<sup>2</sup> и высоких значениях  $J = 15$ – $210$  мкА/см<sup>2</sup>, были опубликованы в работах [25, 26]. Авторы высказали мнение о возможности образования германида кобальта  $\text{Co}_x\text{Ge}_y$ , однако доказательств синтеза такого соединения приведено не было.

Некоторые эксперименты были посвящены изучению процесса вспучивания поверхности Ge, имплантируемого различными ионами, которые первоначально были обнаружены в работах [10, 12], в которых имплантация проводилась при относительно низких  $E < 280$  кэВ (таблица 6.1). Для получения новых данных о вспучивании Ge были выполнены дополнительные исследования с применением высокоэнергетической импланта-

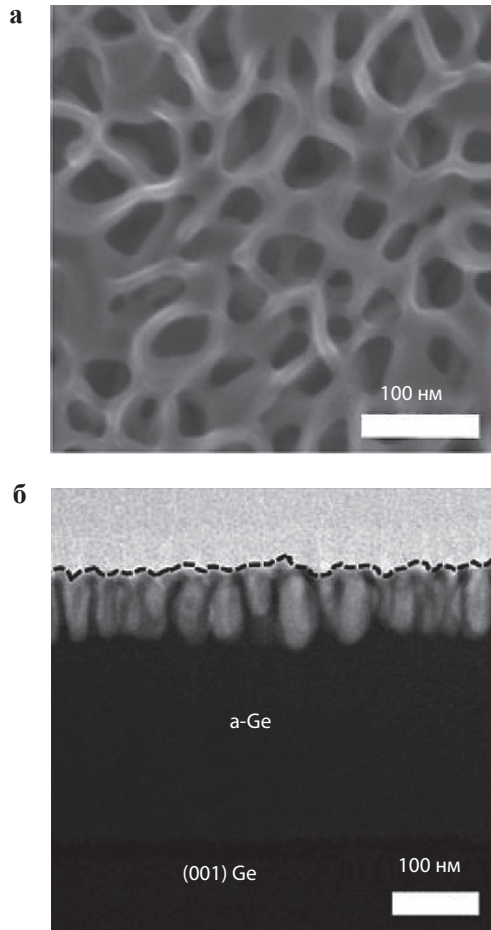
ции *c*-Ge различными ионами при энергиях свыше 1.0 МэВ [27, 28]. Для имплантации ионами  $I^+$  было установлено, например, что несмотря на вспучивание образца слой PGe может образовываться в его глубине под его поверхностью [27], а не только в виде открытых пор [10–26]. Образование вспучивания при высоких (МэВ)  $E$  предполагается в результате комбинации радиационно-стимулированной текучести разогретой поверхности образца Ge, вызывающей локальные механические деформации и релаксации в объеме, с появлением в этих областях радиационных дефектов [22, 28]. Как обсуждается в работах [27, 28], одновременно со вспучиванием поверхности образца наблюдается и процесс ее распыления, но очевидно, что для таких высоких  $E$ , процесс вспучивания в рассматриваемом интервале  $D$  преобладает. В следующем параграфе будет показано, что для образца Ag:PGe, полученного при низких  $E$ , наблюдается обратная картинка, когда с ростом  $D$  проявляется процесс вспучивания поверхности Ge, который быстро изменяется на ее эффективное распыление.

Как следует из таблицы 6.1, пористая структура была зарегистрирована для подложек *a*-Ge и для *c*-Ge при их низкоэнергетической и высокоэнергетической (>1 МэВ) имплантации различными ионами.

Отдельно отметим исследования, в которых Ge подвергался имплантации ионами  $Ag^+$ . Первая работа 1996 года [24], в которой была предпринята попытка создания PGe ионным облучением при  $E = 75$  МэВ и  $D = 1.0 \cdot 10^{14}$  ион/см<sup>2</sup> оказалась неудачной, как следовало из СЭМ-экспериментов. В 2011 году авторы [43], также используя имплантацию ионом  $^{108}Ag^{2+}$  с меньшей  $E = 2.5$  МэВ и  $D = 1.0 \cdot 10^{15} - 5.0 \cdot 10^{16}$  ион/см<sup>2</sup>, зарегистрировали небольшое вспучивание поверхности с образованием аморфного колончатого слоя PGe. В серии недавних работ [52–55] для образования PGe вновь была использована высокоэнергетическая имплантация ионами  $Ag^+$  при  $E = 100$  МэВ и  $D = 5.0 \cdot 10^{12} - 2.0 \cdot 10^{14}$  ион/см<sup>2</sup>, а также при  $E = 10 - 25$  кэВ и  $D = 5.0 \cdot 10^{12}$  ион/см<sup>2</sup>. В отличие от результатов [24], на поверхности Ge при помощи ТЕМ поперечного сечения наблюдалось образование PGe. Отметим, что во всех приведенных исследованиях наночастицы Ag в PGe синтезированы не были, видимо, вследствие невысокой концентрации Ag, ниже порога растворимости примеси в Ge.

Подробный обзор процессов формирования слоев PGe при ионной имплантации различными ионами приведен в работе [58, 59]. Массово генерируемые единичные вакансии могут объединяться в вакансионные кластеры, и в процессе своего роста развиваться, образуя “вакансионные поры” (вакансионный механизм порообразования). Впервые вакансионное порообразование, сопровождающееся распуханием облучаемого материала при ионной имплантации, наблюдалось на металлах в 1967 году [60], при этом было зарегистрировано появление пор с размером отверстий в них около 10 нм. Установлено, что распухание сталей достигало 6%.

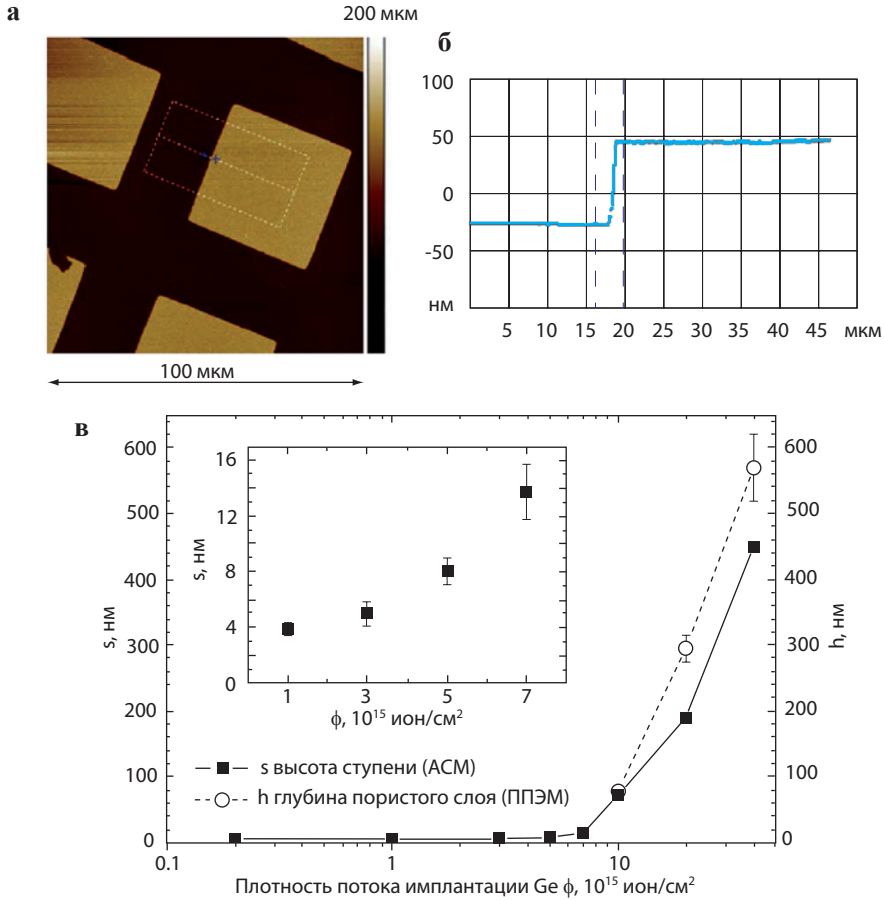
Подводя итоги по содержанию статей, приведенных в таблице 6.1, можно заключить следующее. Основной процесс структурного изменения поверхности Ge под действием ионных пучков ускоренных ионов отписывается таким образом: для монокристаллической подложки Ge под действием имплантации достаточно тяжелыми ионами происходит аморфизация при-



**Рис. 6.4.** СЭМ-изображение (а) и ТЭМ поперечного сечения (б) слоя PGe, сформированного имплантацией *c*-Ge ионами  $\text{Ge}^+$  при  $E = 280$  кэВ и  $D = 1.0 \cdot 10^{16}$  ион/см<sup>2</sup>.

поверхностного слоя, степень которой зависит в основном от  $E$  падающих ионов; после того как  $D$  облучения превысит порог аморфизации, топология поверхности начинает изменяться с образованием отдельных кратеров; при дальнейшем увеличении  $D$  материала образуется пористая структура. В качестве примера, на рис. 6.4 показаны типичные изображения, полученные на СЭМ и ТЭМ поперечного сечения, демонстрирующие поверхностные PGe, сформированные имплантацией *c*-Ge ионами  $\text{Ge}^+$  при  $E = 280$  кэВ и  $D = 1.0 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup> при комнатной температуре [38].

Отметим, что процесс образования слоя PGe с ростом  $D$  сопровождается распуханием поверхности. В качестве примера на рис. 6.5 приведен пример АСМ-изображения вспученной ступеньки имплантированной области PGe относительно исходного участка поверхности Ge [38]. Однако превышение некоторого порога  $D$  приводит к противоположному эффекту, а именно



**Рис. 6.5.** АСМ-изображение (а), профиль ступеньки, образованной вспученной поверхностью PGe (б). в Зависимость высоты ступеньки ( $s$ ) от  $D$  для Ge, имплантированного ионами Ge<sup>+</sup> при  $E = 280$  кэВ.

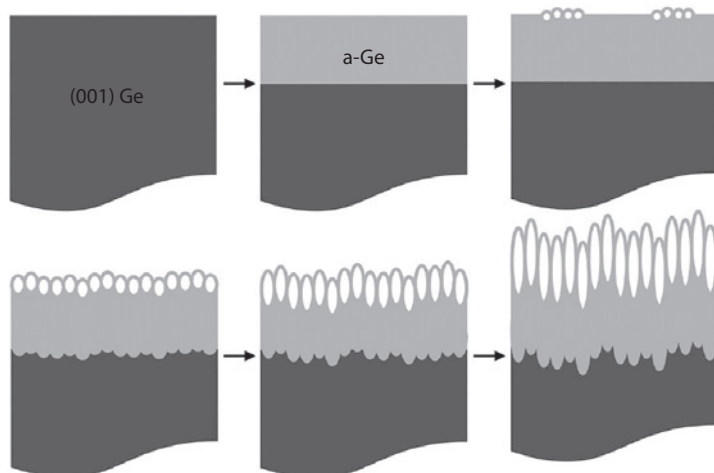
процесс вспучивания замещается распылением поверхности, как показано на примере имплантации Ge ионами Ga<sup>+</sup> [35].

Как упоминалось ранее, структурное изменение поверхности Ge под действием ионного пучка интенсивно исследовалось в течение последних пятидесяти лет. Показано, что процесс формирования PGe оказывается наиболее чувствительным к параметрам имплантации  $D$ ,  $E$ , температуре образца во время облучения, от аморфного или кристаллического состояния исходной подложки Ge, а также массы облучаемого иона [58]. Несмотря на широкомасштабные исследования и фундаментальное понимание процесса наноструктурирования, в целом точные механизмы, ответственные за PGe образования, остаются до сих пор неизвестными [59].

На сегодняшний день доминируют две различные модели, предложенные для объяснения образования PGe [42]: кластеризация вакансий, как в случае облучения металлов [60], и теория микровзрывов. Модель кластеризации

вакансий основана на предпосылках о малоэффективной рекомбинации точечных дефектов в облучаемом материале под воздействием ионного пучка, что приводит к избытку количества вакансий, которые объединяются в макроскопические пустоты, как описано в работе [38]. Модель микровзрыва [61–63] основана на создании пустот через волны давления, возникающих в результате тепловых пиков из-за перекрытия ионных каскадов во время облучения. 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. Было отмечено, что макроскопические пустоты могут существовать не только в кристаллическом, но и непосредственно в аморфном полупроводнике. На рис. 6.6 схематически изображена эволюция модификации поверхности Ge, подвергнутого ионной имплантации, и формирование слоя PGe.

Теория микроstructuring и порообразования на поверхности облученного *c*-Ge вследствие микровзрывов принципиально отличается от вакансионно-кластерной модели [59]. Теория микровзрывов [61–63] 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 характеризуется 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



**Рис. 6.6.** Схема эволюции микроструктур в имплантированном Ge с ростом ионной дозы. Исходный материала *c*-Ge (темно-серый тон), но с началом имплантации происходит его аморфизация *a*-Ge (светло-серый тон). Постепенное формирование пор обозначено светлыми областями.



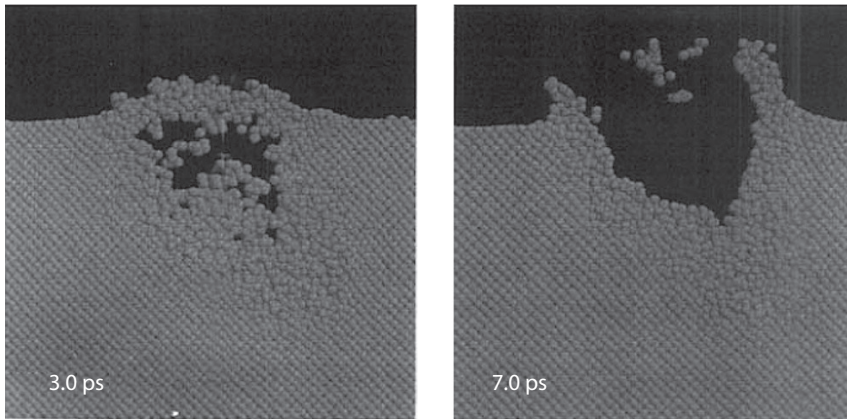


Рис. 6.7. Примеры моделирования микровзрывов на поверхности  $\text{Au}$ , облученной ионами  $\text{Au}^+$  при 20 кэВ.

и т.д. На рис. 6.7 приведен пример моделирования микровзрывов в результате высокоинтенсивного облучения поверхности металлической пленки, которую авторы работы [62] переносят и на случай ионной имплантации Ge.

## 6.2. Синтез пористого германия с наночастицами серебра

Как обсуждалось в предисловии, для использования Ge для функционирования фотоприемников на его основе, как и в случае Si, 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 на основе полупроводников в литературе был предложен подход, заключающийся во внедрении в структуру полупроводника наночастиц благородных металлов, в которых под действием света возникает ППР электронов проводимости. Такой резонанс проявляется в интенсивном поглощении света МН в области видимого спектрального и ИК диапазонов, наличие которых в тонком слое Ge может обеспечить достаточно высокое суммарное поглощение света для фотоэлемента.

Кроме того, в настоящее время активно развиваются направления наноплазмоники и фотоники, целью которых является увеличение эффективности проявления оптических свойств PGe, например, для повышения интенсивности фотолюминисценции, рамановского рассеяния и др., за счет введения в структуру пористого полупроводника наночастиц благородных металлов (Ag:PGe). Известны различные способы создания материалов на основе Ge с плазмонными МН. Например, в работах [64, 65] приведены



методики синтеза наночастиц Ag и Au на микроволокнах и плоской поверхности Ge во время химического осаждения из раствора. В работах [66–68] был предложен иной физический подход к формированию тонких слоев PGe с наночастицами Ag (Ag:PGe) методом низкоэнергетической высокодозовой имплантации ионами  $\text{Ag}^+$  пластин монокристаллического *c*-Ge в вакууме.

Для получения слоя структурированного композиционного PGe-материала была использована подложка *c*-Ge толщиной 0.5 мм марки ГЭС-40. Имплантация проводилась ионами  $\text{Ag}^+$  с энергией 30 кэВ при  $D$  от  $6.2 \cdot 10^{14}$  до  $1.5 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup> и  $J = 5$  мкА/см<sup>2</sup> на ионном ускорителе ИЛУ-3 при комнатной температуре облучаемой подложки. С целью определения появления ступеньки вследствие распыления или вспучивания поверхности на границе облученной и необлученной частями образца на участок подложки *c*-Ge во время облучения накладывалась сетчатая Ni маска с квадратными ячейками размерами 20 и 65 мкм.

Используя компьютерную программу SRIM-2013 (глава 2) и заложенную в ней методику моделирования профилей распределения имплантируемых ионов и генерируемых вакансий по глубине в облучаемых матрицах, были рассчитаны соответствующие зависимости распределения ионов  $\text{Ag}^+$  в Ge при энергии их ускорения 30 кэВ (рис. 6.8а, б). Из полученных зависимостей следует, что в начальный период облучения в приповерхностной области Ge происходит накопление атомов Ag с максимумом статистического распределения концентрации по гауссовой кривой на глубине  $R_p \sim 14.6$  нм, а разброс пробега ионов от  $R_p$  составляет  $\Delta R_p \sim 6.9$  нм (рис. 6.8а). При этом толщина имплантированного слоя оценивается как  $R_p + 2\Delta R_p = 28.4$  нм. Однако, как это будет показано далее, продолжительное облучение, одновременно с образованием PGe и сегрегацией Ag у поверхности, приводит к эффективному распылению Ge. Профиль генерируемых вакансий в Ge при имплантации ионами  $\text{Ag}^+$  имеет ту же форму и практически совпадает с распределением ионов  $\text{Ag}^+$  по глубине образца (рис. 6.8б).

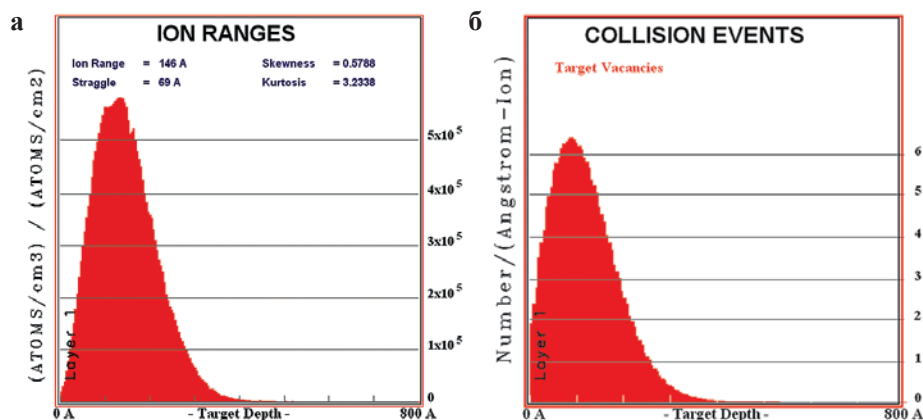


Рис. 6.8. Смоделированные профили распределения имплантированных ионов  $\text{Ag}^+$  (а) и сгенерированных вакансий (б) в Ge, облучаемом ионами с энергией 30 кэВ.

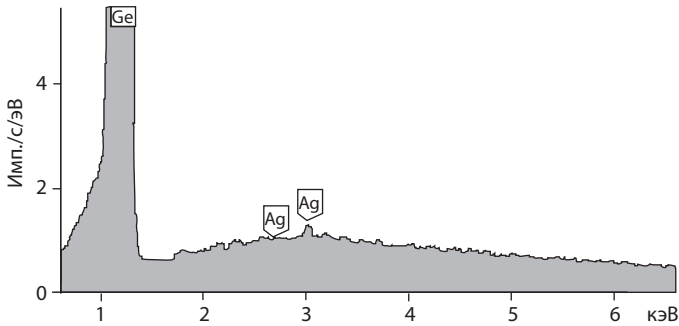


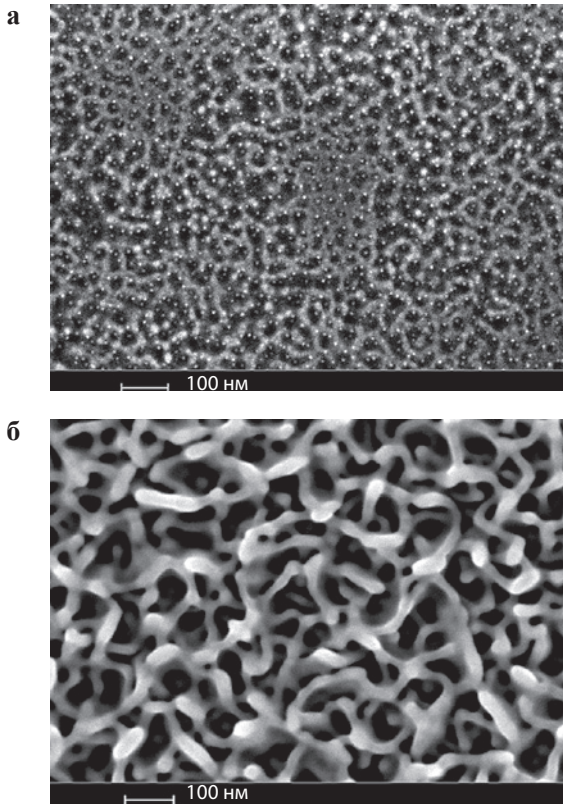
Рис. 6.9. Спектры ЭДС для Ge, имплантированного ионами  $\text{Ag}^+$ .

ЭДС-микроанализ имплантируемой поверхности Ge характеризуется спектром с соответствующими пиками Ag в интервале энергий 2.5–3.5 кэВ (рис. 6.9), которые не наблюдались в спектре необлученного Ge.

На рис. 6.10 приведены примеры СЭМ-изображений поверхностей образцов Ag:PGe, сформированных при малых значениях  $D$  ( $9.3 \cdot 10^{15}$  ион/ $\text{см}^2$  (рис. 6.10а) и  $1.0 \cdot 10^{16}$  ион/ $\text{см}^2$  (рис. 6.10б)). Наименьшая из рассмотренных  $D$  (рис. 6.10а) соответствует пороговому значению (таблица 6.2,  $D_{\text{Ag}}$ ), при достижении которой происходит образование наночастиц Ag в облученном Ge. Наличие МН на СЭМ-изображении прослеживается в виде сферических белых пятен более плотного вещества металла Ag по сравнению с темным цветом слегка структурированной поверхности Ge. Наночастицы распределены равномерно по поверхности образца, их размер достаточно мал и составляет ~2–5 нм. При этом поверхность имплантированного Ge перестает быть гладкой, по площади образца прослеживается образование вспученной холмистой лабиринтовой структуры (PGe) высотой около 5 нм относительно уровня поверхности зеркально-гладкой исходной подложки  $c$ -Ge.

Синтез наночастиц Ag происходит после того, как в тонком поверхностном слое Ge накапливается достаточное количество имплантированных ионов  $\text{Ag}^+$ , нейтрализующихся в атомы, превышающее предел растворимости металла в Ge. В момент возникновения пересыщения атомы Ag, диффундируя по приповерхностному объему Ge, сегрегируют в сферические МН аналогично тому, как это происходит в пересыщенных растворах во время химического синтеза, а также в силикатных стеклах и оксидных полупроводниках при их высокодозовой ионной имплантации (глава 2).

При увеличении  $D$  при имплантации картина морфологии поверхности Ag:PGe заметно изменяется – образуется губчатая пористая структура (рис. 6.10). Поры выглядят как переплетающиеся нанонити аморфного Ge толщиной в несколько десятков нанометров. При исследовании зависимости от  $D$  установлено, что пороговое значение образования губчатого слоя PGe происходит при  $D_{\text{PGe}} = 1.9 \cdot 10^{16}$  ион/ $\text{см}^2$  (таблица 6.2,  $D_{\text{PGe}}$ ). СЭМ-изображения поверхности Ge, имплантированного ионами  $\text{Ag}^+$  при  $D = 1.5 \cdot 10^{17}$  ион/ $\text{см}^2$ , приведены на рис. 6.11 в различных масштабах. Заметим, что подобная губчатая структура PGe образуется при имплантации Ge,

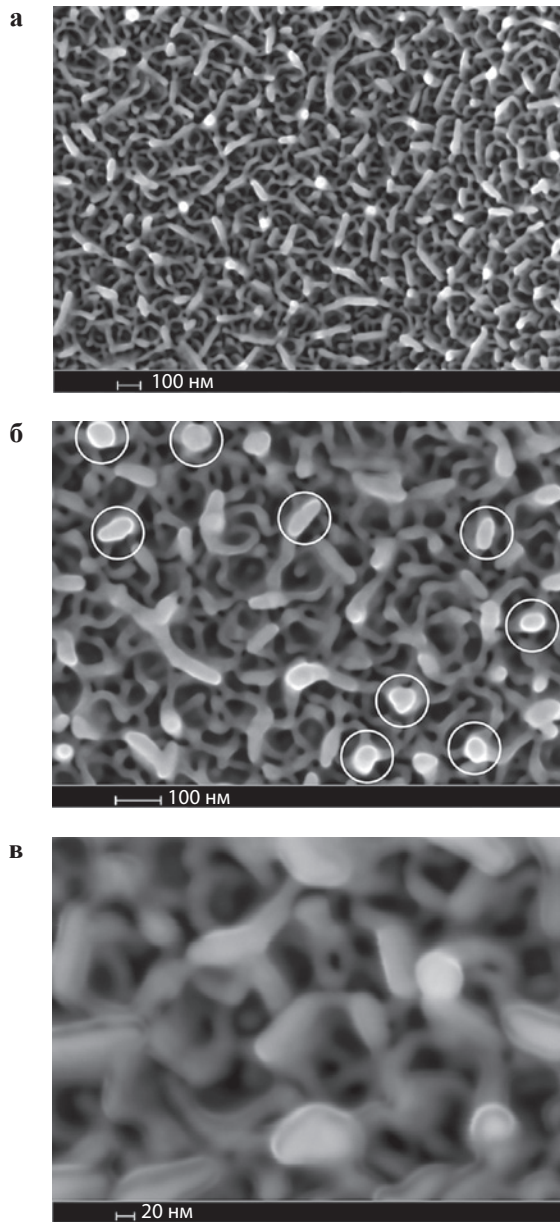


**Рис. 6.10.** СЭМ-изображения поверхностей образцов Ag:PGe, сформированных имплантацией *c*-Ge ионами Ag<sup>+</sup> при различных *D*:  $9.3 \cdot 10^{15}$  (а) и  $1.9 \cdot 10^{16}$  (б) ион/см<sup>2</sup>.

например, ионами Bi<sup>+</sup> с энергией 30 кэВ [46], но существенно отличается от колончатого типа PGe, формируемого при имплантации более легким ионами Ge<sup>+</sup> [10]. В целом возможность создания пор имплантацией ионами Ge<sup>+</sup> указывает на то, что образование пор обусловлено не наличием привнесенной примеси, а специфическими энергетическими условиями облучения [46], что можно принять и для данного случая Ag:PGe, хотя

**Таблица 6.2.** Пороговые значения *D* для различных поверхностных эффектов в Ge, имплантированном ионами Ag<sup>+</sup>.

Поверхностные эффекты	Пороговые значения <i>D</i> , ион/см <sup>2</sup>
Аморфизация Ge	$D_{a-Ge} = 1.8 \cdot 10^{15}$
Начало распухания PGe	$D_{распух} = 9.3 \cdot 10^{15}$
Формирование наночастиц Ag	$D_{Ag} = 9.3 \cdot 10^{15}$
Образование губчатого слоя PGe	$D_{PGe} = 1.3 \cdot 10^{16}$
Максимальное распухание Ge	$D_{распух}^{max} = 1.25 \cdot 10^{16}$
Начало распыления PGe	$D_{распыл} = 2 \cdot 10^{16}$



**Рис. 6.11.** СЭМ-изображения, приведенные в различных масштабах, поверхности PGe, сформированной при низкоэнергетической высокодозовой имплантации  $\text{Ag}^+$ -ионов в *c*-Ge при 30 кэВ при  $D = 1.5 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup> и  $J = 5$  мкА/см<sup>2</sup>.

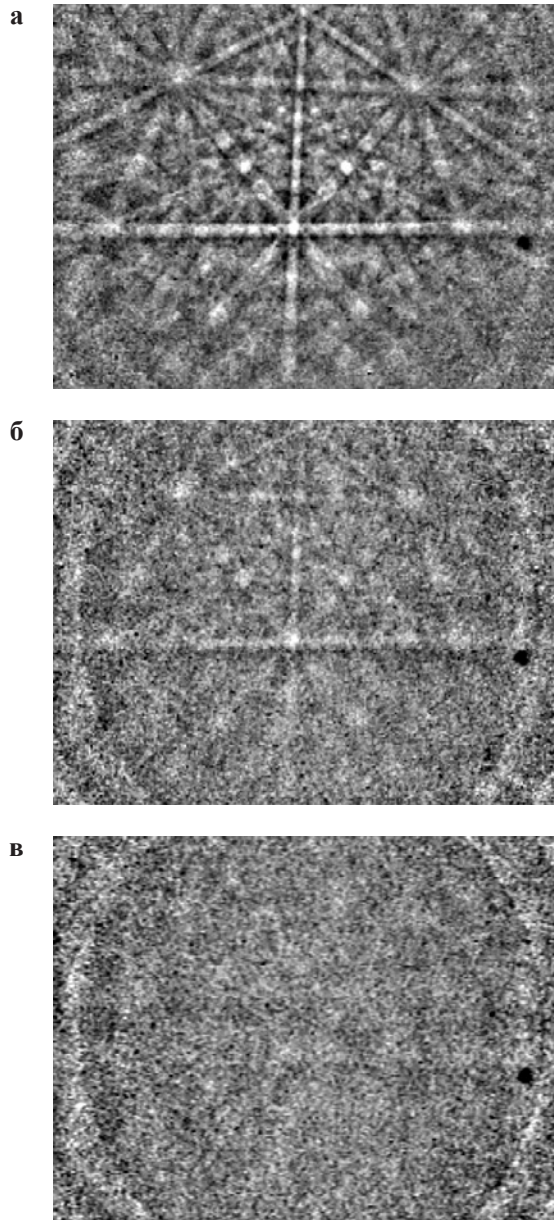
тяжелая примесь может стимулировать появление губчатой структуры. Морфологическая однородность поверхности Ag:PGe наблюдаемая на достаточно большой площади образца в десятки микрон (рис. 6.11а), указывает на то, что пористая структура не является случайным локальным

артефактом изменения поверхности при имплантации, и может характеризоваться понятием масштабируемость, важным для определенных технологических приложений. Увеличение масштаба фрагмента поверхности (рис. 6.11а, в) более отчетливо демонстрирует губчатую структуру пор, состоящую из переплетающихся нанонитей Ge (темно-серого цвета) со средними размерами их диаметра порядка 10–20 нм. При этом размер наночастиц Ag оказывается заметно больше, чем в предыдущем случае (рис. 6.10). На концах нанонитей Ge наблюдаются близкие к сферическим ионно-синтезированные нанообразования (светлые пятна) размером порядка 20–30 нм. Для наглядности некоторые из этих нанообразований обведены на рис. 6.11б окружностями. Поскольку более тяжелые химические элементы, регистрируемые детектором обратных рассеянных электронов, проявляются на СЭМ-микрофотографиях в более светлом тоне, то для композиционного материала, состоящего только из атомов Ge и имплантированного Ag, можно предполагать, что регистрируемые на несколько темном фоне (сигнал от Ge) светлые области-нанообразования определяются образовавшимся металлическим Ag в виде наночастиц. Как будет показано в дальнейшем, более мелкие наночастицы Ag покрывают сплошным слоем поверхности нанонитей Ge, однако их визуализация при помощи СЭМ в такой трехмерной пористой губчатой структуре затруднительна. При этом следует отметить, что растворимость Ag в Ge исключительно мала ( $\sim 10^{16}$  ат/см<sup>-3</sup>), и для используемой дозы  $1.5 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup>, по аналогии с различными имплантированными полупроводниками и диэлектриками (глава 2), зарождение металлического Ag в Ge вполне реалистично. Подобная ситуация наблюдалась ранее на СЭМ-изображениях для пористых слоев PSi и PGeSi с наночастицами Ag, сформированных имплантацией ионами Ag<sup>+</sup> (главы 3 и 5). При максимальном увеличении (рис. 6.11в) видно, что толщина Ge нитей несколько уступает размерам наночастиц Ag.

На рис. 6.12 приведены ДОЭ-изображения для исходной подложки *c*-Ge (рис. 6.12а) и образцов, имплантированных малыми  $D = 6.2 \cdot 10^{14}$  и  $1.8 \cdot 10^{15}$  ион/см<sup>2</sup>. (рис. 6.12б,в). В первом случае (рис. 6.12а) наблюдаются четкие контрастные линии Кикучи, соответствующие монокристаллу *c*-Ge. Автоматическая идентификация данного изображения с помощью компьютерной программы Aztec 2.1 показывает кристаллографическую ориентацию (100) кубической сингонии элементарной ячейки Ge с параметрами  $a = b = c = 5.66 \text{ \AA}$  и  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ . Для имплантированного образца Ag:Ge, сформированного при наименьшей  $D = 6.2 \cdot 10^{14}$  ион/см<sup>2</sup> (рис. 6.12б), на ДОЭ-изображении прослеживается суперпозиция слабоинтенсивной дифракции от кристаллической подложки *c*-Ge (в виде слегка размытых полос Кикучи в центре изображения) и от аморфизованного приповерхностного слоя *a*-Ge (в виде диффузных колец по бокам изображения). Для повышенных значений  $D$  до  $1.8 \cdot 10^{15}$  ион/см<sup>2</sup> доля аморфной фазы возрастает, и Кикучи-изображения становятся лишь слегка заметными (рис. 6.12в). Можно заключить, что данная  $D$  соответствует полной аморфизации имплантированного слоя  $D_{a\text{-Ge}}$  (таблица 6.2).

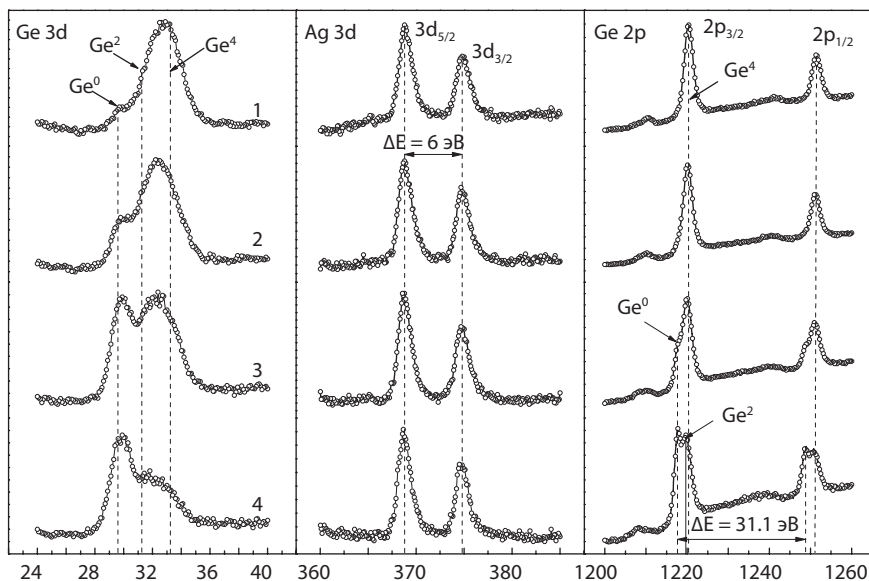
Анализ химического состава образцов Ag:PGe и валентного состояния внедренной примеси Ag, а также структурообразующего элемента подложки





**Рис. 6.12.** ДОЭ-изображения поверхности исходной подложки *c*-Ge (**а**) и после ее имплантации ионами  $\text{Ag}^+$  различными  $D$ :  $6.2 \cdot 10^{14}$  (**б**) и  $1.8 \cdot 10^{15}$  (**в**) ион/ $\text{cm}^2$ .

Ge, выполнялись методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) с применением техники профилирования (локального распыления) ионами  $\text{Ag}^+$  исследуемой поверхности. Профилирование выполнялось с применением аргоновой пушки при энергии ускоряющего напряжения ионов



**Рис. 6.13.** РФЭС-спектры для Ge 3d, Ag 3d и Ge 2p фотоэлектронов, измеренные на протравленной поверхности образца Ag:PGe, сформированного имплантацией ионами  $\text{Ag}^+$  при  $D = 1.5 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup>. Длительность травления ионами  $\text{Ag}^+$  составляла: (1) 0; (2) 1; (3) 2 и (4) 3 мин.

$\text{Ag}^+$  1 кэВ, тока ионизации 10 мкА, при падении распыляющего пучка под углом 45 градусов к поверхности образца на площадь размером  $10 \times 10$  мм<sup>2</sup>. Для этого были выбраны различные времена ионного травления 1, 2 и 3 мин. РФЭС-измерения выполнялись в сверхвысоковакуумной ( $5 \cdot 10^{-10}$  мбар) аналитической камере (SPECS GmbH), оборудованной немонахроматическим 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.

Поскольку известно, что при пропускании германа ( $\text{GeH}_4$ ) через раствор  $\text{AgNO}_3$  атомы Ge и Ag могут вступать в химическую реакцию с образованием соединения черного цвета германид серебра ( $\text{GeAg}_4$ ), то возникает очевидный вопрос о возможном синтезе  $\text{GeAg}_4$  в образцах Ag:PGe. Следует отметить, что ранее при имплантации Ge ионами  $\text{Ag}^+$  образование  $\text{GeAg}_4$  зарегистрировано не было. В целом спектры РФЭС позволяют оценить наличие различных химических связей между атомами, составляющими композиционные материалы. Поэтому для дополнительного подтверждения или отрицания формирования наночастиц Ag в PGe при ионной имплантации *c*-Ge были проведены РФЭС-измерения поверхности образца Ag:PGe, сформированного при  $D = 1.5 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup>.

Измеренные спектры РФЭС приведены на рис. 6.13. На данном рисунке показана эволюция форм линий для Ge 3d, Ag 3d и Ge 2p фотоэлектронов в зависимости от длительности травления ионами  $\text{Ag}^+$  слоя Ag:PGe, т.е. фотоэлектронов зарегистрированных от различных по глубине слоев

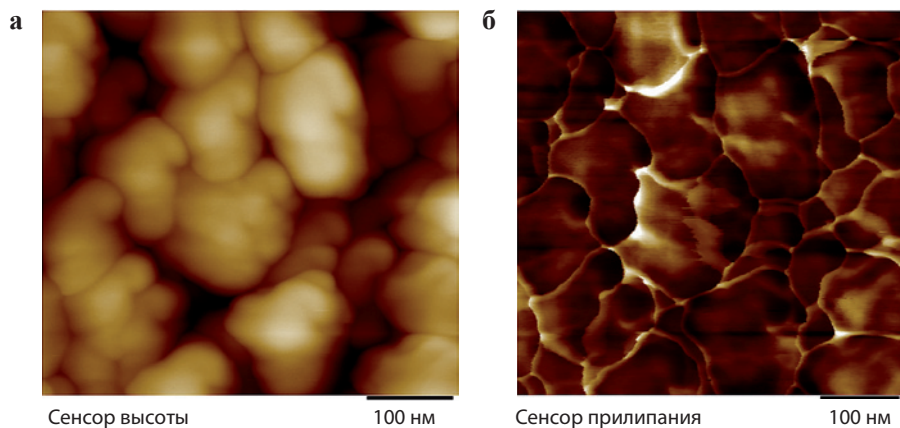


образца. Положение пиков и соответствующих им энергий связи определялись согласно атласам рентгеновских фотоэлектронных данных. Верхние спектры (спектры 1, рис. 6.13) относятся к поверхности образца Ag:PGe до его ионного травления. В левом столбце рис. 6.13 приведены данные по перераспределению интенсивности линий для Ge  $3d$  фотоэлектронов между их валентным и основным состоянием с течением времени травления. По положению максимума линии, обозначенной Ge<sup>4</sup>, при энергии связи  $\sim 33.2$  эВ, соответствующему табличному значению для четырехвалентного германия в соединении GeO<sub>2</sub>, можно заключить о наличии на поверхности образца тонкого слоя оксида Ge. Очевидно, что оксидный слой сформировался при хранении образца в открытой атмосфере после его выемки из вакуумной камеры ионного ускорителя. Данный факт раньше наблюдался методом POP для слоев PGe, сформированных имплантацией различными ионами [13, 14]. В левом столбце рис. 6.13 показаны спектры для Ge  $2p$  фотоэлектронов. Положение линии для Ge  $2p_{3/2}$  пика соответствует 1220 эВ, что также является подтверждением того, что германий вблизи поверхности имеет валентность 4<sup>+</sup>, что соответствует его окисленному состоянию. В глубине образца вдали от поверхности доминируют компоненты фотоэлектронов Ge<sup>0</sup> и Ge<sup>2</sup>, отражающие изменение валентности до состояния чистого Ge. При этом пики для максимального времени травления (спектры 4, рис. 6.13) оказываются достаточно широкими, что указывает на некоторую суперпозицию сигнала от электронов различной валентности.

Положение и форма линии фотоэлектронов Ag  $3d_{5/2}$  пика для образца Ag:PGe (средний столбец, рис. 6.13), при аналогичных временах ионного травления не меняется относительно исходной поверхности, соответствуют энергии связи 368.7 эВ, что по табличному значению указывает на металлическое состояние атомов Ag<sup>0</sup>. Таким образом, при имплантации *c*-Ge ионами Ag<sup>+</sup> в его структуре формируются наночастицы Ag, а фаза GeAg<sub>4</sub> не образуется.

С целью оценки элементного состава поверхности образца Ag:PGe также были проведены наблюдения на СЗМ-микроскопе. Одновременно с одного и того же фрагмента образца получены данные по топологии и топографии механических свойств (адгезии механической природы – прилипания зонда) поверхности имплантированного Ge. На рис. 6.14 приведен пример для образца Ag:PGe, соответствующий  $D = 1.3 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup>. На рис. 6.14а показана неоднородность поверхности нанонитей PG. Резкая различная цветовая гамма на СЗМ-изображении, приведенном на рис. 6.14б, отражает локальные области поверхности, отличающиеся характеристической адгезией, что служит подтверждением наличия в образце фазы Ge (яркие светлые области) и металлического Ag (округлые темные следы от сферических наночастиц). Данное СЗМ-изображение является прямым дополнительным подтверждением образования наночастиц Ag в PGe, во время его имплантации ионами Ag<sup>+</sup>. Более того, можно заключить, что после ионной имплантации при высоких  $D$  сформированные сферические наночастицы Ag покрывают сплошным слоем нанонити PGe.

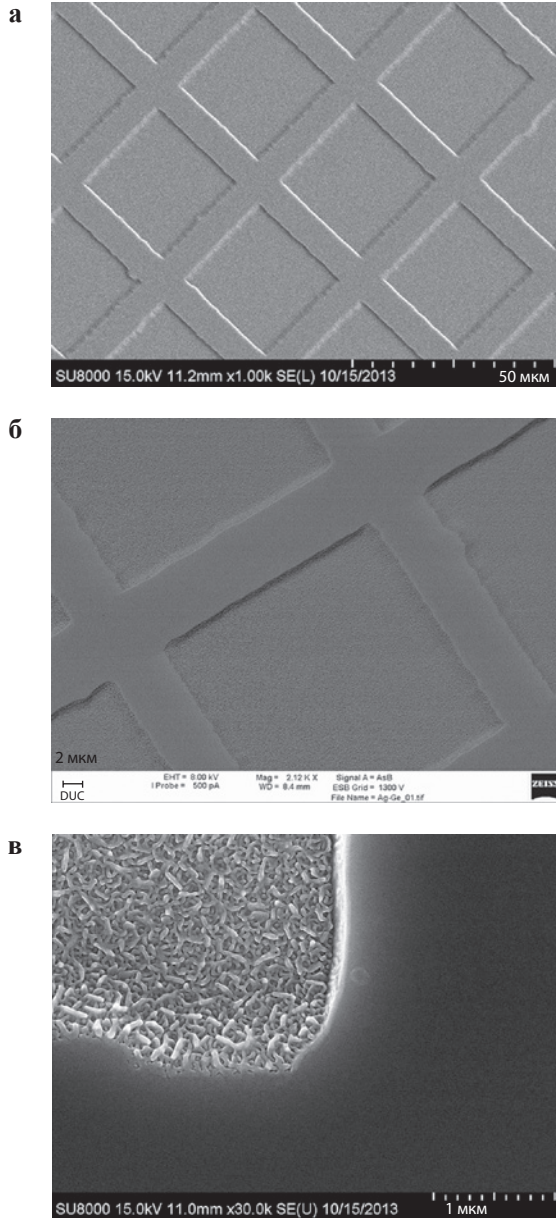
Как это принято в практике ионной имплантации, в частности в случае Ge (глава 6, параграф 6.1), для контроля процессов распыления или вспучивания



**Рис. 6.14.** СЭМ в режиме количественного наномеханического картирования  $D = 1.3 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup>: **а** топология поверхности; **б** карта адгезии.

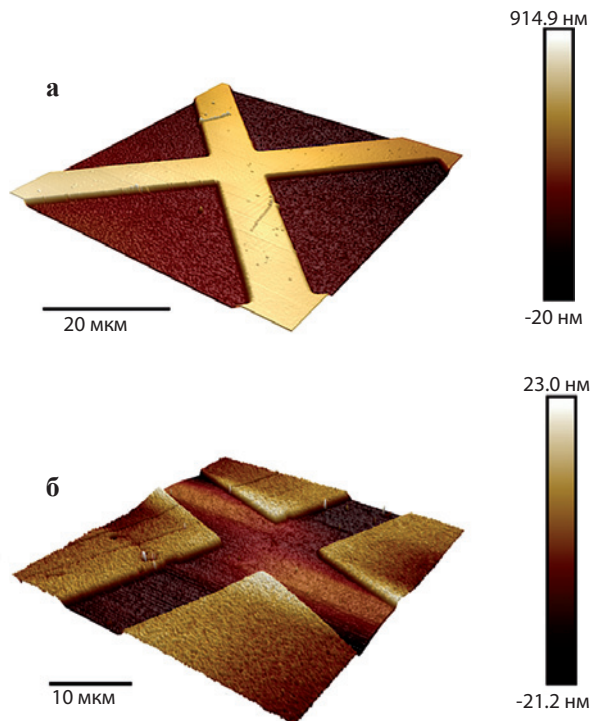
поверхности облучаемого материала применяется имплантация через маску. СЭМ-изображение поверхности Ge, содержащего фрагменты микроструктур PGe, сформированных в настоящей работе имплантацией ионами  $Ag^+$  через маску, приведено на рис. 6.15. С целью независимой оценки топологии поверхности после имплантации она была изучена при различных масштабах и разных микроскопах СЭМ-SU 800 (рис. 6.15а) и Merlin (рис. 6.15б). Как видно из этих изображений, в результате имплантации на поверхности Ge формируются квадратные углубленные участки PGe, ограниченные стенками необлученного *c*-Ge, что указывает на распыление поверхности Ge, а не на ее распухание. По СЭМ-данным была оценена глубина распыления участков, которая составляет  $\sim 200$  нм. СЭМ-изображение при большем увеличении на углу квадратной ячейки (рис. 6.15в) ясно демонстрирует образование губчатого PGe на имплантированной области ячейки. Из соотношений масс атомов Ge и Ag, а также относительно низкой энергии имплантации, можно говорить о доминировании ядерных столкновений ускоренных ионов  $Ag^+$  с атомами подложки, и, как следствие, распылении последних по механизму прямого выбивания их из мишени [69]. Данный результат представляется важным с точки зрения определения путей образования PGe, и он оказывается несколько неожиданным, поскольку ранее было показано, что при формировании пор в Ge, имплантируемого ионами  $Ge^+$ , наблюдалось противоположное явление, распухание поверхности [14]. Поэтому предлагаемый, например, в работе [14] механизм образования пор в имплантируемом Ge, основанный на генерации и объединении вакансий в облучаемом полупроводнике, не может быть просто перенесен на случай имплантации *c*-Ge ионами  $Ag^+$ .

На рис. 6.16 представлены примеры 3D-СЭМ-изображений поверхностей образцов  $Ag:PGe$ , сформированных облучением *c*-Ge ионами  $Ag^+$  через маску. Установлено, что при превышении  $D_{\text{распух}} = 9.3 \cdot 10^{15}$  ион/см<sup>2</sup> начинается процесс распухания поверхности имплантированного *c*-Ge (таблица 6.2).



**Рис. 6.15.** СЭМ-изображения, приведенные в различных масштабах, периодических микроструктур на поверхности *c*-Ge с областями PGe, полученными при имплантации ионами  $\text{Ag}^+$  через маску.

Рис. 6.16а демонстрирует максимальное распухание поверхности Ge, зарегистрированное для Ag:PGe, имплантированного при  $D_{\text{распух}}^{\text{max}} = 1.25 \cdot 10^{16}$  ион/см<sup>2</sup> (таблица 6.2) в момент преодоления порога порообразования  $D_{\text{PGe}}$ . Темное перекрестье на рис. 6.16а соответствует неимплантированной закрытой



**Рис. 6.16.** 3D-СЗМ-изображения, поверхностей образцов Ag:PGe, сформированных имплантацией *c*-Ge ионами Ag<sup>+</sup> при различных *D*:  $1.25 \cdot 10^{16}$  (а) и  $1.5 \cdot 10^{17}$  (б) ион/см<sup>2</sup>.

маской области образца *c*-Ge, а более светлые участки отражают поверхности PGe – ячейки решетки, подвергнутые имплантации. Как следует из рисунка, более светлые области образца имплантированных участков возвышаются над темными. Высота вспученного слоя по отношению к исходной поверхности составляет для данной *D* величину 25 нм. Иными словами, пористая область PGe возвышается над исходной поверхностью *c*-Ge, что соответствует эффекту ее распухания. Эффект распухания поверхности Ge наблюдался ранее в ряде случаев при его имплантации в определенных условиях различными ионами (глава 6, параграф 6.1).

Пример 3D-СЗМ-изображения, приведенный на рис. 6.16б, демонстрирует проявление процесса, противоположного процессу распухания поверхности с ростом *D*, а именно ее распыление. Как следует из рисунка, в данном случае для  $D = 1.5 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup> в образце Ag:PGe неимплантированная область *c*-Ge располагается заметно выше имплантированного участка PGe, т.е. наблюдается эффективное распыление слоя PGe. Для данной *D* измеренная толщина распыленного слоя PGe составляет ~400 нм.

Описывая процессы, происходящие на поверхности Ge при его ионной имплантации, нужно принимать во внимание следующее. При имплантации высокоэнергетические ускоренные ионы попадают в облучаемую матрицу

*c*-Ge и вступают в упругие и неупругие взаимодействия с составляющими его ядрами и электронным окружением. Для низких энергий ускорения, как в нашем случае, доминируют упругие столкновения ионов с атомами облучаемой матрицы, вызывая их смещение из равновесных положений кристаллической решетки [70]. На начальном этапе имплантации такие смещения приводят к образованию радиационных дефектов: единичных вакансий и междоузельных атомов. При энергиях, превышающих пороговую энергию смещения атомов матриц, процесс может идти уже в виде массовых каскадов. Все это приводит к разрушению кристаллической решетки и аморфизации имплантированного слоя, как это наблюдалось для Ge ранее [71], а также по результатам ДОЭ-анализа для конкретного случая имплантации ионами  $Ag^+$  (рис. 6.12).

По аналогии с облученным металлом [58], в описываемом случае испускания поверхности Ge при его имплантации ионами  $Ag^+$  и образование PGe при низких  $D$  (рис. 5а) также можно рассматривать по вакансионному механизму. Однако в литературе, как показано в параграфе 6.1, активно обсуждается альтернативный механизм образования пор в Ge при его облучении различными ионами, обусловленный появлением тепловых пиков и связанных с ними ударных волн – каскадов смещенных атомов облучаемой матрицы [57]. Возможно, что данный механизм может реализовываться в образовании PGe при более высоких  $D$  и плотностях тока в ионном пучке, при которых проявляется эффект распыления поверхности. Иными словами, последовательно с ростом  $D$  на конкретном этапе происходит образование губчатого слоя PGe и тут же, практически одновременно с появлением распухшего слоя, включается процесс его распыления (рис. 6.10 и 6.16б). В результате наблюдается эффективное удаление материала с поверхности облучаемого *c*-Ge.

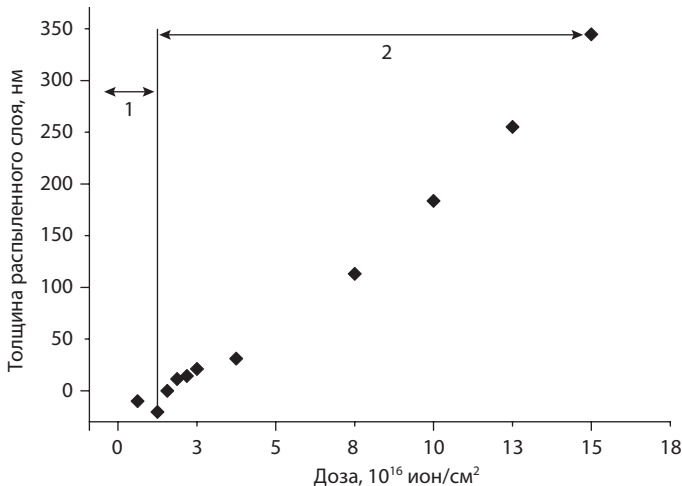


Рис. 6.17. Зависимость толщины распухаемого (1) и распыленного (2) имплантированных слоев Ag:PGe слоев от  $D$ .

Для определения порогового  $D$  значения, после которого начинается процесс распыления ( $D_{\text{распыл}}$ ) Ge, имплантированного ионами  $\text{Ag}^+$ , была построена зависимость величины разности высоты или глубины имплантированной области относительно исходной неимплантированной поверхности для различных  $D$  (рис. 6.17). Основываясь на полученных экспериментальных данных, можно сделать вывод, что с ростом  $D$  в интервале значений  $6.2 \cdot 10^{15} \text{ ион/см}^2 < D_{\text{распыл}} < 2 \cdot 10^{16} \text{ ион/см}^2$  происходит образование PGe и, как следствие, распухание поверхности Ge. При последующем увеличении  $D_{\text{распыл}} = 2 \cdot 10^{16} \text{ ион/см}^2$  (таблица 6.2) наблюдается распыление PGe с постоянной скоростью  $\sim 3.6 \text{ нм/мин}$ .

Как следует из рис. 6.17, распыление PGe в указанном диапазоне  $D$  от  $2 \cdot 10^{16} \text{ ион/см}^2$  и выше происходит с постоянной скоростью. Линейная зависимость толщины распыляемого  $h$  слоя PGe от  $D$  означает, что коэффициент распыления ( $k$ ) является постоянным. Условная оценка  $k_{\text{Ge}}$  для Ge ионами  $\text{Ag}^+$  (отношения количества распыленных атомов к количеству падающих частиц) может быть проведена при использовании упрощенной модели процесса, по которой количество выбитых атомов облучаемой матрицы  $N$  определяется как

$$N = \rho_{\text{Ge}} S h N_a / Mr, \quad (6.1)$$

где  $\rho_{\text{Ge}}$  – плотность Ge,  $S$  – его площадь,  $N_a$  – число Авогадро,  $Mr$  – молярная масса Ge. Расчетное значение  $k_{\text{Ge}}$  для исходной подложки Ge является постоянным для диапазона рассмотренных  $D$  и составляет  $\sim 8.6$ . Однако, как следует из представленных данных, происходит распыление поверхности не  $c\text{-Ge}$ , а аморфизированного вспученного губчатого слоя PGe. Если предположить из рис. 6.11б, что  $\rho_{\text{PGe}}$  для PGe меньше, например, в два раза по сравнению  $\rho_{\text{Ge}}$ , то величина  $k_{\text{PGe}}$  более реалистично отражает распыление имплантированного слоя и составит более высокое значение 17.2. С другой стороны, реальный слой  $\text{Ag:PGe}$  содержит в себе ионно-синтезированные наночастицы Ag, и поэтому полученное значение  $k_{\text{Ge}}$  в отличии  $k_{\text{Ag:PGe}}$  носит лишь оценочный характер.

Согласно литературным данным [72], в зависимости от механизма протекания процесса различают столкновительное распыление (называемое также физическим или ионным), распыление вследствие электронных процессов (электронное распыление) и химическое распыление. В рассматриваемом случае при имплантации столкновительное распыление связано с передачей кинетической энергии от ускоренного иона  $\text{Ag}^+$  атомам облучаемой матрицы (Ge), оно является доминирующим в той области энергий бомбардирующих ионов, где преобладают упругие удельные потери энергии падающих ионов (ядерные торможения). Вследствие этого некоторые атомы приобретают энергию, превышающую их энергию связи поверхностных атомов и покидают мишень. При имплантации Ge ионами  $\text{Ag}^+$  с энергией 30 кэВ как раз и доминируют ядерные торможения, поэтому распылением вследствие электронных процессов, обусловленных энергией, затрачиваемой электронами на возбуждение и ионизацию атомов Si, можно пренебречь. Также нет необходимости рассматривать химическое распыление, обусловленное



химическими реакциями падающих ионов  $\text{Ag}^+$  и атомов Ge (за отсутствием таковых, рис. 6.13) с образованием на поверхности образца летучих соединений.

Очевидно, что ионов  $\text{Ag}^+$ , для достаточно тяжелых из рассматриваемых в настоящем параграфе, наблюдаемые процессы должны характеризоваться каскадными теориями. Наиболее разработанными являются каскадные теории распыления твердых тел с неупорядоченным расположением атомов для режима линейных каскадов, базирующихся на решении уравнения Больцмана. Преимущественное положение здесь занимает теория Зигмунда [73]. В рассматриваемом случае распыления многокомпонентной композиционной структуры Ag:PGe достаточно сложно отдать предпочтение линейному или нелинейному каскадному режиму.

### 6.3. Пористый германий, полученный имплантацией ионами переходных металлов

В предыдущем параграфе обсуждался физический подход к формированию тонких слоев PGe с наночастицами Ag (Ag:PGe) методом низкоэнергетической высокодозовой имплантации ионами  $\text{Ag}^+$  пластин монокристаллического *c*-Ge в вакууме. В настоящем параграфе рассмотрены возможность создания наночастиц Cu в PGe (Cu:PGe), а также морфологические изменения поверхности полированного *c*-Ge при его имплантации ионами  $\text{Cu}^+$  в зависимости от дозы облучения методами микроскопии. Ранее на практике различными способами были синтезированы композиционные материалы германата меди  $\text{Cu}_3\text{Ge}$  и  $\text{Cu}_5\text{Ge}_2$  [74–83] и метагерманата меди  $\text{CuGeO}_3$  [84], однако наноструктурированные материалы Cu:PGe с наночастицами Cu какими-либо методами сформированы не были.

В качестве подложки для ионной имплантации использовались полированные монокристаллические пластины *c*-Ge толщиной 0.5 мм марки ГЭС-40. Имплантация проводилась ионами  $\text{Cu}^+$  при  $E = 40$  кэВ,  $D$  от  $1.8 \cdot 10^{15}$  до  $1.5 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup> и  $J = 5$  мкА/см<sup>2</sup> на ионном ускорителе ИЛУ-3 при комнатной температуре.

Перед проведением имплантации были выполнены оценочные расчеты зависимостей распределения ионов  $\text{Cu}^+$  и генерируемых вакансионных дефектов в Ge для энергии облучения 40 кэВ от  $D$  (рис. 6.18) с использованием компьютерной программы SRIM-2013 (глава 2). 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 (рис. 6.18a). При этом толщина имплантированного слоя, условно оцениваемая на практике как  $R_p + 2\Delta R_p$  [70], составляет 50.8 нм. Отметим, что по сравнению с более тяжелыми ионами  $\text{Ag}^+$ , для которых  $R_p$ ,  $\Delta R_p$  и общая толщина в Ge при энергии 30 кэВ равны соответственно 14.6, 6.9 и 28.4 нм (глава 3), глубина проникновения в имплантированном слое Ge при его облучении ионами  $\text{Cu}^+$



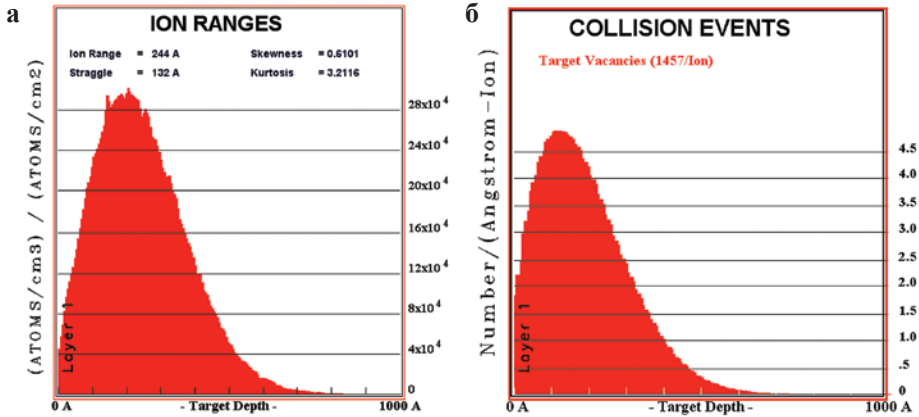


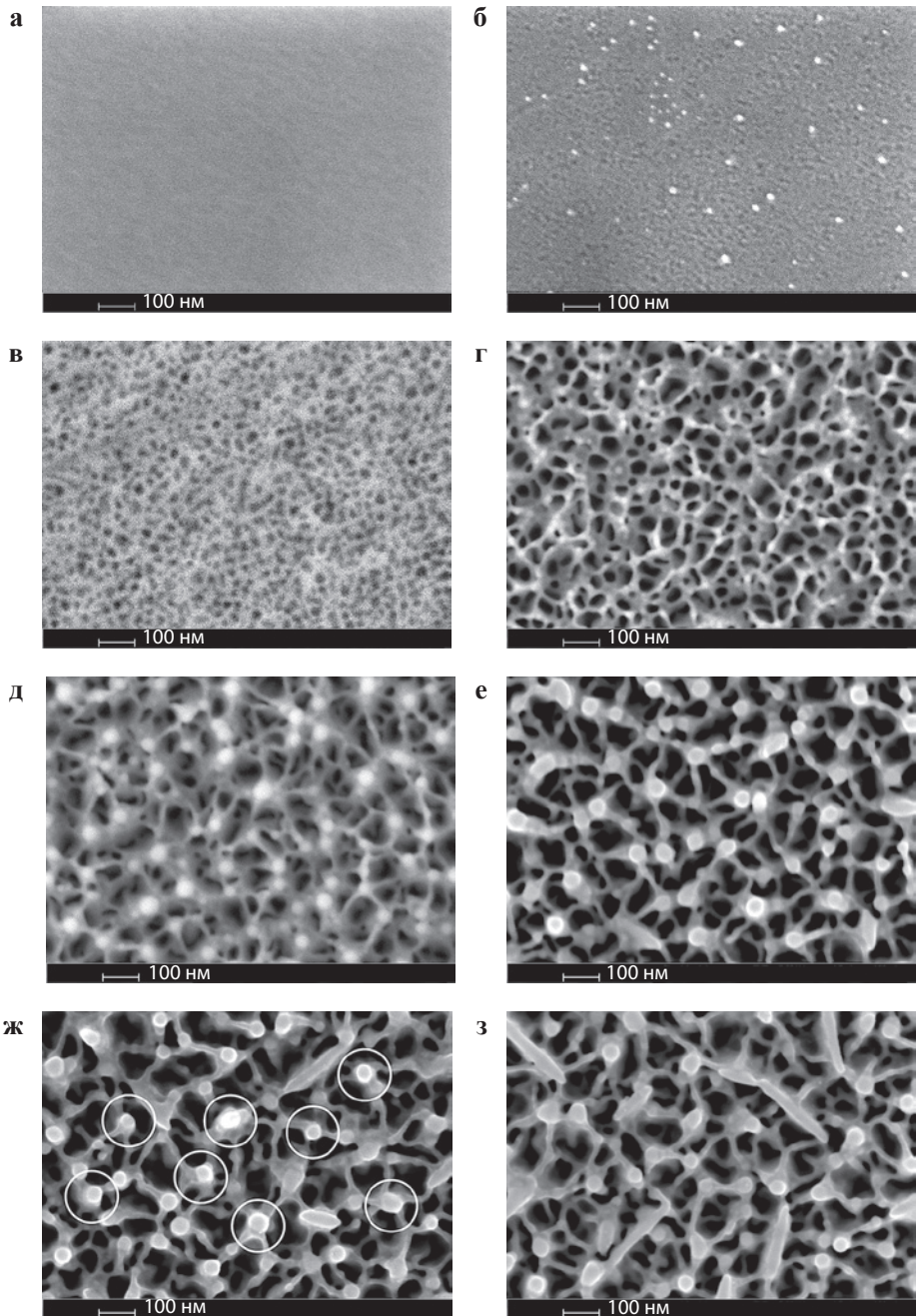
Рис. 6.18. Смоделированные профили распределения имплантированных ионов  $\text{Cu}^+$  (а) и сгенерированных вакансий (б) в Ge, облучаемом ионами с энергией 40 кэВ.

оказывается практически в два раза больше. Профиль генерируемых вакансий в Ge для имплантации ионами  $\text{Cu}^+$  имеет ту же форму и практически совпадает с распределением ионов  $\text{Cu}^+$  по глубине образца (рис. 6.18б).

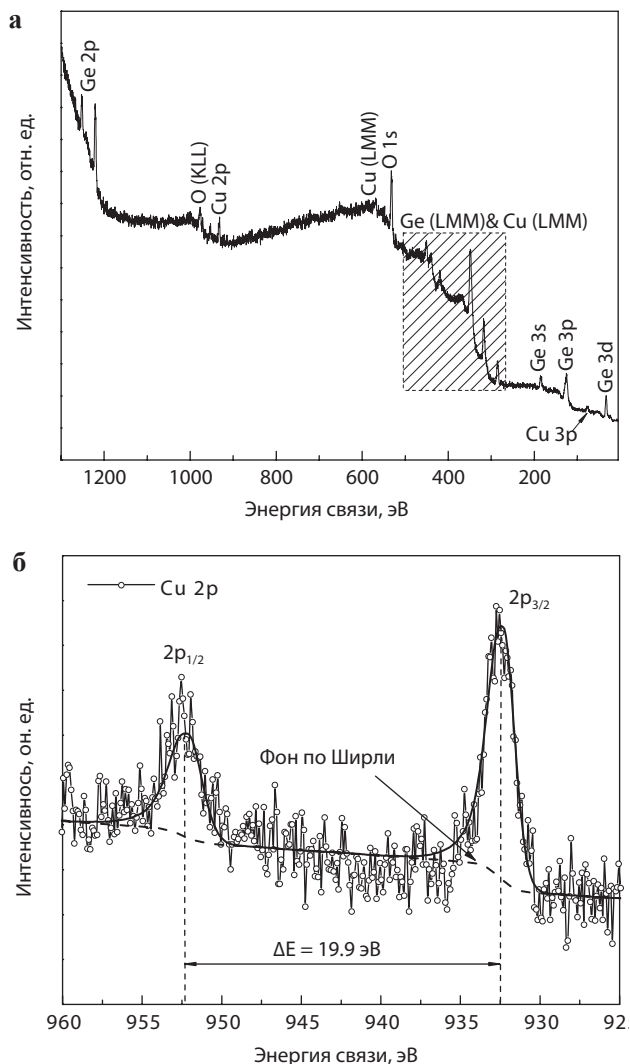
На рис. 6.19 приведены СЭМ-изображения поверхности имплантированного Ge, полученные для различных значений  $D$ . Следует отметить, что морфология поверхности образцов Ge, имплантированных  $D$  до  $1.8 \cdot 10^{15}$  ион/см<sup>2</sup>, наблюдаемая на СЭМ-изображениях, не изменяется, остается гладкой и ровной, сравнимой с исходной полированной подложкой, как это показано на рис. 6.19а.

Наблюдая дозовую зависимость изменения топологии поверхности образца, можно определить пороговую величину  $D$  для имплантации ионами  $\text{Cu}^+$  в  $c$ -Ge с энергией 40 кэВ, при которой происходит зарождение МН. Как следует из рис. 6.19б, данная пороговая величина составляет  $D_{\text{Cu}} = 3.1 \cdot 10^{15}$  ион/см<sup>2</sup>. 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  $\sim 20$  нм. Аналогичной оценкой по контрасту плотности вещества в СЭМ-изображениях ранее были зарегистрированы наночастицы Ag для имплантированных ионами  $\text{Ag}^+$  слоев Ge или Si (глава 3).

Как было указано в начале параграфа, Ge и Cu потенциально могут вступать в химическую реакцию с образованием соединений материалов германата меди  $\text{Cu}_3\text{Ge}$  и  $\text{Cu}_5\text{Ge}_2$  и метагерманата меди  $\text{CuGeO}_3$ . Поэтому для подтверждения формирования наночастиц Cu в PGe при ионной имплантации  $c$ -Ge были проведены РФЭС-измерения поверхности образца Cu:PGe, сформированного при  $D = 1.5 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup>. Спектры РФЭС позволяют оценить наличие различных химических связей между элементами композиционных материалов, подвергнутых ионному облучению. Полученные спектры РФЭС приведены на рис. 6.20, на котором показана эволюция форм линий для Cu  $2p$  фотоэлектронов. Положения пиков и соответствующих им энергий связи



**Рис. 6.19.** СЭМ-изображения поверхности Ge, имплантированного ионами  $\text{Cu}^+$  при различных значениях  $D$ :  $1.8 \cdot 10^{15}$  (а),  $3.1 \cdot 10^{15}$  (б),  $6.2 \cdot 10^{15}$  (в),  $3.1 \cdot 10^{16}$  (г),  $6.2 \cdot 10^{16}$  (д),  $1.0 \cdot 10^{17}$  (е),  $1.2 \cdot 10^{17}$  (ж),  $1.5 \cdot 10^{17}$  (з) ион/см<sup>2</sup>.



**Рис. 6.20.** Обзорный РФЭС-спектр (а) и выбранная область (б) для  $\text{Cu } 2p$  фотоэлектронов, измеренные на поверхностях образца  $\text{Cu}:\text{PGe}$ , сформированного имплантацией ионами  $\text{Cu}^+$  при  $D = 1.5 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup>.

для данных фотоэлектронов совпадают со спектральными положениями подобных в РФЭС-спектрах, измеренных для тестовой  $\text{Cu}$  фольги, а также с табличными данными для металла  $\text{Cu}$ . Таким образом, при имплантации  $s\text{-Ge}$  ионами  $\text{Cu}^+$  в его структуре формируются наночастицы  $\text{Cu}$ .

МН появляются после того как в тонком поверхностном слое  $\text{Ge}$  происходит накопление достаточного количества ионов  $\text{Cu}^+$ , нейтрализующихся в атомы, сверх предела растворимости в  $\text{Ge} \sim 10^{16}\text{--}10^{17}$  см<sup>-3</sup> при комнатной температуре [85]. В момент возникновения пересыщения атомы  $\text{Cu}$ , диффундируя по приповерхностному объему  $\text{Ge}$ , сегрегируют в сферические

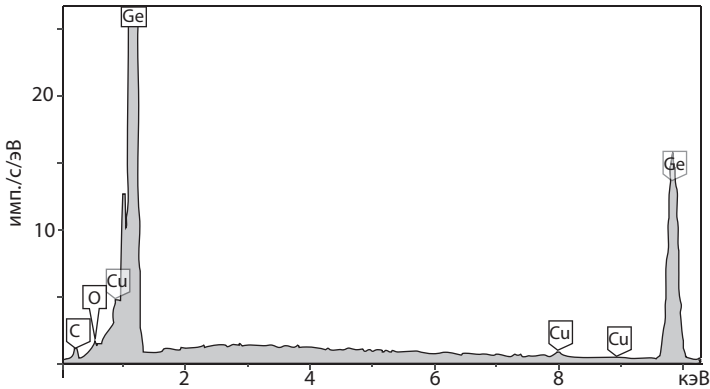


Рис. 6.21. ЭДС-спектр для Ge, имплантированного ионами  $\text{Cu}^+$  при  $D = 3.5 \cdot 10^{15}$  ион/см<sup>2</sup>.

МН аналогично тому, как это происходит в пересыщенных растворах во время химического синтеза, а также в стеклах и оксидных полупроводниках при их высокодозовой ионной имплантации (глава 2). Отметим, что для образцов, сформированных наиболее высокими  $D = 1.2 \cdot 10^{17}$  и  $1.5 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup> помимо сферических наночастиц Cu наблюдаются также металлические частицы вытянутой формы, образующиеся вдоль отдельных нитей пористой сетки Ge (рис. 6.19ж, з).

На ЭДС-спектре образца, полученного имплантацией для  $D = 3.5 \cdot 10^{15}$  ион/см<sup>2</sup> (рис. 6.21) 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  $\text{Cu}^+$  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  $D = 1.8 \cdot 10^{15}$  ион/см<sup>2</sup> 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 *c*-Ge, имплантированного ионами  $\text{Cu}^+$  более высокой  $D = 6.2 \cdot 10^{15}$  ион/см<sup>2</sup>, как видно на СЭМ-изображении (рис. 6.19в), в отличие от облучения меньшими  $D$  (рис. 6.19а, б), наблюдается резкое изменение морфологии плоской поверхности и образование пористой структуры (PGe). На рисунке PGe выглядит как однородный слой Ge из стенок (светло-серого 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 Cu, наблюдаемые на образце, сформированном при меньшей  $D = 3.5 \cdot 10^{15}$  ион/см<sup>2</sup>, располагаются на практически ровной поверхности имплантированного Ge, в случае  $D = 6.2 \cdot 10^{15}$  ион/см<sup>2</sup> (рис. 6.19б), оказы-

ваются полностью скрытыми слоем мелкопористого PGe (рис. 6.19в). С дальнейшим ростом  $D$  до  $1.5 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup> происходит постепенное развитие слоя PGe и изменение его морфологии. Внешний вид пористого слоя начинает представлять собой трехмерную сетку для образцов, полученных при больших значениях  $D = 6.2 \cdot 10^{16} - 1.5 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup> (рис. 6.19д–з). Отверстия пор заметно увеличиваются в размере, превышая 100 нм в диаметре (рис. 6.19г–з). Сетка организована таким образом, что в каждом из ее узлов располагаются наночастицы Cu, наблюдаемые на СЭМ-изображении в виде светлых пятен. Для наглядности некоторые наночастицы Cu обведены окружностями на рис. 6.19ж.

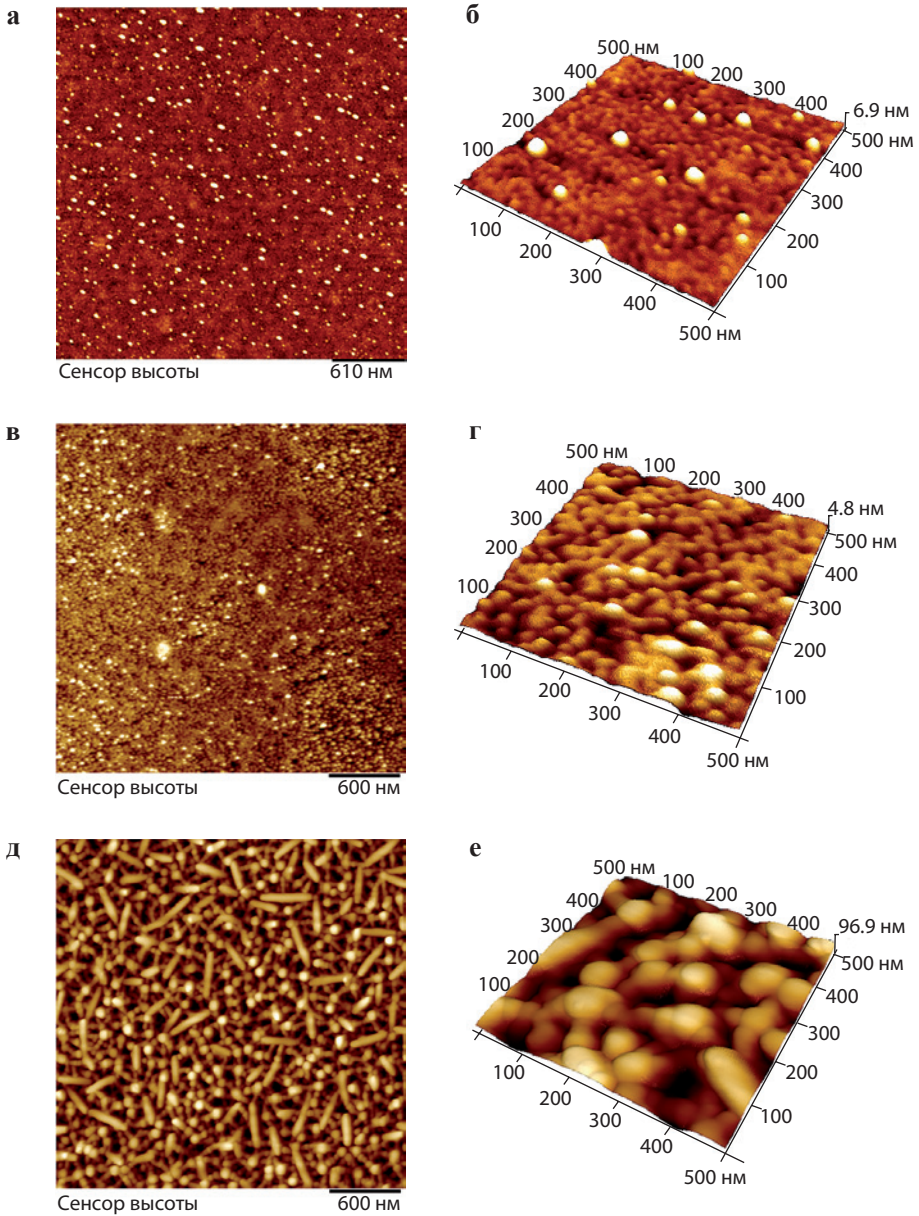
Отметим, что трехмерная сетка для образцов Cu:PGe (рис. 6.19д–з) существенно отличается от пористой губчатой структуры PGe, содержащей имплантированные наночастицы Ag (глава 3). По-видимому, следует принять во внимание, что масса атома Ag 107.9 г/мол превышает массу атома Cu 63.6 г/мол более чем в 1.5 раза. В таблице 6.3 для сравнения приведены условия имплантации *c*-Ge ионами Cu<sup>+</sup> и Ag<sup>+</sup>, а также характеристики поверхностной его модификации. В работах (параграф 6.1), описывающих процессы 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<sup>+</sup> и Ag<sup>+</sup>, т.е. трехмерной сетки в противоположность порам в виде губки, состоящей из переплетенных нитей Ge, подтверждает зависимость PGe структуры от массы имплантируемого иона. Формирование сетчатой структуры PGe при имплантации *c*-Ge ранее обнаружено не было.

С другой стороны, полученные в предлагаемом исследовании результаты противоречат высказанному в работе [47] заключению о том, что для высокодозовой имплантации с энергией порядка 30 кэВ независимо от массы

**Таблица 6.3.** Сравнение условий имплантации *c*-Ge ионами Cu<sup>+</sup> и Ag<sup>+</sup> и характер его поверхностной модификации.

Композиционный материал	Ag:PGe	Cu:PGe
Масса имплантируемого иона, а.е.м.	107.9	63.6
Энергия имплантации, кэВ	30	40
Расчетная глубина имлантируемого слоя, нм	29	50.8
Доза аморфизации приповерхностного слоя, ион/см <sup>2</sup>	$1.2 \cdot 10^{15}$	$1.8 \cdot 10^{15}$
Тип пористой структуры, наблюдаемый при малых дозах ( $\sim 1.9 \cdot 10^{16}$ ион/см <sup>2</sup> )	Дырочная	Дырочная
Тип пористой структуры, наблюдаемый при высоких дозах ( $\sim 5 \cdot 10^{16}$ ион/см <sup>2</sup> )	Губчатая	Сетчатая
Формирование металлических наночастиц	Наночастицы Ag на концах нитей губчатых пор	Наночастицы Cu в узлах сетки пор





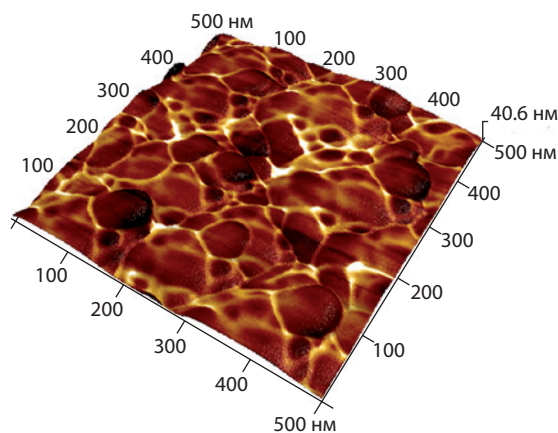
**Рис. 6.22.** АСМ-изображения поверхности Ge, имплантированного ионами  $\text{Cu}^+$  при различных значениях  $D$ :  $3.1 \cdot 10^{15}$  (а, б),  $6.2 \cdot 10^{15}$  (в, г),  $1.5 \cdot 10^{17}$  (д, е) ион/см<sup>2</sup>.

ионов (как рассматривалось на примере  $\text{Ge}^+$  с массой 72.6 г/мол и  $\text{Bi}^+$  с массой 209 г/мол) образуется только губчатый слой pGe, тогда как пористая дырочная структура для имплантированного Ge проявляется лишь после облучения малыми энергиями порядка 5 кэВ. Тем не менее, как следует из

представленных в настоящем параграфе экспериментов, при имплантации Ge ионами  $\text{Cu}^+$  (с массой равной 63.55 г/мол, близкой к массе  $\text{Ge}^+$ ) наблюдается появление трехмерной пористой сетки, а не губкоподобных пор. Формирование сетчатой структуры ранее обнаружено не было и потому не обсуждалось в работе [47]. Следует также отметить, что в  $\text{Cu}:\text{PGe}$  происходит образование наночастиц  $\text{Cu}$  в отличие от структуры слоя  $\text{Ge}:\text{PGe}$ , в которой отсутствует посторонняя примесь [47].

АСМ-изображения поверхностей трех образцов Ge, имплантированного ионами  $\text{Cu}^+$  для различных  $D = 3.1 \cdot 10^{15}$ ,  $6.2 \cdot 10^{15}$  и  $1.5 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup>, приведены на рис. 6.22. На СЭМ-изображении для  $D = 3.1 \cdot 10^{15}$  ион/см<sup>2</sup> наблюдаются ионно-синтезированные наночастицы  $\text{Cu}$  (рис. 6.22а, б), слегка возвышающиеся над поверхностью имплантированного Ge. Отметим также, что в дополнение к СЭМ-изображению для образца, полученного для  $D = 6.2 \cdot 10^{15}$  ион/см<sup>2</sup>, наночастицы  $\text{Cu}$  были различимы при помощи АСМ-наблюдений (рис. 6.22в, г). Подобная идентификация наночастиц  $\text{Cu}$  была затруднительна на СЭМ-изображении (рис. 6.19), что говорит о полезности комбинирования методов СЭМ и АСМ. АСМ-изображения поверхности образца  $\text{Cu}:\text{PGe}$ , сформированного при наивысшей  $D = 1.5 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup>, приведены на рис. 6.22д, е. В данном случае уже СЭМ-изображение (рис. 6.22з) дает более наглядное представление сетчатой пористой структуры  $\text{PGe}$ , тогда как АСМ-изображения позволяют более отчетливо выделить наночастицы  $\text{Cu}$ , которые для данной  $D$  составляют комбинацию частиц сферической и вытянутой эллиптической форм. Можно предположить, что эллиптические наночастицы  $\text{Cu}$  образованы в результате коалесценции и сращивания наночастиц сферической формы, синтезируемых вблизи друг друга при более низких  $D$ .

С помощью СЭМ-микроскопа были получены топографии механических свойств (адгезии механической природы – прилипания зонда) поверхности имплантированного Ge. На рис. 6.23 приведен пример для



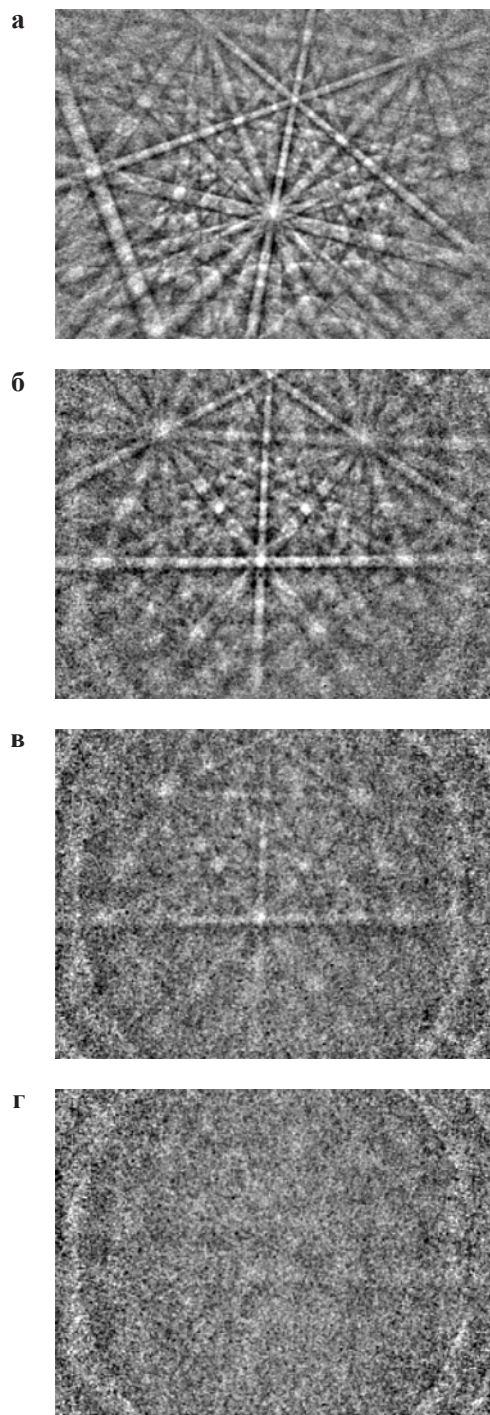
**Рис. 6.23.** Топография адгезии поверхности образца Ge, сформированного имплантацией ионами  $\text{Cu}^+$  с  $D = 3.1 \cdot 10^{16}$  ион/см<sup>2</sup>.



образца Cu:PGe, соответствующий  $D = 3.1 \cdot 10^{16}$  ион/см<sup>2</sup>. Резкая цветовая гамма отражает локальные области поверхности, отличающиеся характеристической адгезией, что служит подтверждением наличия в образце фазы Ge (яркие светлые области) и металлического Cu (круглые темные следы от сферических наночастиц). Данное СЗМ-изображение является прямым подтверждением образования наночастиц Cu в Ge во время его ионной имплантации Cu<sup>+</sup>.

На рис. 6.24 приведены ДОЭ-изображения, полученные для исходного неимплантированного *c*-Ge (рис. 6.24а) и для образца Cu:Ge с ровной и гладкой поверхностью (рис. 6.19а), облученной при  $D = 1.8 \cdot 10^{15}$  ион/см<sup>2</sup>. ДОЭ-измерения проводились на тонкой граничной области поверхности между имплантированным и необлученными участками образца. Экстраполяция значения  $D$  на данной переходной области для различных отдельных измерений позволила условно установить значения  $D = 0.6 \cdot 10^{15}$ ,  $1.2 \cdot 10^{15}$  и  $1.8 \cdot 10^{15}$  ион/см<sup>2</sup>, соответствующие им ДОЭ-изображения приведены на рис. 6.24б–г. На ДОЭ-изображении для исходной подложки (рис. 6.24а) наблюдаются четкие контрастные линии Кикучи, соответствующие монокристаллу *c*-Ge. Автоматическая идентификация данного изображения с помощью компьютерной программы Aztec 2.1 показывает кристаллографическую ориентацию (100) кубической сингонии элементарной ячейки Ge с параметрами  $a = b = c = 5.66 \text{ \AA}$  и  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ . Для имплантированного образца Cu:Ge, сформированного при  $D = 0.6 \cdot 10^{15}$  ион/см<sup>2</sup> (рис. 6.24б), на ДОЭ-изображении прослеживается суперпозиция слабоинтенсивной дифракции от кристаллической подложки *c*-Ge (в виде слегка размытых полос Кикучи в центре изображения) и от аморфизованного приповерхностного слоя *a*-Ge (в виде диффузных колец по бокам изображения). Такая суперпозиция возникает из-за того, что в приповерхностном имплантированном слое образуются локальные области *a*-Ge. Данные локальные области возникают в результате внедрения отдельных ускоренных ионов Cu<sup>+</sup>, вызванного ими столкновениями с атомами решетки Ge и выбивания атомов из собственных кристаллографических позиций. Процесс аморфизации Ge во время имплантации малыми  $D$  различных ионов изучен достаточно подробно [86], и, как следует из рис. 6.24, Ge подвержен аморфизации также и при имплантации ионами Cu<sup>+</sup>. Для повышенных значений  $D$  до  $1.2 \cdot 10^{15}$  ион/см<sup>2</sup> доля аморфной фазы возрастает, и Кикучи-изображения становятся лишь слегка заметными (рис. 6.24в). Для наибольшей из рассматриваемых в данном эксперименте  $D = 1.8 \cdot 10^{15}$  ион/см<sup>2</sup>, ДОЭ-картина (рис. 6.24г) состоит только из диффузных колец, что указывает на полную аморфизацию *a*-Ge имплантированного слоя. Подчеркнем, что поверхность Ge, облученного  $D = 1.8 \cdot 10^{15}$  ион/см<sup>2</sup> не претерпевает морфологических изменений относительно *c*-Ge, а наблюдаемая с ростом  $D$  пористая структура (рис. 6.19в–з) формируется при имплантации уже аморфизованного слоя *a*-Ge.

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



**Рис. 6.24.** ДОЭ-изображения поверхности: необлученного *c*-Ge (а) и *c*-Ge, подверженного имплантации ионами  $\text{Cu}^+$  при различных значениях  $D$ :  $0.6 \cdot 10^{15}$  (б),  $1.2 \cdot 10^{15}$  (в),  $1.8 \cdot 10^{15}$  (г) ион/см<sup>2</sup>.

(параграф 6.1). К таким механизмам относятся вакансионно-кластерный и микровзрывной.

В настоящий момент сложно определить доминирующий механизм порообразования в Ge при имплантации ионами  $\text{Cu}^+$ . 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 серебра (глава 3). Отметим также, что упомянутые механизмы не отражают участия в порообразовании Ge процессов синтеза в них МН, что требует, очевидно, отдельного изучения.

Поскольку в предисловии речь шла о потенциальной применимости слоев  $\text{Cu:PGe}$  для электронных устройств, сформированных методом ионной имплантации, в представляемой работе были проведены исследования по определению поверхностного сопротивления сформированных композиционных материалов. Электропроводность слоев Ge, подвергнутого имплантации ионами  $\text{Cu}^+$ , в зависимости от дозы облучения измерялась четырехзондовым методом при комнатной температуре. Расстояние между зондами, расположенными в один ряд, составляло 1.3 мм. Устройство позволяло измерять сопротивление поверхности образца от 1 Ом до 100 кОм с точностью до 10%.

Впервые получены результаты измерений электропроводности сформированных композиционных материалов  $\text{Cu:PGe}$ . Результаты измерения  $R$  имплантированного слоя в зависимости от дозы облучения  $c\text{-Ge}$  приведены на рис. 6.25. Величина  $R$  для исходной подложки  $c\text{-Ge}$  составляла 130 Ом. Как видно из рис. 6.25, значение  $R$  резко возрастает с повышением дозы для образцов, имплантированных малой дозой  $<3.1 \cdot 10^{15}$  ион/ $\text{cm}^2$  и достигает  $\sim 400$  Ом. На данном этапе имплантации происходит разрушение

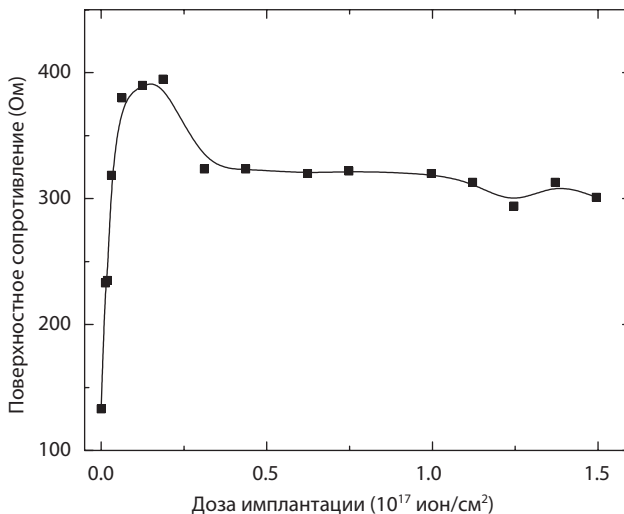
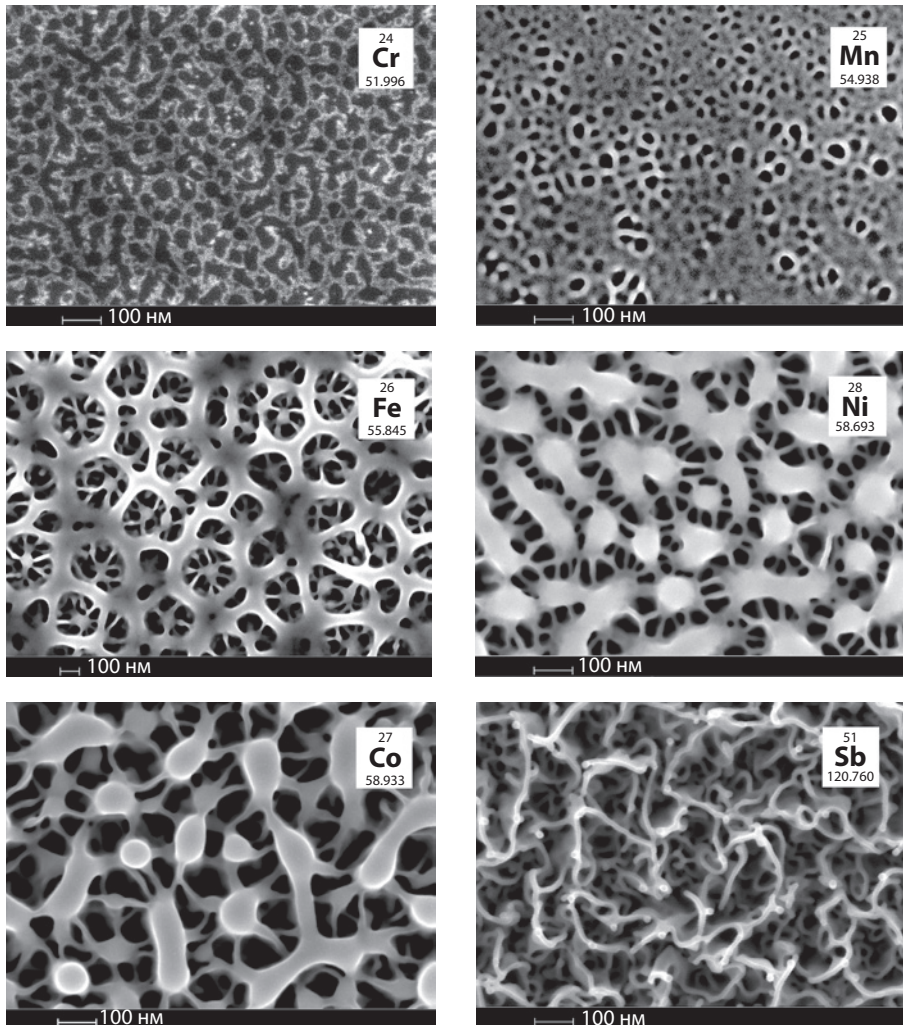


Рис. 6.25. График изменения поверхностного сопротивления Ge, имплантированного ионами  $\text{Cu}^+$ , в зависимости от дозы облучения.

кристаллического поверхностного слоя подложки Ge и его аморфизация, что объясняет резкое увеличение  $R$ . Более продолжительная имплантация ионами  $\text{Cu}^+$  до дозы  $3.1 \cdot 10^{16}$  ион/см<sup>2</sup> сопровождается образованием четко сформированной сетчатой структуры PGe с наночастицами Cu, характеризуется снижением  $R$  до уровня  $\sim 320$  Ом и перестает зависеть от длительности облучения. Вероятно, после высоких доз облучения  $R$  определяется в основном присутствием на поверхности пористых нитей и наличием в узлах сетки Ge наночастиц Cu.

Как обсуждалось в параграфе 6.1, формирование пористой структуры PGe зависит от ряда параметров ионной имплантации. В качестве приме-



**Рис. 6.26.** Структуры PGe, сформированные имплантацией  $c$ -Ge ионами различных масс ( $^{52}\text{Cr}^+$ ,  $^{55}\text{Mn}^+$ ,  $^{56}\text{Fe}^+$ ,  $^{59}\text{Ni}^+$ ,  $^{59}\text{Co}^+$  и  $^{122}\text{Sb}^+$ ) при  $E = 40$  кэВ,  $D = 5.0 \cdot 10^{16}$  ион/см<sup>2</sup> и  $J = 8$  мкА/см<sup>2</sup>.

ра на рис. 6.26 показаны новые сравнительные результаты по различным типам слоев PGe, полученных имплантацией ионами переходных металлов различной массы  $^{52}\text{Cr}^+$ ,  $^{55}\text{Mn}^+$ ,  $^{56}\text{Fe}^+$ ,  $^{59}\text{Ni}^+$  и  $^{59}\text{Co}^+$  при низком значении  $E = 40$  кэВ, постоянных величинах  $D = 5.0 \cdot 10^{16}$  ион/см<sup>2</sup> и  $J = 8$  мкА/см<sup>2</sup>. Дополнительно приведен результат для тех же условий имплантации, но более тяжелого иона  $^{122}\text{Sb}^+$ . Видно, как с увеличением массы иона структура PGe преобразуется от лабиринтовой к дырочной, затем к мембранной и далее к губчатой. Причем, если сравнивать губчатые слои Ag:PGe (рис. 6.11) и Sb:PGe (рис. 6.26), то видно, что в последнем случае нанонити Ge, из которых состоят губчатые поры, оказываются существенно тоньше. Заметим, что ранее слои PGe имплантацией ионами  $^{52}\text{Cr}^+$  сформированы не были (см. таблицу 6.1).

### Список литературы к главе 6

1. Graetz J., Ahn C.C., Yazami R., Fultz D.: Nanocrystalline and thin film germanium electrodes with high lithium capacity and high rate capabilities // *J. Electrochem. Soc.* 2004. V. 151. P. A698–702.
2. Rojas E.G., Hensen J., Carstensen J., Foll H., Brendel R.: Porous germanium layers by electrochemical etching for layer transfer processes of high-efficiency multi-junction solar cells // *ECS Transactions*. 2011. V. 33. P. 95–102.
3. Kabacelik I., Turan R.: Germanium solar cells prepared by ion implantation // *J. Optoelectron. Adv. Mater.* 2013. V. 15. P. 948–953.
4. Donovan T.M., Heinemann K.: High-resolution electron microscopy observation of voids in amorphous Ge // *Phys. Rev. Lett.* 1971. V. 27. P. 1974–1796.
5. Fkamand G., Poortmans J., Dessein K.: Formation of porous Ge using HF-based electrodes // *Phys. Stat. Sol. C*. 2005. V. 9. P. 3243–3247.
6. Shieh J., Chen H.L., Ko T.S., Cheng H.C., Chu T.C.: Nanoparticle-assisted growth of porous germanium thin films // *Adv. Mat.* 2004. V. 16. P. 1121–1124.
7. Jing C., Zhang C., Zang X., Zhou W., Bai W., Lin T., Chu J.: Fabrication and characterisation of porous germanium films // *Sci. Technol. Adv. Mater.* 2009. V. 10. P. 65001-1–65001-6.
8. Kartopu G., Bayliss S.C., Hummel R.E., Ekinci Y.: Simultaneous micro-Raman and photoluminescence study of spark-processed germanium: Report on the origin of the orange photoluminescence emission band // *J. Appl. Phys.* 2004. V. 95. P. 3466–3472.
9. Foti G., Vitali G., Davies J.A.: Molecular and atomic damage in germanium // *Radiat. Eff.* 1977. V. 32. P. 187–191.
10. Wilson I.H.: The effects of self-ion bombardment (30–500 keV) on the surface topography of single-crystal germanium // *J. Appl. Phys.* 1982. V. 53. P. 1698–1705.
11. Appleton B.R., Holland O.W., Narayan J., Schow III O.E., Williams J.S., Short K.T., Lawson E.: Characterisation of damage in ion implanted Ge // *Appl. Phys. Lett.* 1982. V. 41. P. 711–712.
12. Holland O.W., Appleton B.R., Narayan J.: Ion implantation damage and annealing in germanium // *J. Appl. Phys.* 1993. V. 54. P. 2295–2301.
13. Appleton B.R., Holland O.W., Paker D.B., Narayan J., Fathy D.: Morphological instabilities and ion beam mixing in Ge // *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B*. 1985. V. 7. P. 639–644.
14. Закиров Г.Г., Хайбуллин И.Б., Зарипов М.М.: Трансформация структуры и оптические свойства германия при бомбардировке тяжелыми ионами // *Поверхность. Физика, химия, механика*. 1983. Т. 10. С. 137–143.
15. Закиров Г.Г., Хайбуллин И.Б., Зарипов М.М.: Образование ультрадисперсного слоя германия при ионной бомбардировке // *ФТП*. 1983. Т. 17. С. 232–234.
16. Tang J., Wang C.-Y., Hung M.-H., Jiang X., Chang L.-T., He L., Liu P.-H., Yang H.-J., Tuan H.-Y., Chen L.-J., Wang K.L.: Ferrimagnetic germanide in Ge nanowire transistors for spintronics application // *ACS Nano*. 2012. V. 6. P. 5710–5717.
17. Yoon H., Yoo Y., Seo K., In J., Kim B.: Synthesis and applications of noble metal and metal silicide and germanide 1-dimensional nanostructures // *Bull. Korean Chem. Soc.* 2012. V. 33. P. 2830–2844.



18. Миркин Л.И.: Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. М.: Физмадиз 1961.
19. Морохов И.Д., Трусов Л.И., Чижик С.П.: Ультрадисперсные металлические среды. М.: Атомиздат 1977.
20. Wang L.M., Birtcher R.C.: Radiation-induced formation of cavities in amorphous germanium // *Appl. Phys. Lett.* 1989. V. 55. P. 2494–2494.
21. Wang L.M., Birtcher R.C.: Amorphization, morphological instability and crystallization of krypton ion irradiated germanium // *Philosoph. Mag.* 1991. V. 64. P. 1209–1223.
22. Birtcher R.C.: Energy-dependent amorphization of Ge by Ne, Ar or Kr ion irradiation // *Philosoph. Mag.* 1996. V. 73. P. 677–688.
23. Myers S.M., Bishop D.M., Follstaedt D.M., Stein H.J., Wampler W.R.: Solute binding at void surfaces in silicon and germanium // *Mater. Res. Soc. Proc.* 1992. V. 283. P. 549–557.
24. Bhatia K.L., Singh P., Kishore N., Kanjilal D., Mehra N.C.: Surface morphology and optical properties MeV-energy heavy-ion irradiation crystalline Si and crystalline Ge: possibility of formation of porous materials // *Philosoph. Magaz.* B. 1996. V. 74. P. 751–775.
25. Wilson I.H., Chen Y.J., Xu J.B., Devine R.A.B., Jeynes C.: Ion impacts and nanostructures on Ge (111),  $\text{In}_{0.22}\text{Ga}_{0.78}\text{As}/\text{GaAs}(100)$  and alpha quartz surface observed by atomic force microscopy // *Surf. Interface. Anal.* 1996. V. 24. P. 881–886.
26. Chen Y.J., Wilson I.H., Lee C.S., Xu J.B., Yu M.L.: Tip artifacts in atomic force microscope imaging of ion bombarded nanostructures on germanium surfaces // *J. Appl. Phys.* 1997. V. 82. P. 5859–5861.
27. Chen Y.J., Wilson I.H., Cheung W.Y., Xu J.B.: Ion implanted nanostructures on Ge (111) surfaces observed by atomic force microscopy // *J. Vac. Sci. Technol. B.* 1997. V. 15. P. 809–813.
28. Huber H., Assmann W., Karamian S.A., Muchlich A., Prusseit W., Gazis E., Grotzschel R., Kokkoris M., Kossionidis E., Mieskes H.D., Vlastou R.: Void formation in Ge induced by high energy heavy ion irradiation // *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B.* 1997. V. 122. P. 542–546.
29. Stritzker B., Elliman R.G., Zou J.: Self-induced swelling of germanium // *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B.* 2001. V. 175–177. P. 193–196.
30. Mayr S.G., Averbach R.S.: Ion-irradiation-induced stresses and swelling in amorphous Ge thin films // *Phys. Rev. B.* 2005. V. 71. P. 134102-1–134102-6.
31. Janssens T., Huyghebaert C., Vanhaeren D., Winderickx G., Satta A., Meuris M., Vandervorst W.: Heavy ion implantation in Ge: Dramatic radiation induced morphology in Ge // *J. Vac. Sci. Technol. B.* 2006. V. 24. P. 510–514.
32. Verna A., Ottaviano L., Passacantando M., Santucci S., Picozzi P., D’Orazio F., Lucari F., De Biase M., Gunnella R.: Ferromagnetism in ion implanted amorphous and nanocrystalline  $\text{Mn}_x\text{Ge}_{1-x}$  // *Phys. Rev. B.* 2006. V. 74. P. 85204-1–85204-12.
33. Ottaviano L., Verna A., Grossi V., Parisse P., Piperno S., Passacantando M., Impellizzeri G., Priolo F.: Surface morphology of  $\text{Mn}^+$  implanted Ge (100): a systematic investigation as a function of the implantation substrate temperature // *Surf. Sci.* 2007. V. 601. P. 2623–2627.
34. Passacantando M., Ottaviano L., Grossi V., Verna A., D’Orazio F., Impellizzeri G., Priolo F.: Magnetic response of Mn-doped amorphous porous Ge fabricated by ion implantation // *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B.* 2007. V. 257. P. 365–368.
35. Yanagisawa J., Takarabe K., Ogushi K., Gamo K., Akasaka Y.: Nanoporous structure formations on germanium surfaces by focusing ion beam irradiation // *J. Phys.: Condens. Matter.* 2007. V. 19. P. 445002-1–445002-10.
36. Koffel S., Scheiblin P., Claverie A., Benassayag G.: Amorphization kinetics of germanium during ion implantation // *J. Appl. Phys.* 2009. V. 105. P. 13528-1–13528-5.
37. Impellizzeri G., Mirabella S., Irrera A., Grimaldi M.G., Napolitani E.: Ga-implantation in Ge: electrical activation and clustering // *J. Appl. Phys.* 2009. V. 106. P. 13518-1–13518-6.
38. Romano L., Impellizzeri G., Tomasello M.V., Gianazzo F., Spinella C., Grimaldi M.G.: Nanostructuring in Ge by self-ion implantation // *J. Appl. Phys.* 2009. V. 107. P. 84214-1–84314-6.
39. Bruno E., Scapellato G.G., Bisognin G., Carria E., Romano L., Carnera A., Priolo F.: High-level incorporation of antimony in germanium by laser annealing // *J. Appl. Phys.* 2010. V. 108. P. 124902-1–124902-7.
40. Kaiser R.J., Koffel S., Pichler P., Bauer A.J., Amon B., Claverie A., Benassayag G., Scheiblin P., Frey L., Ressel H.: Honeycomb voids to ion implantation in germanium // *Thin Solid Films* 2010. V. 518. P. 2323–2325.
41. Bischoff L., Pilz W., Schmidt B.: Amorphous solids foam structures on germanium by heavy ion irradiation // *Appl. Phys. A.* 2011. V. 104. P. 1153–1158.



42. Darby B.I., Yates B.R., Rudawski N.C., Jones K.S., Kontos A., Elliman R.G.: Insights for void formation in ion-implanted Ge // *Thin Solid Films*. 2011. V. 519. P. 5962–5965.
43. Steinbach T., Wernecke J., Kluth P., Ridgway M.C., Wesch W.: Structural modifications of low-energy heavy-ion irradiated germanium // *Phys. Rev. B*. 2011. V. 84. P. 104108-1–104108-15.
44. Impellizzeri G., Romano L., Bosco L., Spinella C., Grimaldi M.G.: Nanoporosity induced by ion implantation in germanium thin films grown by molecular beam epitaxy // *Appl. Phys. Express*. 2012. V. 5. P. 35201-1–35201-3.
45. Romano L., Impellizzeri G., Bosco L., Miritello M., Grimaldi M.G.: Nanoporosity induced by ion implantation in deposited amorphous Ge thin films // *J. Appl. Phys.* 2012. V. 111. P. 113515-1–113515-5.
46. Impellizzeri G., Romano L., Fraboni B., Scavetta E., Ruffino F., Bongiorno C., Privitera V., Grimaldi M.G.: Nanoporous Ge electrode as a template for nano-size (<5 nm) Au aggregates // *Nanotechnology*. 2012. V. 23. P. 395604-1–395604-10.
47. Böttger R., Heinig K.-H., Bischoff L., Liedke B., Fasco S.: From holes to sponge at irradiated Ge surfaces with increasing ion energy – an effect of defect kinetics? // *Appl. Phys. A*. 2013. V. 113. P. 53–59.
48. Cavalcoli D., Fraboni B., Impellizzeri G., Romano L., Scavetta E., Grimaldi M.G.: Optoelectronic properties of nanoporous Ge layers investigated by surface photovoltage spectroscopy // *Microsc. Mesopor. Mater.* 2014. V. 196. P. 175–178.
49. Johnson B.C., Deam L., Lee K.K., Rubanov S., McCallum J.C.: Solid phase epitaxial regrowth of germanium containing nanoporous structures formed by ion implantation // *AIP Conf. Proc.* 2014. V. 1583. P. 230–234.
50. Steinbach T., Wesch W.: Porous structure formation in ion irradiated germanium // *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B*. 2014. V. 319. P. 112–116.
51. Toinin J.P., Portavoce A., Hoummada K., Texier M., Bertoglio M., Bernardini S., Abbarchi M., Chow L.: Nanoporous Ge thin film production combining sputtering and dopant implantation // *Beilstein J. Nanotechnol.* 2015. V. 6. P. 336–342.
52. Hooda S., Satpati B., Ojha S., Kumar T., Kanjilal D., Kabiraj D.: Structural manipulation in Ge by swift heavy ions governed by electron-phonon coupling strength // *Mater. Res. Express*. 2015. V. 2. P. 45903-1–45903-11.
53. Hooda S., Khan S.A., Satpati B., Uedono A., Sellaiyan S., Asokan K., Kanjilal D., Kabiraj D.: Nanoporous formation and shape evolution in Ge during intense ionizing irradiation // *Micropor. Mesopor. Mater.* 2016. V. 225. P. 323–330.
54. Hooda S., Khan S.A., Satpati B., Stange D., Buca D., Bala M., Pannu C., Kanjilal D., Kabiraj D.: Effect of ion beam parameters on engineering of nanoscale voids and their stability under post-growth annealing // *Appl. Phys. A*. 2016. V. 122. P. 227-1–227-7.
55. Hooda S., Khan S.A., Satpati B., Kanjilal D., Kabiraj D.: Thermal spike effect in sputtering of porous germanium to form surface pattern by high energy heavy ions irradiation // *Appl. Phys. Lett.* 2016. V. 108. P. 201603-1–201603-5.
56. Alkhalidi H.S., Tran T.T., Kremer F., Williams J.S.: The influence of capping layers on pore formation in Ge during ion implantation // *J. Appl. Phys.* 2016. V. 120. P. 215706-1–215706-11.
57. Tran T.T., Alkhalidi H.S., Gandhi H.H., Pastor D., Huston L.Q., Wong-Leung J., Aziz M.J., Williams J.S.: Suppression of ion-implantation induced porosity in germanium by a silicon dioxide capping layer // *Appl. Phys. Lett.* 2016. V. 109. P. 82106-1–82106-7.
58. Claeys C., Simoen E., Opsomer K., Brunco D.P., Meuris M.: Defect engineering aspects of advanced process modules // *Mater. Sci. Eng. B*. 2008. V. 154–155. P. 49–55.
59. Rudawski N.G., Jones K.S.: Nanostructured germanium prepared via ion beam modification // *J. Mater. Res.* 2013. V. 13. P. 1633–1645.
60. Cawthorne C., Fulton E.J.: Voids in irradiated stainless steel // *Nature*. 1967. V. 216. P. 575–576.
61. Bellon P., Chey S.J., van Nostrand J.E., Chaly M., Cahill D.G., Averback R.S.: Surface damage produced by 20 keV Ga bombardment of Ge (001) // *Surf. Sci.* 1995. V. 339. P. 135–141.
62. Ghaly M., Nordlund K., Averback R.S.: Molecular dynamic investigations of surface damage produced by kiloelectronvolt self-bombardment of solids // *Philosoph. Magaz. A*. 1999. V. 79. P. 795–820.
63. Gartner K., Johrens J., Steinbach T., Schnohr C.S., Ridgway M.C., Wesch W.: Void formation in amorphous germanium due to high electronic energy deposition // *Phys. Rev. B*. 2011. V. 83. P. 224106-1–224106-9.
64. Peng M., Gao J., Zhang P., Li Y., Sun X., Lee S.-T.: Reductive self-assembling of Ag nanoparticles on germanium nanowires and their application in ultrasensitive surface-enhanced Raman spectroscopy // *Chem. Mat.* 2011. V. 23. P. 3296–3301.

65. Hsiao H.-T., Ni I.-C., Tzeng S.-D., Lin W.-F., Lin C.-H.: The *n*-type Ge photodetectors with gold nanoparticles deposited to enhance the responsivity // *Nanoscale Res. Lett.* 2014. V. 9. P. 640–640–6.
66. Степанов А.Л., Осин Ю.Н., Нуждин В.И., Валеев В.Ф., Воробьев В.В.: Синтез пористого германия с наночастицами серебра методом ионной имплантации // *Российские нанотехнологии.* 2017. Т. 12. С. 42–47.
67. Stepanov A.L., Nuzhdin V.I., Valeev V.F., Rogov A.M., Vorobev V.V., Osin Y.N.: Porous germanium formed by low energy high dose Ag<sup>+</sup>-ion // *Vacuum.* 2018. V. 152. P. 200–204.
68. Степанов А.Л., Воробьев В.В., Нуждин В.И., Валеев В.Ф., Осин Ю.Н.: Создание пористых слоев германия имплантацией ионами серебра // *Письма ЖТФ.* 2018. Т. 44. С. 84–92.
69. Никитенков Н.: Процессы при взаимодействии ионов с поверхностью. Саарбрюккен: Lambert Acad. Publ. 2011.
70. Nastasi M., Mayer J.W., Hirvonen J.K.: Ion-solid interactions. Fundamentals and applications. Cambridge: Cambridge Univ. Press 1996.
71. Мейер Д., Эрикссон Л., Дэвис Д.: Ионное легирование полупроводников. М.: Мир 1973.
72. Машков Е.С. (ред.): Фундаментальные и прикладные аспекты распыления твердых тел. М.: Мир 1989.
73. Tolk N.H., Tully J.C., White C.W. (eds.): Inelastic ion-surface collisions. Academic Press: New York 1997.
74. Hong S.Q., Comrie C.M., Russell S.W., Mayer J.W.: Phase formation in Cu-Si and Cu-Ge // *J. Appl. Phys.* 1991. V. 70. P. 3655–3660.
75. Krusin-Elbaum L., Aboelfotoh M.O.: Unusually low resistivity of copper germanide thin films formed at low temperatures // *Appl. Phys. Lett.* 1991. V. 58. P. 1341–1343.
76. Aboelfotoh M.O., Tawancy H.M.: Effect of crystal structure on the electrical resistivity of copper-germanium thin-film alloys // 1994. V. 75. P. 2441–2446.
77. Das S., Alford T.L.: Microwave assisted growth of copper germanide thin films at very low temperatures // *Appl. Phys. Lett.* 2013. V. 103. P. 94104-1–94104-5.
78. Joi A., Akolkar R., Landau U.: Pulse plating of copper germanide // *Appl. Phys. Lett.* 2013. V. 102. P. 134107-1–134107-5.
79. Peter A.P., Carbonell L., Schaeckers M., Adelman C., Meersschant J., Franquet A., Richard O., Bender H., Zsolt T., van Elshocht S.: Selective chemical vapor synthesis of Cu<sub>3</sub>Cu: process optimization and film properties // *Intermetallics.* 2013. V. 34. P. 35–42.
80. Lim Y.-R., Lee Y.-J., Kang M.-S., Leem C.-H., Jyothei I., Shim K.-H., Choi C.-J.: Electrical and microstructural characterisation of Cu-germanide formed on *p*-type Ge substrate // *ECS Transactions.* 2014. V. 64. P. 159–165.
81. Fang J.S., Cai C.J., Lee J.H., Chin T.S.: Phase formation and stability of Cu-Ge films with low electrical resistivity // *Thin Solid Films.* 2015. V. 584. P. 228–231.
82. Hsin C.-L., Tsai Y.-Y., Wang S.-M.: The discovery of plasmon resonance in germanide nanowires grown on Cu foil // *IEEE Transact. Nanotechnol.* 2015. V. 14. P. 608–611.
83. Jyothei I., Janardhanam V., Hwang J.Y., Lee W.-K., Park Y.C., Kang H.C., Lee S.-N., Choi C.-J.: Microstructural and electrical properties of Cu-germanide formed on *p*-type Ge wafer // *J. Alloys Compounds.* 2016. V. 655. P. 198–202.
84. Танаев И.В., Шпирт М.Я.: Химия германия. М.: Химия 1967.
85. Bracht H., Stolwijk N.A., Mehrer H.: Diffusion and solubility of copper, silver, and gold in germanium // *Phys. Rev. B.* 1991. V. 43. P. 14465–14477.
86. Wittmann R., Selberherr S.: A study of ion implantation into crystalline germanium // *Solid-State Electron.* 2007. V. 51. P. 982–988.



НАУЧНОЕ ИЗДАНИЕ

Степанов А. Л., Нуждин В. И.,  
Рогов А. М., Воробьев В. В.

Формирование слоев  
пористого кремния  
и германия  
с металлическими  
наночастицами

© Федеральное государственное бюджетное учреждение науки “Федеральный исследовательский центр “Казанский научный центр Российской академии наук”, 2019.

Редакторы С. М. Ахмин, Л. В. Мосина;

верстка: О. Б. Яндуганова; обработка иллюстраций: С. Г. Львов. Издательство ФИЦ КазНЦ РАН, 420029, Казань, Сибирский тракт, 10/7, лицензия № 0325 от 07.12.2000.

---

Подписано в печать 22.11.19

Бумага мелованная, печать офсетная,

формат 60x90 1/16, гарнитура “Times New Roman”, усл. печ. л. 15,

Уч.-изд. л. 8,5, Тираж 300 экз., Заказ 9426

---

Отпечатано с оригиналов заказчика в типографии

---

АО “Информационно-издательский центр” • Казань, ул. Чехова 28, телефон +7 (843) 236 94 26



ФИЦПРЕСС  
2019

ISBN 978-5-94469-044-9