

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2734458

ПОДЛОЖКА МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ГЕРМАНИЯ С ТОНКИМ ПОВЕРХНОСТНЫМ СЛОЕМ ПОРИСТОГО ГЕРМАНИЯ

Патентообладатель: *Степанов Андрей Львович (RU)*

Авторы: *Степанов Андрей Львович (RU), Rogov Алексей Михайлович (RU), Нуждин Владимир Иванович (RU), Валеев Валерий Фердинандович (RU)*

Заявка № 2019133550

Приоритет изобретения 21 октября 2019 г.

Дата государственной регистрации в
Государственном реестре изобретений
Российской Федерации 16 октября 2020 г.

Срок действия исключительного права
на изобретение истекает 21 октября 2039 г.

Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

 Г.П. Ивлиев





ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(19) **RU** (11)**2 734 458** (13) **C1**

(51) МПК
C30B 29/08 (2006.01)
C30B 31/22 (2006.01)
C23C 14/06 (2006.01)
C23C 14/58 (2006.01)
H01L 21/02 (2006.01)
H01L 21/265 (2006.01)
H01L 31/0264 (2006.01)
H01M 4/04 (2006.01)
H01M 4/139 (2010.01)
H01M 4/38 (2006.01)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

C30B 29/08 (2020.02); *C30B 31/22* (2020.02); *C23C 14/06* (2020.02); *C23C 14/5833* (2020.02); *H01L 21/02381* (2020.02); *H01L 21/02532* (2020.02); *H01L 21/26506* (2020.02); *H01L 31/0264* (2020.02); *H01M 4/0402* (2020.02); *H01M 4/139* (2020.02); *H01M 4/38* (2020.02); *H01M 2004/021* (2020.02); *C01P 2004/03* (2020.02)

(21)(22) Заявка: 2019133550, 21.10.2019

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
21.10.2019

Дата регистрации:
16.10.2020

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 21.10.2019

(45) Опубликовано: 16.10.2020 Бюл. № 29

Адрес для переписки:
420081, г. Казань, ул. Курская, 25, кв. 14,
Степанову Андрею Львовичу

(72) Автор(ы):

Степанов Андрей Львович (RU),
Рогов Алексей Михайлович (RU),
Нуждин Владимир Иванович (RU),
Валеев Валерий Фердинандович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Степанов Андрей Львович (RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: СТЕПАНОВ А.Л. и др. Создание пористых слоев германия имплантацией ионами серебра, "Письма в ЖТФ", 2018, том 44, вып. 8, с. 84-92, реферат, стр.85-88, фиг.1. BOTTGER R. et al. From holes to sponge at irradiated Ge surfaces with increasing ion energy - An effect of defect kinetics?, "Appl. Phys. A", 2013, 113, 53-55. US 20140127580 A1, 08.05.2014.

(54) ПОДЛОЖКА МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ГЕРМАНИЯ С ТОНКИМ ПОВЕРХНОСТНЫМ СЛОЕМ ПОРИСТОГО ГЕРМАНИЯ

(57) Реферат:

Изобретение относится к области материаловедения, связанного с пористыми средами, в частности тонкими поверхностными слоями пористого германия, которые находят применение при разработке анодных электродов аккумуляторных литиевых батарей, а также фотодетекторов и солнечных элементов. Подложка монокристаллического германия содержит тонкий поверхностный слой пористого германия, сформированный на пластине из монокристаллического германия и включающий

ионно-имплантированную примесь переходного металла, в качестве которого используют кобальт, хром или железо. Технический результат состоит в том, что подложка монокристаллического германия с тонким поверхностным слоем пористого германия может быть создана заданной морфологии, что определяется выбором имплантированного иона переходного металла: кобальта, хрома или железа. 5 ил., 3 пр.



(51) Int. Cl.
C30B 29/08 (2006.01)
C30B 31/22 (2006.01)
C23C 14/06 (2006.01)
C23C 14/58 (2006.01)
H01L 21/02 (2006.01)
H01L 21/265 (2006.01)
H01L 31/0264 (2006.01)
H01M 4/04 (2006.01)
H01M 4/139 (2010.01)
H01M 4/38 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(52) CPC

C30B 29/08 (2020.02); *C30B 31/22* (2020.02); *C23C 14/06* (2020.02); *C23C 14/5833* (2020.02); *H01L 21/02381* (2020.02); *H01L 21/02532* (2020.02); *H01L 21/26506* (2020.02); *H01L 31/0264* (2020.02); *H01M 4/0402* (2020.02); *H01M 4/139* (2020.02); *H01M 4/38* (2020.02); *H01M 2004/021* (2020.02); *C01P 2004/03* (2020.02)

(21)(22) Application: **2019133550, 21.10.2019**(24) Effective date for property rights:
21.10.2019Registration date:
16.10.2020

Priority:

(22) Date of filing: **21.10.2019**(45) Date of publication: **16.10.2020 Bull. № 29**

Mail address:

**420081, g. Kazan, ul. Kurskaya, 25, kv. 14,
Stepanovu Andreyu Lvovichu**

(72) Inventor(s):

**Stepanov Andrej Lvovich (RU),
Rogov Aleksej Mikhajlovich (RU),
Nuzhdin Vladimir Ivanovich (RU),
Valeev Valerij Ferdinandovich (RU)**

(73) Proprietor(s):

Stepanov Andrej Lvovich (RU)**(54) MONOCRYSTALLINE GERMANIUM SUBSTRATE WITH THIN SURFACE LAYER OF POROUS GERMANIUM**

(57) Abstract:

FIELD: materials science.

SUBSTANCE: invention relates to material science associated with porous media, particularly thin surface layers of porous germanium, which are used in the development of anode electrodes of storage lithium batteries, as well as photodetectors and solar cells. Monocrystalline germanium substrate has a thin surface layer of porous germanium formed on a plate of monocrystalline germanium and including an ion-

implanted admixture of a transition metal, such as cobalt, chromium or iron.

EFFECT: technical result is that a monocrystalline germanium substrate with a thin surface layer of porous germanium can be created with a given morphology, which is determined by selecting an implanted transition metal ion: cobalt, chromium or iron.

1 cl, 5 dwg, 3 ex

Изобретение относится к области материаловедения, связанного с пористыми средами, в частности, тонкими поверхностными слоями пористого германия. Слои пористого германия находят применение при разработке анодных электродов аккумуляторных литиевых батарей [1], а также фотодетекторов и солнечных элементов [2]. Полупроводник германий характеризуется достаточно высокой подвижностью электронов и дырок, а поскольку ширина запрещенной зоны в германий составляет ~0.67 эВ вблизи комнатной температуры (300 К), то германий способен поглощать фотоны с длиной волны до 1800 нм, что востребовано для высокоэффективных солнечных элементов и термофотовольтаических ячеек [3].

Известна подложка, состоящая из монокристаллического германия с тонким поверхностным слоем пористого германия, сформированного химическим методом анодирования монокристаллического германия в растворе электролита на основе HF [4].

Недостатком первого аналога является то, что тонкий поверхностный слой пористого германия на подложке из монокристаллического германия изготавливается в химическом растворе, а, следовательно, пористая поверхность германия неизбежно загрязняется остаточными продуктами химической реакции. Кроме того, как отмечают сами авторы работы [4], при проведении химической реакции очень сложно осуществить приемлемый контроль над воспроизводимой толщиной сформированных тонких поверхностных слоев пористого германия.

Известна подложка, состоящая из монокристаллического германия с тонким поверхностным слоем пористого германия, сформированным методом термического отжига слоя диоксида германия, находящегося на поверхности монокристаллического германия, в атмосфере водорода [5].

Недостатком второго аналога является то, что тонкий поверхностный слой пористого германия на подложке из монокристаллического германия содержит в своей структуре фазу диоксида германия, которая может затруднять изготовления электронных устройств.

Известна подложка, состоящая из монокристаллического германия с поверхностным слоем пористого германия толщиной от 150 до 250 нм, сформированном методом высокоэнергетической имплантации монокристаллического германия ионами Ge^+ при энергиях от $E=100-300$ кэВ и дозах $D=2.0 \cdot 10^{15}-1.0 \cdot 10^{17}$ ион/см² (Патент US 2014/0127580).

Данная подложка из монокристаллического германия с поверхностным слоем пористого германия, является наиболее близкой к заявляемому техническому решению и поэтому выбрана в качестве прототипа.

Недостатком прототипа является:

- сформированный при данных условиях ионной имплантации поверхностный слой пористого германия на монокристаллическом германии является достаточно толстым 150 до 250 нм, что не позволяет создавать тонкослойные миниатюрные электронные устройства на основе пористого германия;

- в качестве иона для имплантации используется только один тип иона - ион Ge^+ , что не позволяет формировать слои пористого германия различной морфологии и топографии.

Решаемая техническая задача в заявляемом техническом решении - заключается в выполнении подложки из монокристаллического германия с тонким поверхностным слоем пористого германия с заданной морфологией.

Поставленная задача в предлагаемом техническом решении исполнения подложки

монокристаллического германия с тонким поверхностным слоем пористого германия, достигается тем, что тонкий поверхностный слой пористого германия с заданной морфологией, сформирован на пластине из монокристаллического германия, и содержит ионно-имплантированную примесь переходного металла, и в качестве последнего

5 используют кобальт, хром или железо.

На фиг. 1. показан в изометрии чертеж фрагмента изделия - подложки монокристаллического германия 1, с тонким поверхностным слоем пористого германия 2.

На фиг. 2. показано изображение, полученное на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ), подложки монокристаллического германия с тонким поверхностным слоем пористого германия, сформированного низкоэнергетической имплантацией пластины монокристаллического германия ионами металла Co^+ .

10

На фиг. 3 показано СЭМ-изображение бокового скола подложки монокристаллического германия с тонким поверхностным слоем пористого германия, сформированного низкоэнергетической имплантацией пластины монокристаллического германия ионами Co^+ , наблюдаемое при падении зондирующего электронного пучка на образец под углом 40° .

15

На фиг. 4. показано изображение, полученное на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ), подложки монокристаллического германия с тонким поверхностным слоем пористого германия, сформированного низкоэнергетической имплантацией пластины монокристаллического германия ионами Fe^+ .

20

На фиг. 5. показано изображение, полученное на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ), подложки монокристаллического германия с тонким поверхностным слоем пористого германия, сформированного низкоэнергетической имплантацией пластины монокристаллического германия ионами Cr^+ .

25

Рассмотрим осуществление предлагаемого технического решения.

Рассмотрим подложку монокристаллического германия с тонким поверхностным слоем пористого германия на конкретных примерах. Условие изготовления данной подложки, заключается в формировании тонкого поверхностного слоя пористого германия заданной морфологии имплантацией пластины монокристаллического германия низкоэнергетическими 10-90 кэВ ионами при высоких дозах 10^{15} - $5.0 \cdot 10^{17}$ ион/см².

30

На фиг. 1. показан в изометрии чертеж фрагмента изделия, содержащего: подложку 1 (выполненную из материала монокристаллического германия) с тонким поверхностным слоем пористого германия толщиной 20-90 нм заданной морфологии 2 (содержащим ионно-имплантированную примесь кобальта, хрома, или железа), сформированном на поверхности пластины монокристаллического германия 1 ионной имплантацией низкоэнергетическими 10-90 кэВ ионами при высоких дозах 10^{15} - $5.0 \cdot 10^{17}$ ион/см².

35

40

Пример 1. Подложка монокристаллического германия с тонким поверхностным слоем пористого германия заданной морфологии сформирована на пластине из монокристаллического германия и содержит ионно-имплантированную примесь Co^+ . Формирование тонкого поверхностного слоя пористого германия заданной морфологии происходит имплантацией пластины монокристаллического германия толщиной 0.5 мм марки ГДГ-45 низкоэнергетическими 40 кэВ ионами Co^+ при дозе $5.0 \cdot 10^{16}$ ион/см²

45

на ионном ускорителе ИЛУ-3 при комнатной температуре облучаемого германия.

На фиг. 2 приведено СЭМ-изображение подложки монокристаллического германия с тонким поверхностным слоем пористого германия, сформированного

5 низкоэнергетической имплантацией пластины монокристаллического германия ионами Co^+ , наблюдаемое при нормальном падении зондирующего электронного пучка на образец при измерении на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ Merlin, Carl Zeiss). На фиг. 2 из СЭМ-изображения видно, что пористая структура германия представляет собой трехмерную сетку, состоящую из тонких нитей со сферически-

10 подобными образованиями на их пересечении. Моделирование концентрационных профилей распределения имплантированного кобальта с энергией 40 кэВ в облучаемом образце с помощью компьютерного алгоритма SRIM-2013, показало, что глубина проникновения иона Co^+ в германии составляет порядка 60 нм.

15 На фиг. 3 приведено СЭМ-изображение бокового скола подложки монокристаллического германия с тонким поверхностным слоем пористого германия, сформированного низкоэнергетической имплантацией пластины монокристаллического германия ионами Co^+ , наблюдаемое при падении зондирующего электронного пучка на образец под углом 40° . Из данной микрофотографии видно, что толщина

20 поверхностного тонкого слоя пористого германия составляет величину 80 нм. Данная толщина несколько отличается от глубины проникновения ионов Co^+ в германии вследствие распухания поверхности германия при имплантации.

Пример 2. Подложка монокристаллического германия с тонким поверхностным

25 слоем пористого германия отличающаяся тем, что тонкий слой пористого германия заданной морфологии формируется на поверхности пластины из монокристаллического германия толщиной 0.5 мм марки ГДГ-45, имплантацией низкоэнергетическими 40 кэВ ионами Fe^+ при дозе $5.0 \cdot 10^{16}$ ион/см² на ионном ускорителе ИЛУ-3 при комнатной

30 температуре облучаемого германия. На фиг. 4 из СЭМ-изображения видно, что пористый германий представляет собой трехмерные мембраноподобные структуры, располагающиеся друг над другом.

Пример 3. Подложка монокристаллического германия с тонким поверхностным

35 слоем пористого германия отличающаяся тем, что тонкий слой пористого германия заданной морфологии формируется на поверхности пластины из монокристаллического германия толщиной 0.5 мм марки ГДГ-45, имплантацией низкоэнергетическими 40 кэВ ионами Cr^+ при дозе $5.0 \cdot 10^{16}$ ион/см² на ионном ускорителе ИЛУ-3 при комнатной

температуре облучаемого германия. На фиг. 5 из СЭМ-изображения видно, что пористая структура германия становится лабиринто-подобной.

40 Выбор режимов ионной имплантации, энергия ионов $E=10-90$ кэВ, D - доза облучения обеспечивающая количество вводимых атомов металла в облучаемой подложке $10^{15}-5.0 \cdot 10^{17}$ ион/см², обуславливается тем, что за границами этих режимов не достигается необходимый технический результат получения тонкого поверхностного слоя пористого германия на поверхности монокристаллического германия.

45 Энергия иона E обуславливает величину его среднего проекционного пробега, которое определяет глубину залегания имплантированного иона, а, следовательно, толщину модифицированного слоя от поверхности образца. Сверху энергия ускорения иона ограничена величиной $E=90$ кэВ, поскольку при увеличении данной энергии происходит столь глубокое проникновение имплантированных ионов металла, что

происходит образование толстого поверхностного пористого слоя на поверхности монокристаллической пластины германия. Ограничение снизу величиной $E=10$ кэВ, связано с тем, что при дальнейшем уменьшении E не удастся получить достаточно крупные элементы структуры пористого германия, что бы характеризовать их как

5

поры, а наблюдается лишь распыление его поверхностного слоя.
 Доза облучения D определяется количеством атомов металлического вещества, приводящих к массовой генерации вакансий, объединение которых вызывает формирование пористой структуры. Это условие, согласно нашим исследованиям зависимости появления пор на поверхности облучаемого германия от дозы имплантации,

10

выполняется при внедрении ионов в объем облучаемого материала в количестве порядка 10^{15} ион/см². При этом количество внедренной примеси не должно превышать разумного времени облучения, и по нашим оценкам составляет дозу не более $5.0 \cdot 10^{17}$ ион/см².
 Техническим результатом является то, что подложка монокристаллического германия

15

с тонким поверхностным слоем пористого германия может быть создана заданной морфологии, что определяется выбором имплантированного иона металла.

Список цитируемой литературы

1. Graetz J., Ahn C.C., Yazami R., Fultz B. Nanocrystalline and thin films germanium electrodes with high lithium capacity and high rate capabilities. J. Electrochemical Soc. 2004. V. 151. P. A698-A702.

20

2. Song T., Jeon Y., Samal M., Han H., Park H., Ha J., Yi D.K., Choi J.-M., Paik U. A Ge inverse opal with porous walls as an anode for lithium ion batteries. Energy Environ. Sci. 2012. V. 5. P. 9028-9033.

3. Rojas E.G., Hensen J., Carstensen J., **Föll H.**, Brendel R. Porous germanium layers by electrochemical etching for layer transfer processes of high-efficiency multi-junction solar cells. ESC Transactions. 2011. V. 33. P. 95-102.

25

4. Fkamand G., Poortmans J., Dessen K. Formation of porous Ge using HF-based electrolytes. Phys. Stat. Sol. C. 2005. V. 9. P. 3243-3247.

5. 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.

30

(57) Формула изобретения

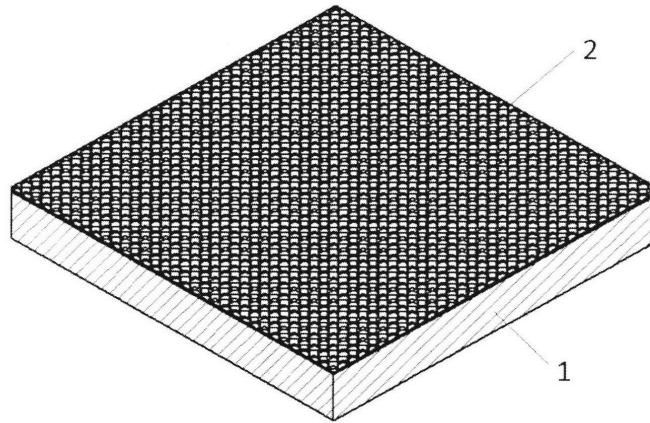
Подложка монокристаллического германия с тонким поверхностным слоем пористого германия заданной морфологии, сформированным на пластине из монокристаллического германия и содержащим ионно-имплантированную примесь переходного металла, отличающаяся тем, что в качестве последнего используют кобальт, хром или железо.

35

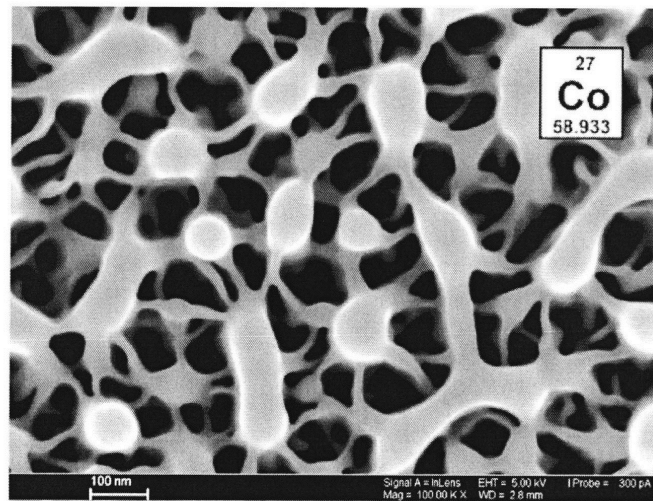
40

45

1

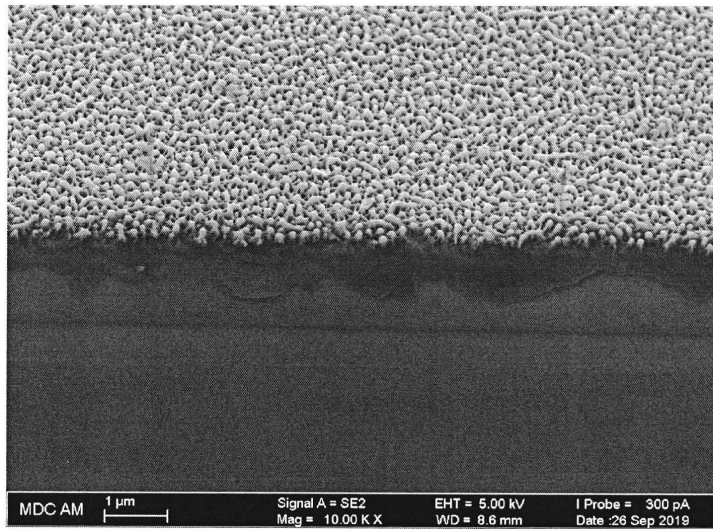


Фиг. 1

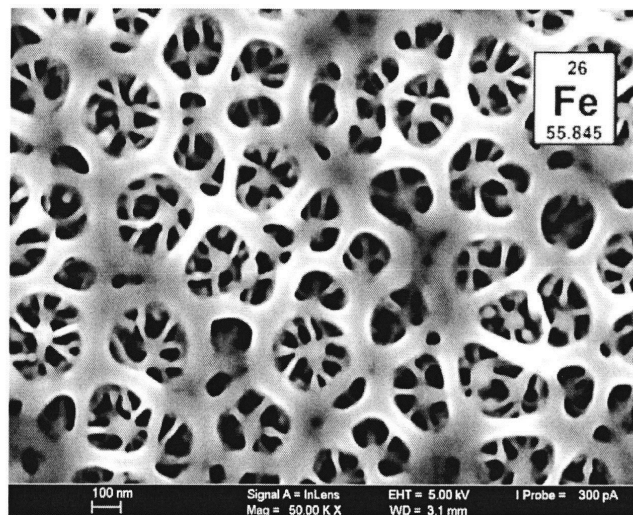


Фиг. 2

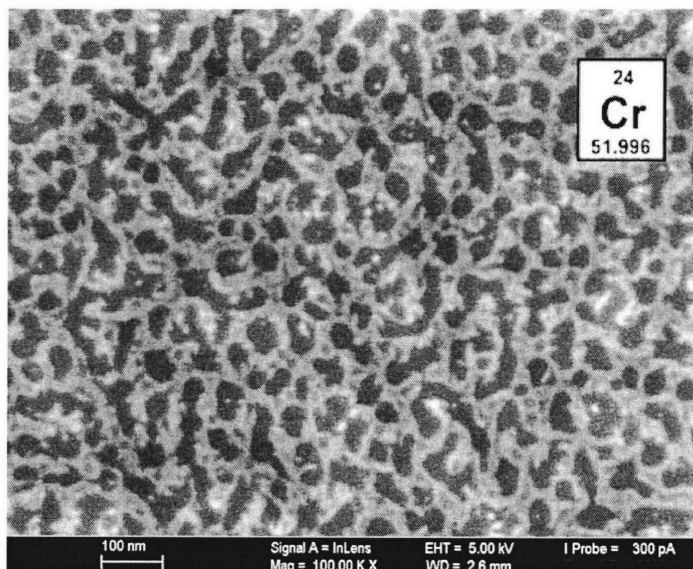
2



Фиг. 3



Фиг. 4



Фиг.5