

СОЗДАНИЕ СЛОЕВ НАНОПОРИСТОГО ГЕРМАНИЯ РАЗЛИЧНОЙ МОРФОЛОГИИ МЕТОДОМ ИОННОЙ ИМПЛАНТАЦИИ ДЛЯ АНОДОВ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Т.П. Гаврилова¹⁾, С.М. Хантимеров¹⁾, В.И. Нуждин¹⁾, В.Ф. Валеев¹⁾,
А.М. Рогов²⁾, А.Л. Степанов¹⁾

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

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

Методом высокоразрешающей сканирующей электронной микроскопии исследована морфология поверхности слоев нанопористого Ge (PGe), формируемых во время низкоэнергетической высокодозовой имплантации ионами переходных металлов в зависимости от их массы ($^{52}\text{Cr}^+$, $^{55}\text{Mn}^+$, $^{56}\text{Fe}^+$, $^{59}\text{Co}^+$, $^{59}\text{Ni}^+$ и $^{63}\text{Cu}^+$). Для этого была проведена ионная имплантация монокристаллических пластин *c*-Ge в одинаковых условиях при энергии 40 кэВ и дозе $5.0 \cdot 10^{16}$ ион/см². Для сравнительных экспериментов по изменению морфологии PGe было выполнено облучение *c*-Ge с более тяжелыми ионами $^{108}\text{Ag}^+$ и $^{122}\text{Sb}^+$ при 30 кэВ. Показано, что морфология слоев PGe с ростом массы облучаемого иона меняет свою структуру от лабиринтовой, дырочной, трехмерной сетчатой до губчатой.

Ключевые слова: нанопористый германий; ионная имплантация; морфология; литий-ионные аноды.

FORMATION OF NANOPOROUS GERMANIUM LAYERS WITH VARIOUS MORPHOLOGY BY ION IMPLANTATION FOR ANODES OF LITHIUM-ION BATTERIES

Tatiana P. Gavrilova¹⁾, Sergey M. Khantimerov¹⁾, Vladimir I. Nuzhdin¹⁾, Valery F. Valeev¹⁾,
Alexey M. Rogov²⁾, Andrey L. Stepanov¹⁾

¹⁾Zavoisky Physical-Technical Institute, FRC Kazan Scientific Center,
Russian Academy of Sciences, 10/7 Sibirsky Trakt, 420029 Kazan, Russia

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

The morphology of the surface of nanoporous Ge (PGe) layers formed during low-energy high-dose implantation with transition metal ions ($^{52}\text{Cr}^+$, $^{55}\text{Mn}^+$, $^{56}\text{Fe}^+$, $^{59}\text{Co}^+$, $^{59}\text{Ni}^+$ and $^{63}\text{Cu}^+$) depending on their mass was studied by high-resolution scanning electron microscopy. For this aim, ion implantation of monocrystal *c*-Ge plates was carried out using same conditions at an energy of 40 keV and a dose of $5.0 \cdot 10^{16}$ ion/cm². For comparative experiments on changing the morphology of PGe an irradiation of *c*-Ge with heavier $^{108}\text{Ag}^+$ and $^{122}\text{Sb}^+$ ions at 30 keV was performed. It was shown that the morphology of the PGe layers changes its structure from labyrinth, hole, three-dimensional reticular to spongy-like with increasing mass of the irradiated ion.

Keywords: nanoporous germanium; ion implantation; morphology; lithium-ion batteries.

Введение

В последние годы значительные усилия исследователей направлены на поиск новых материалов для анодов литий-ионных аккумуляторов (ЛИА). Традиционно в качестве анода ЛИА используется графит. Однако, его ограниченная энергетическая емкость (372 мАч/г) обуславливает необходимость разработки новых более эффективных

материалов. Другие элементы группы IV, такие как, например, Ge, рассматриваются как заменители графита в ЛИА из-за их теоретически гораздо более высоких характеристик. Хотя Ge и является относительно дорогостоящим материалом, тем не менее, он имеет высокие собственную электронную проводимость и коэффициент диффузии ионов Li^+ в нем. Быстрый транспорт как

электронов, так и ионов Li^+ обеспечивает высокую скорость зарядки/разрядки в ЛИА. Следует заметить, что создать эффективный литий-ионный аккумулятора с Ge анодом при низкой себестоимости до сих пор не удалось. Во время зарядки анод расширяется в 2-4 раза от своего исходного объема, а при разрядке сжимается, через несколько циклов деградирует и выходит из строя. Поэтому все большее внимание исследователей уделяется разработке технологий изготовления нанопористых электродов на основе Ge (PGe) [1].

История создания и исследования PGe начинается с работы 1971 года [2], в которой были изучены напыленные тонкие пленки Ge с локальными пустотами (порами) в их структуре. Позднее, для получения PGe использовались различные технологические подходы такие, как электрохимическая обработка монокристаллического *c*-Ge в концентрированных электролитах, плазмой-стимулируемое химическое осаждение из паровой фазы, метод искрового разряда, термический отжиг керамических пленок GeO_2 в атмосфере водорода и др.

Особый интерес представляет эффективная методика создания наноразмерных тонких слоев PGe на поверхности Ge в результате его высокодозовой имплантации различными ионами в вакууме. Первой публикацией является работа 1977 года [3], в которой методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) наблюдалось образование кратеров на поверхности Ge, имплантированного тяжелыми ионами $^{128}\text{Te}^+$ при энергии $E = 20$ кэВ и дозе $D = 1.0 \cdot 10^{13}$ ион/см² и $^{128}\text{Te}^{2+}$ при $E = 40$ кэВ и $D = 0.5 \cdot 10^{13}$ ион/см².

В 1982 году в ключевой и самой цитируемой публикации по данной тематике [4] была продемонстрирована возможность образования пористой губчатой структуры PGe на поверхности монокристаллического *c*-Ge после его

имплантации относительно легкими ионами $^{73}\text{Ge}^+$ при $E = 50-300$ кэВ и D от $2.0 \cdot 10^{15}$ до $4.0 \cdot 10^{17}$ ион/см². В данной работе также был впервые предложен механизм образования PGe, заключающийся в объединение в приповерхностной области точечных вакансионных дефектов, создаваемых каскадами столкновений ускоренных ионов с атомами подложки Ge.

Цель настоящей работы заключается в демонстрации формирования поверхности PGe различной морфологии при низкоэнергетической имплантации в зависимости от массы ионов переходных металлов.

Ранее в работе [5] нами было показано, что имплантация монокристаллических пластин *c*-Ge ионами Ag^+ при 30 кэВ приводит к образованию губчатых слоев PGe, состоящих из нанонитей Ge, покрытых наночастицами Ag. Тогда, как в случае имплантации ионами Cu^+ при 40 кэВ наблюдалось образование нейронноподобной 3D сетчатой структуры PGe, в узлах которой локализовались наночастицы Cu [6].

Материалы и методы исследования

Для получения слоя наноструктурированного материала PGe была использована подложка *c*-Ge толщиной 0.5 мм марки ГДГ-45 с ориентацией (111). Ионная имплантация проводилась при $E = 30 - 40$ кэВ, $D = 5.0 \cdot 10^{16}$ ион/см² и плотности тока в ионном пучке $J = 2$ мкА/см² на ионном ускорителе ИЛУ-3. Наблюдение морфологии структурированной поверхности имплантированного Ge проводилось на СЭМ микроскопе Merlin (Carl Zeiss).

Результаты и их обсуждение

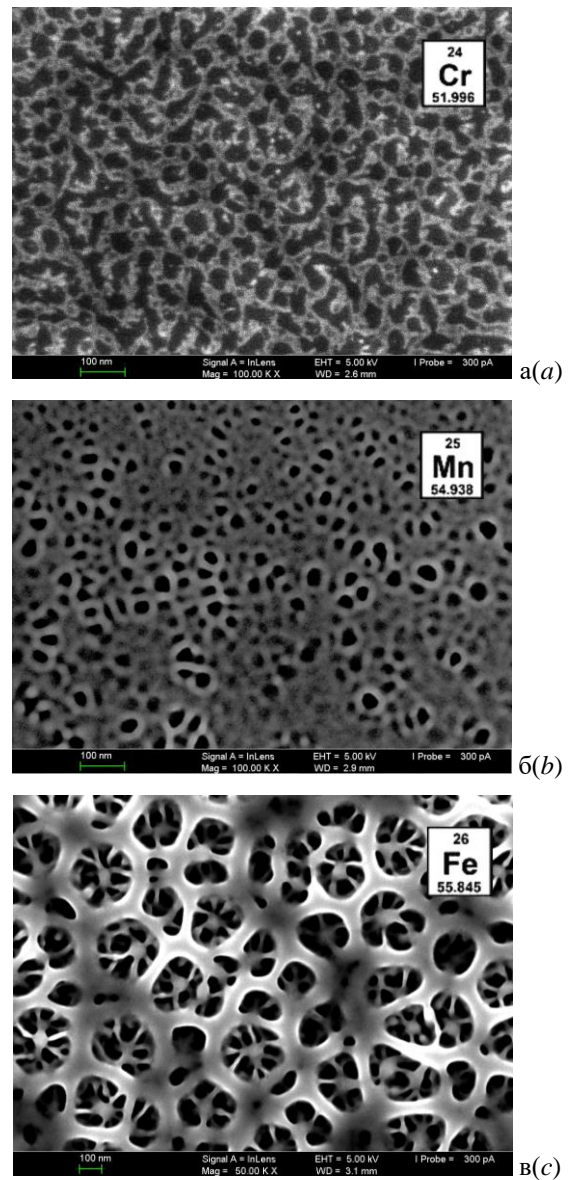
В силу особенностей ионной имплантации, в процессе облучения распределение имплантированных ионов в облучаемом материале неоднородно по глубине образца. Поэтому в настоящей работе было проведено моделирование профилей

распределения соответствующих имплантированных ионов в Ge для энергии ускорения 30 и 40 keV с помощью компьютерного алгоритма SRIM-2013 (www.srim.org). Установлено, что в начальный период облучения в приповерхностной области Ge происходит накопление атомов металла с максимумом статистического распределения концентрации по гауссовой кривой на глубинах $R_p \sim 12-24$ нм, а разброс пробега ионов от R_p составляет $\Delta R_p \sim 6-15$ нм. При этом толщина имплантированного слоя оценивается как $R_p + 2\Delta R_p$, т.е. не превышает 55 нм. Однако, как это было впервые показано ранее с Ag^+ , продолжительное облучение с образованием PGe и накоплением металла приводит к распуханию поверхностного слоя, сменяющемуся эффективным его распылением [7].

На рис. 1(a-e) показаны результаты по регистрации различных морфологических типов слоев PGe, сформированных имплантацией ионами переходных металлов различной массы $^{52}Cr^+$, $^{55}Mn^+$, $^{56}Fe^+$, $^{59}Co^+$, $^{59}Ni^+$ и $^{63}Cu^+$. По приведенным СЭМ-изображениям можно заключить об образовании на поверхности *c*-Ge слоев PGe, которые, согласно данным по дифракции отраженных электронов, являются аморфными *a*-Ge. При этом прослеживается определенная закономерность изменения морфологии PGe с ростом массы имплантируемого иона. Так, для наиболее легкого иона $^{52}Cr^+$ наблюдается образование лабиринтовых пор (рис. 1a(a)), тогда как для иона $^{55}Mn^+$ с небольшим увеличением массы пористая структура оказывается дырчатого вида (рис. 1b(b)). О таких типах структур сообщалось в различных исследованиях Ge и ранее. Однако, при повышении массы ускоренного иона до $^{56}Fe^+$ происходит образование слоя PGe мембранного типа (рис. 1в(c)). Подобные структуры PGe ранее на практике не наблюдались и не исследовались. Дальнейшее увеличение массы ионов $^{59}Co^+$, $^{59}Ni^+$ и $^{63}Cu^+$ вновь приводит к смене морфологии слоя PGe на однотипную 3D

структуру сетчатого типа (рис. 1г-е(d-f)), подробно ранее описанной в работах для случая имплантации ионов $^{63}Cu^+$ [6]. При этом, несмотря на однотипность структур, можно заключить об утоньшении нитей сетки, образующей PGe, для имплантированных ионов большей массы.

На рис. 2 приведен результат для схожих условий ионной имплантации, но заметно более тяжелых ионов $^{108}Ag^+$ и $^{122}Sb^+$. Как следует из изображений, в данном примере образуется отличающаяся от предыдущих случаев губкоподобная структура PGe. При этом если сравнивать между собой губчатые слои Ag:PGe (рис. 2a) и Sb:PGe (рис. 2б) то видно, что в



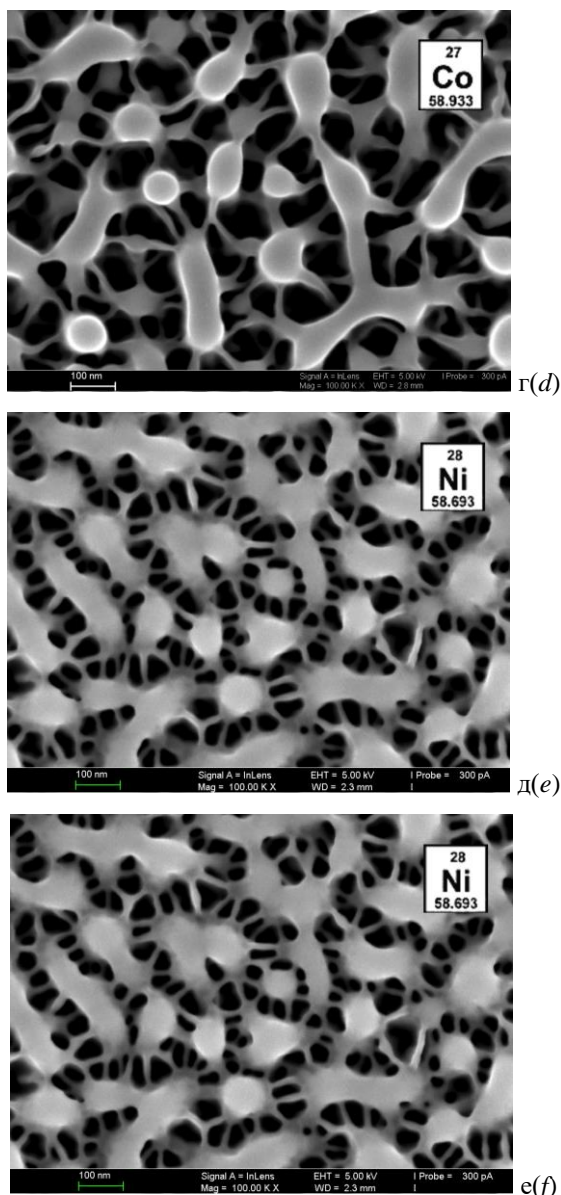


Рис. 1. Структуры PGe, сформированные имплантацией *c*-Ge ионами различных масс в порядке возрастания: (а) $^{52}\text{Cr}^+$; (б) $^{55}\text{Mn}^+$; (в) $^{56}\text{Fe}^+$; (г) $^{59}\text{Co}^+$; (д) $^{59}\text{Ni}^+$; (е) $^{63}\text{Cu}^+$

Fig. 1. PGe structures formed by implantation of *c*-Ge by ions with different masses in ascending order: (a) $^{52}\text{Cr}^+$; (b) $^{55}\text{Mn}^+$; (c) $^{56}\text{Fe}^+$; (d) $^{59}\text{Co}^+$; (e) $^{59}\text{Ni}^+$; and (f) $^{63}\text{Cu}^+$

последнем случае нанонити Ge, из которых состоят губчатые поры, оказываются существенно тоньше.

Отметим, что относительно недавно в работе [8] были проведены электронно-микроскопические исследования поверхности Ge, имплантированного ионами Co^+ при схожих параметрах ионной имплантации Ge на том же ускорителе, как и в

настоящем исследовании. Однако в работе формирование пористой развитой структуры, аналогичной приведенным на СЭМ-изображениях (рис. 1г), продемонстрировано не было. Авторы наблюдали только появление слоя сферических образований диаметром около 150 нм, связав ее формирование с подобием образования углеродных нанотрубок. Возможная причина, почему в работе [8] не была зарегистрирована структура PGe, заключается в низком разрешении используемого СЭМ микроскопа EVO50 XVP (Carl Zeiss) при слишком высоком уровне напряжения ускорения зондирующих электронов.

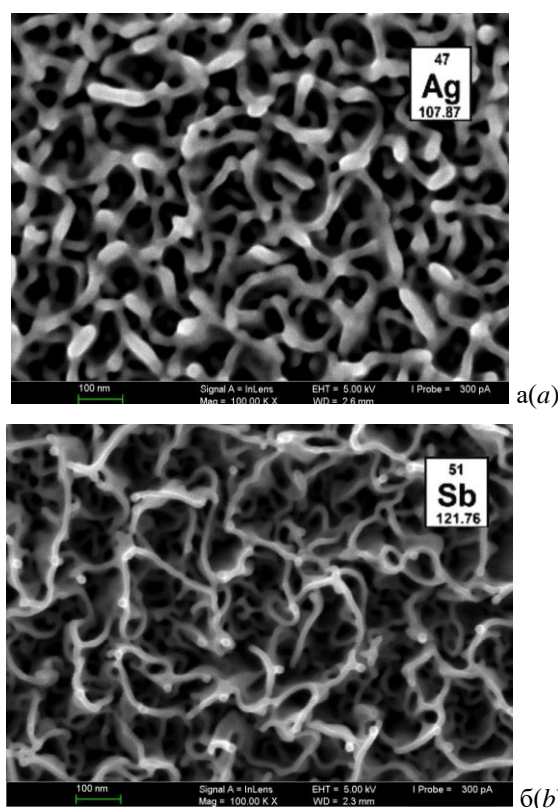


Рис. 2. Структуры PGe, сформированные имплантацией тяжелыми ионами: (а) $^{108}\text{Ag}^+$ и (б) $^{122}\text{Sb}^+$

Fig. 2. PGe structures formed by implantation with heavy ions: (a) $^{108}\text{Ag}^+$ and (b) $^{122}\text{Sb}^+$

Тогда становится очевидным, почему вместо PGe структуры, авторами [8] наблюдается лишь сглаженная профильная поверхность из сферических образований.

Заключение

Таким образом, в настоящей работе методом высокоразрешающей электронной микроскопии продемонстрирована принципиальная возможность эффективного изменения морфологии поверхности слоев PGe, используя низкоэнергетическую высокодозовую имплантацию ионами металлов различной массы. Показано, что в результате проведения имплантации могут быть сформированы PGe структуры заданной предопределенной морфологии от лабиринтовой, дырочной, трехмерной сетчатой до губчатой. Очевидно, что последующие шаги по совершенствованию таких типов композиционных материалов должны заключаться в оптимизации процессов их изготовления и, в частности, осуществлении поиска корреляционных особенностей между структурными особенностями, физическими характеристиками нанопористых структур и рабочими параметрами литий-ионных аккумуляторов на основе PGe.

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

Библиографические ссылки/ References

1. Tian H., Xin F., Wang X., He W., Han W., High capacity group-IV elements (Si, Ge, Sn) based anodes for Lithium-ion Batteries. *J. of Materiomics* 2015; 1: 153-169.
2. Donovan T.M., Heinemann K. High-resolution electron microscope observation of voids in amorphous Ge. *Phys. Rev. Lett.* 1971; 27: 1974-1976.
3. Foti G., Vitali G., Davies J.A. Molecular and atomic damage in germanium. *Radiat. Eff.* 1977; 32: 187-191.
4. Wilson I.H. The effects of self-ion bombardment (30-500 keV) on the surface topography of single-crystal germanium *J. Appl. Phys.* 1982; 53: 1698-1705.
5. Stepanov A.L., Nuzhdin V.I., Valeev V.F., Rogov A.M., Vorobev V.V. Porous germanium formed by low energy high dose Ag⁺-ion implantation. *Vacuum* 2018; 152: 200-204.
6. Rogov A.M., Nuzhdin V.I., Valeev V.F., Gumarov A.I., Tagirov L.R., Klimovich I.M., Stepanov A.L. Porous germanium with copper nanoparticles formed by ion implantation *Vacuum* 2019; 166: 84-87.
7. Rogov A.M., Gumarov A.I., Tagirov L.R., Stepanov A.L. Swelling and sputtering of porous germanium by silver ions. *Composites Comm.* 2019; 16: 57-60.
8. Bazarov V.V., Shustov V.A., Lyadov N.M., Faizrakhmanov I.A., Yanilkin I.V., Khantimerov S.M. Studying near-surface layers of germanium implanted with cobalt ions. *Tech. Phys. Lett.* 2019; 45(10): 1047-1049.