

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДОЛИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ФАЗЫ СЛОЕВ ГЕРМАНИЯ, ИМПЛАНТИРОВАННЫХ ИОНАМИ СЕРЕБРА И МЕДИ

А.В. Павликов<sup>1,2)</sup>, А.М. Шарафутдинова<sup>1)</sup>, А.М. Рогов<sup>3)</sup>, А.Л. Степанов<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
Ленинские горы 1/2, 119991, ГСП-1, Москва, Россия, [alfick2001@gmail.com](mailto:alfick2001@gmail.com)

<sup>2)</sup>НИЦ «Курчатовский институт», площадь Курчатова 1, 123182 Москва, Россия,  
[pavlikov@physics.msu.ru](mailto:pavlikov@physics.msu.ru)

<sup>3)</sup>Казанский физико-технический институт ФИЦ КазНЦ РАН,  
Сибирский тракт 10/7, 420029 Казань, Россия, [aanstep@kfti.knc.ru](mailto:aanstep@kfti.knc.ru)

Нанопористые слои Ge, сформированные имплантацией ионов  $Ag^+$  и  $Cu^+$  с энергией  $E=30$  и  $40$  кэВ и дозами от  $9.3 \cdot 10^{16}$  до  $1.5 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup>, исследовались методами сканирующей электронной микроскопии и комбинационного рассеяния света (КРС). На основании данных КРС установлено, что полученные наноструктуры являются аморфными. Возбуждение КРС гелий-неоновым и аргоновым лазерами с интенсивностью более  $300$  Вт/см<sup>2</sup> приводит к нагреву и последующей локальной кристаллизации облученных областей. Обнаружена зависимость порогов кристаллизации от условий имплантации и длины волны зондирующего лазера. Максимальный порог кристаллизации достигается при использовании гелий-неонового лазера для слоев, имплантированных  $Ag^+$ , а минимальный - при исследовании аргоновым лазером образцов с  $Cu^+$ .

**Ключевые слова:** наноструктуры германия; ионная имплантация; СЭМ; КРС спектроскопия.

## DETERMINATION OF THE CRYSTALLINE VOLUME FRACTION IN GERMANIUM LAYERS IMPLANTED WITH SILVER AND COPPER IONS

Alexander V. Pavlikov<sup>1,2)</sup>, Alfia M. Sharafutdinova<sup>1)</sup>, Alexey M. Rogov<sup>3)</sup>, Andrey L. Stepanov<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup>M.V. Lomonosov Moscow State University,

1/2 Leninskie gory, 119991 Moscow, Russia, [alfick2001@gmail.com](mailto:alfick2001@gmail.com)

<sup>2)</sup>National Research Centre «Kurchatov Institute», 1 Kurchatov Sq., 123182 Moscow, Russia  
[pavlikov@physics.msu.ru](mailto:pavlikov@physics.msu.ru)

<sup>3)</sup>Kazan Physical-Technical Institute FSC KSC RAS, 10/7 Sibirsky Trakt, 420029 Kazan, Russia  
[aanstep@kfti.knc.ru](mailto:aanstep@kfti.knc.ru)

Nanoporous layers of Ge were obtained by ion implantation of  $Ag^+$  and  $Cu^+$  with energies  $E = 30$  and  $40$  keV and doses from  $9.3 \cdot 10^{16}$  to  $1.5 \cdot 10^{17}$  ion/cm<sup>2</sup>. The obtained nanostructures were studied by scanning electron microscopy and Raman scattering. According to the results of Raman scattering, it was established that Ge nanostructures were amorphous. Irradiation of nanostructures with helium-neon and argon lasers with an intensity of more than  $300$  W/cm<sup>2</sup> leads to heating and subsequent local crystallization of the irradiated regions. The dependence of the crystallization thresholds on the conditions of implantation and the wavelength of the probe laser was found. The maximum crystallization threshold is reached when studying the layers implanted with  $Ag^+$  with a helium-neon laser, and the minimum when the samples implanted with  $Cu^+$  were treated with an argon laser.

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

### Введение

Интерес к Ge, как к полупроводниковому материалу, находящему широкое применение в различных областях, достаточно высок [1]. Было показано, что Ge наноструктуры могут найти применение в качестве фотодетекторов [2], сенсоров [3], в

термоэлектрических устройствах [4], для создания металл-ионных аккумуляторов на основе анодов из Ge наноструктур [5].

В процессе данной работы проводилось исследование слоев Ge нанонитей, полученных в результате ионной имплантации кристаллической пластины  $c$ -Ge ионами  $Ag^+$  и  $Cu^+$ . Ранее было показано, что им-

плантация ионами  $\text{Ag}^+$  таких пластин приводит к образованию пористого аморфного слоя ( $\text{Ag:PGe}$ ), губчатой структуры, состоящей из пересекающихся нанонитей [6]. В данной работе применяется спектроскопия комбинационного рассеяния света (КРС) для определения доли кристаллической и аморфной фазы в этих слоях. Зондирование поверхности имплантированного слоя  $\text{Ag:PGe}$  непрерывным лазером приводит к нагреву и локальной его кристаллизации [7]. В настоящем сообщении представлены новые данные по изменению фазового состава нанопористых слоев  $\text{Ag:PGe}$  и  $\text{Cu:PGe}$ .

### Материалы и методы исследования

В экспериментах в качестве подложек использовали полированные кристаллические пластины  $c\text{-Ge}$  с ориентацией  $\langle 100 \rangle$ , в которые имплантировались ионы  $\text{Ag}^+$  и  $\text{Cu}^+$  с энергией  $E=30$  и  $40$  кэВ, соответственно. Плотность тока в ионном пучке составила  $J=5$  мкА/см<sup>2</sup>, а дозы варьировались от  $9.3 \cdot 10^{16}$  до  $1.5 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup> (табл. 1). Имплантация проводилась на ускорителе ионов ИЛУ-3 при комнатной температуре облучаемых подложек по методике, подробно описанной в [8].

Таблица 1. Дозовые характеристики образцов и пороги кристаллизации  
Table 1. Dose of the samples and crystallization thresholds

№	Образцы	Доза $D$ , ион/см <sup>2</sup>	Порог (кВт/см <sup>2</sup> ) $\lambda=488$ нм	Порог (кВт/см <sup>2</sup> ) $\lambda=633$ нм
1	Ag: PGe	$9.8 \cdot 10^{16}$	1.0	1.5
2		$1.2 \cdot 10^{17}$	1.0	1.5
3		$1.5 \cdot 10^{17}$	1.0	1.5
4	Cu: PGe	$9.3 \cdot 10^{16}$	0.3	1.0
5		$1.2 \cdot 10^{17}$	0.3	1.0
6		$1.5 \cdot 10^{17}$	1.0	1.0

Для исследования морфологии сформированных слоев были получены микрофотографии на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Merlin.

Исследования методом КРС проводились на микрорамановском спектрометре Horiba LabRAM HR-800. В качестве возбуждающего излучения использовались гелий-неоновый ( $\text{He-Ne}$ ) ( $\lambda=632.8$  нм) и аргоновый ( $\text{Ar}^+$ ) ( $\lambda=488.0$  нм) лазеры с максимальной мощностью до 6 мВт при минимальном радиусе пятна 3 мкм. Дифракционная решетка монохроматора (1800 ш/мм) обеспечивала спектральное разрешение  $1 \text{ см}^{-1}$  в красной и  $2 \text{ см}^{-1}$  в зеленой областях спектра. В процессе измерений интенсивность лазерного излучения ( $I_{\text{laser}}$ ) изменялась от 0.3 до 3 кВт/см<sup>2</sup>.

### Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены снимки СЭМ-изображения слоев Ge, имплантированных ионами  $\text{Ag}^+$  и  $\text{Cu}^+$ .

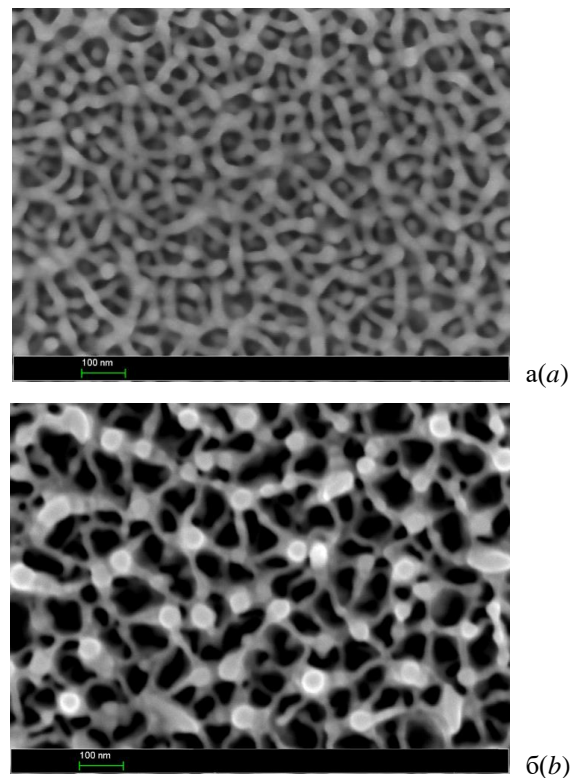


Рис. 1. СЭМ изображения пористых слоев: а –  $\text{Ag:PGe}$ ; б –  $\text{Cu:PGe}$   
Fig. 1. SEM images of implanted layers: a –  $\text{Ag:PGe}$ ; b –  $\text{Cu:PGe}$

Результаты исследований, проведенные методом КРС, подтвердили полученные ранее результаты для слоев  $\text{Ag:PGe}$  [7] в том, что нитевидные Ge наноструктуры, созданные ионной имплантацией, являются

ся аморфными (*a*-Ge). Данное заключение следует из наличия в КРС спектрах образцов полосы с максимумом при  $280\text{ см}^{-1}$ , характерной для *a*-Ge [7]. Полоса была зарегистрирована при минимальной интенсивности возбуждающего лазерного излучения  $0.3\text{ кВт/см}^2$ .

При повышении  $I_{laser}$  до  $1.5\text{ кВт/см}^2$  в КРС в спектрах появляется пик в районе  $295\text{ см}^{-1}$ , типичный для нанокристаллов Ge (*nc*-Ge). Наличие пика свидетельствует о сильном локальном нагреве и вызванной этим частичной кристаллизации слоя Ag:PGe под действием зондирующего лазерного излучения. После достижения максимальной  $I_{laser}$  были повторно выполнены измерения спектров при уменьшении  $I_{laser}$ . Данные КРС измерения показали необратимость структурных изменений в пористом слое Ag:PGe нанонитей, т.е. сохранение его кристалличности.

Исследование образцов Cu:PGe методом КРС также показало, что при минимальной величине  $I_{laser}=0.3\text{ кВт/см}^2$  структура образца аморфная (рис. 2). Повышение  $I_{laser}=1.0\text{ кВт/см}^2$  так же, как и в случае Ag:PGe, приводило к частичной кристаллизации слоев Cu:PGe. В этом заключается качественное подобие экспериментальных результатов для всех образцов Ag:PGe и Cu:PGe.

Для количественного определения доли кристаллической и аморфной фазы в настоящей работе было проведено разложение формы спектральной КРС линии на вклады от этих двух фаз. Оценки доли кристаллической фазы позволили количественно определить пороговые значения  $I_{laser}$ , приводящие к локальной кристаллизации образцов 1-6 (табл. 1).

Анализ порогов локальной кристаллизации показал, что при возбуждении КРС He-Ne ( $\lambda=633\text{ нм}$ ) лазером это значение выше для образцов Ag:PGe, чем для образцов Cu:PGe (рис. 3а). При возбуждении аргоновым лазером ( $\lambda=488\text{ нм}$ ) пороги были выше для Ag:PGe, чем для Cu:PGe в образцах с малыми дозами, и совпали для

образцов с максимальной дозой  $1.5 \cdot 10^{17}$  ион/ $\text{см}^2$  (рис. 3б).

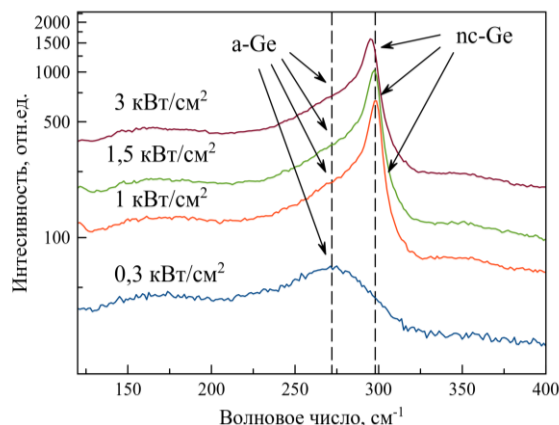
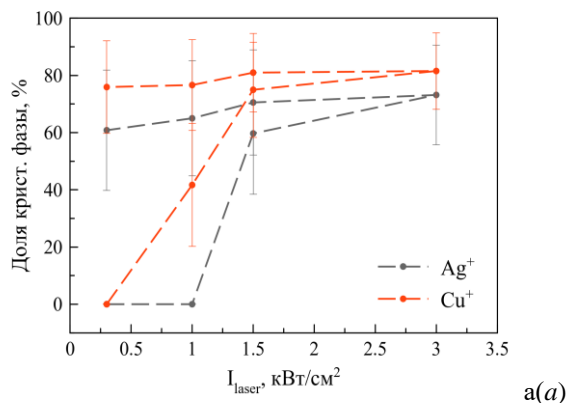
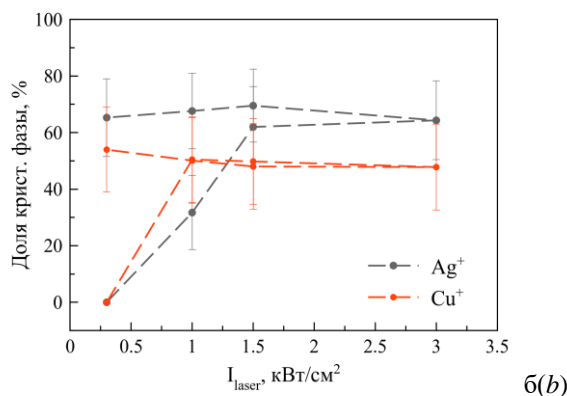


Рис. 2. Спектры КРС образца Cu:PGe №6 при возбуждении аргоновым лазером ( $\lambda=488\text{ нм}$ )  
Fig. 2. Raman spectra of sample No. 6 under an argon laser excitation ( $\lambda=488\text{ нм}$ )



а(а)



б(б)

Рис. 3. Изменение доли кристаллической фазы в образцах Ag:PGe и Cu:PGe № 3 и 6, при возбуждении лазером с длиной волны: а –  $\lambda=633\text{ нм}$ , б –  $\lambda=488\text{ нм}$   
Fig. 3. Crystalline volume fraction change in samples Ag:PGe and Cu:PGe No. 3 and 6 under laser excitation with a wavelength of: а –  $\lambda=633\text{ нм}$ , б –  $\lambda=488\text{ нм}$

## Заключение

Таким образом, в данной работе было проведено исследование Ge, имплантированного ионами металла. Анализ образцов на сканирующем электронном микроскопе показал, что слои представляют нитевидные наноструктуры Ge. Согласно данным КРС, полученным при интенсивности возбуждения менее  $0.3 \text{ кВт/см}^2$ , имплантированные слои являются аморфными. Зондирование лазером при большей интенсивности приводит к нагреву и далее к локальной кристаллизации. Кристаллизация происходит при достижении определенного порогового значения  $I_{laser}$ , которое, как показали данные исследования, зависит от условий имплантации и длины волны зондирующего лазера. Максимальный порог кристаллизации достигается при исследовании He-Ne лазером слоев Ag:PGe, а минимальный при исследовании аргоновым лазером слоев Cu:PGe.

## Библиографические ссылки/ References

1. Germanium-Based Technologies: From Materials to Devices. *Materials Today* 2007 Nov; 10(11): 53.
2. Sett S., Ghatak A., Sharma D., Kumar G.V.P. & Raychaudhuri A.K. Broad Band Single Germanium Nanowire Photodetectors with Surface Oxide-Controlled High Optical Gain. *The Journal of Physical Chemistry C* 2018; 122: 8564-8572.
3. Seravalli L., Ferrari C. & Bosi M. Germanium Nanowires as Sensing Devices: Modelization of Electrical Properties. *Nanomaterials* 2021; (11): 507.
4. Kim J. et al. Thermoelectricity in semiconductor nanowires. *Physica Status Solidi (RRL) - Rapid Research Letters* 2013; (7): 767-780.
5. Wang L. et al. Promises and challenges of alloy-type and conversion-type anode materials for sodium-ion batteries. *Materials Today Energy* 2019; (11): 46-60.
6. 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  $\text{Ag}^+$ -ion implantation. *Vacuum* 2018; 152: 200-204.
7. Pavlikov A.V., Rogov A.M., Sharafutdinova A.M., Stepanov A.L. Raman study of germanium nanowires formed by low energy  $\text{Ag}^+$  ion implantation. *Vacuum* 2021; 184: 109881.
8. Rogov A., Gumarov A., Tagirov L., Stepanov A., Swelling and sputtering of porous germanium by silver ions. *Composites Communications* 2019; (16): 57- 60.