

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2737692

СПОСОБ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ПОДЛОЖКИ 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 № 2019133549

Приоритет изобретения 21 октября 2019 г.

Дата государственной регистрации в

Государственном реестре изобретений

Российской Федерации 02 декабря 2020 г.

Срок действия исключительного права

на изобретение истекает 21 октября 2039 г.

Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

Г.П. Ивлиев





(51) МПК
C30B 31/22 (2006.01)
C30B 29/08 (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 31/22 (2020.02); *C30B 29/08* (2020.02); *C23C 14/06* (2020.02); *C23C 14/5833* (2020.02); *H01L 21/02381* (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: 2019133549, 21.10.2019

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
21.10.2019Дата регистрации:
02.12.2020

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 21.10.2019

(45) Опубликовано: 02.12.2020 Бюл. № 34

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, 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) СПОСОБ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ПОДЛОЖКИ 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 фото детекторов и солнечных элементов. Способ изготовления подложки монокристаллического германия с тонким поверхностным слоем пористого германия заключается в том, что тонкий слой пористого германия заданной

морфологии формируют на поверхности подложки из монокристаллического германия имплантацией низкоэнергетическими 10-90 кэВ ионами кобальта, хрома или железа при высоких дозах 10^{15} - $5.0 \cdot 10^{17}$ ион/см². Изобретение позволяет изготавливать подложки монокристаллического германия с тонким поверхностным слоем пористого германия заданной морфологии, которая определяется типом имплантируемого иона кобальта, хрома или железа. 5 ил., 3 пр.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
C30B 31/22 (2006.01)
C30B 29/08 (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 31/22 (2020.02); *C30B 29/08* (2020.02); *C23C 14/06* (2020.02); *C23C 14/5833* (2020.02); *H01L 21/02381* (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: **2019133549, 21.10.2019**(24) Effective date for property rights:
21.10.2019Registration date:
02.12.2020

Priority:

(22) Date of filing: **21.10.2019**(45) Date of publication: **02.12.2020 Bull. № 34**

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) METHOD OF PRODUCING MONOCRYSTALLINE GERMANIUM SUBSTRATE WITH A 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 find application in development of anode electrodes of accumulator lithium batteries, as well as photo detectors and solar cells. Method of producing a monocrystalline germanium substrate with a thin surface layer of porous germanium is that thin layer of porous germanium of given morphology is formed on surface of substrate from

monocrystalline germanium by implantation with low-energy 10–90 keV ions of cobalt, chromium or iron at high doses 10^{15} – $5.0 \cdot 10^{17}$ ion/cm².

EFFECT: invention enables to produce monocrystalline germanium substrates with a thin surface layer of porous germanium of given morphology, which is determined by the type of the implanted cobalt, chromium or iron ion.

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 Ge характеризуется достаточно высокой подвижностью электронов и дырок, а поскольку ширина запрещенной зоны в Ge составляет ~ 0.67 эВ вблизи комнатной температуры (300 К), то Ge способен поглощать фотоны с длиной волны до 1800 нм, что востребовано для высокоэффективных солнечных элементов и термофотовольтаических ячеек [3].

Известен способ изготовления подложки, выбранный в качестве первого аналога, состоящей из монокристаллического германия с тонким поверхностным слоем пористого германия, сформированном химическим методом анодирования монокристаллического германия в растворе электролита на основе HF [4].

Недостатком первого аналога является то, что подложка монокристаллического германия с тонким поверхностным слоем пористого германия изготавливается в химическом растворе, а, следовательно, пористая поверхность 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.

Известен способ изготовления подложки, выбранный в качестве второго аналога, состоящей из монокристаллического германия с тонким поверхностным слоем пористого германия, сформированном методом термического отжига слоя диоксида германия, находящегося на поверхности монокристаллического германия, в атмосфере водорода [5].

Недостатком второго аналога является то, что при данном способе изготовления подложки монокристаллического германия с тонким поверхностным слоем пористого германия в данной структуре в больших количествах присутствует фаза диоксида германия.

Известен способ изготовления подложки монокристаллического германия с поверхностным слоем пористого германия толщиной от 150 до 250 нм, формируемым 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).

Данный способ изготовления подложки монокристаллического германия с поверхностным слоем пористого германия, является наиболее близким к заявляемому техническому решению и поэтому выбран в качестве прототипа.

Недостатком прототипа является: - формируемый 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 способе изготовления подложки монокристаллического германия с тонким поверхностным слоем пористого германия с заданной морфологией.

Поставленная задача в предлагаемом техническом решении способа изготовления

подложки монокристаллического германия с тонким поверхностным слоем пористого германия, достигается тем, что тонкий слой пористого германия заданной морфологии формируется на поверхности подложки из монокристаллического германия имплантацией низкоэнергетическими 10-90 кэВ ионами кобальта, хрома или железа

5 при высоких дозах 10^{15} - 10^{17} ион/см².

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

10 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 Co^+ .

15 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°.

20 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 железа.

25 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 металла хрома.

30 Рассмотрим осуществление предлагаемого технического решения. Рассмотрим способ изготовления подложки 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 кобальта, хрома или железа при

35 высоких дозах 10^{15} - $5.0 \cdot 10^{17}$ ион/см².

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

40 Пример 1. Подложка монокристаллического германия с тонким поверхностным 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 Co^+ при дозе $5.0 \cdot 10^{16}$ ион/см² на ионном ускорителе ИЛУ-3 при комнатной

45 температуре облучаемого германия.

На фиг. 2 приведено СЭМ-изображение подложки монокристаллического германия с тонким поверхностным слоем пористого германия, сформированного 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. 1 из СЭМ-изображения видно, что пористая структура германия представляет собой трехмерную сетку, состоящую из тонких нитей со сферически-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 кобальта в германии составляет порядка 60 нм.

На фиг. 3 приведено СЭМ-изображение бокового скола подложки монокристаллического германия с тонким поверхностным слоем пористого германия, сформированного низкоэнергетической имплантацией пластины монокристаллического германия ионами кобальта, наблюдаемое при падении зондирующего электронного пучка на образец под углом 40°. Из данной микрофотографии видно, что толщина поверхностного тонкого слоя пористого германия составляет величину 80 нм. Данная толщина несколько отличается от глубины проникновения ионов кобальта в германии вследствие распухания поверхности германия при имплантации.

Пример 2. Подложка монокристаллического германия с тонким поверхностным 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 железа при дозе $5.0 \cdot 10^{16}$ ион/см² на ионном ускорителе ИЛУ-3 при комнатной 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 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 хрома 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.

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.

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 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, 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.

По сравнению с прототипом предлагаемый способ позволяет изготавливать подложки монокристаллического германия с тонким поверхностным слоем пористого германия заданной морфологии, которая определяется типом имплантируемого иона кобальта, хрома или железа.

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.

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.

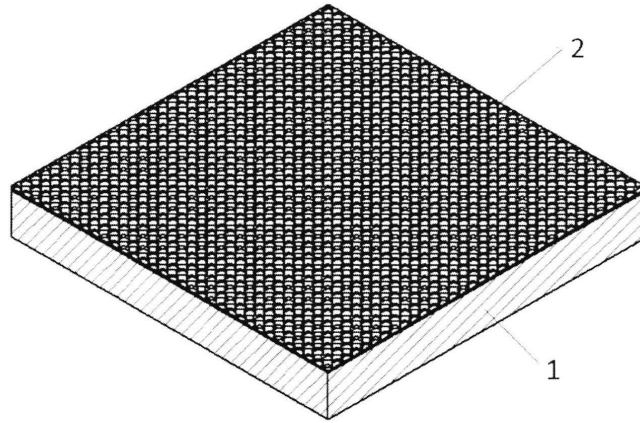
4. Fkamand G., Poortmans J., Dessen K. Formation of porous Ge using HF-based electrolytes. Phys. Stat. Sol. C. 2005. V. 9. P. 3243-3247.

5. Jing C, Zhang G, 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.

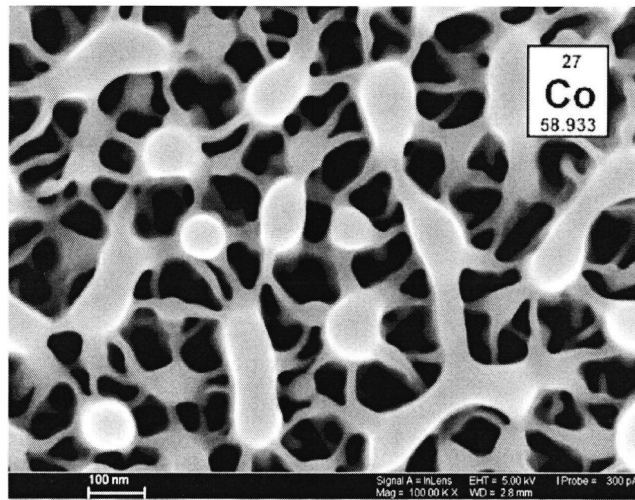
(57) Формула изобретения

Способ изготовления подложки монокристаллического германия с тонким поверхностным слоем пористого германия, отличающийся тем, что тонкий слой пористого германия заданной морфологии формируется на поверхности подложки из монокристаллического германия имплантацией низкоэнергетическими 10-90 кэВ ионами кобальта, хрома или железа при высоких дозах 10^{15} - $5.0 \cdot 10^{17}$ ион/см².

1

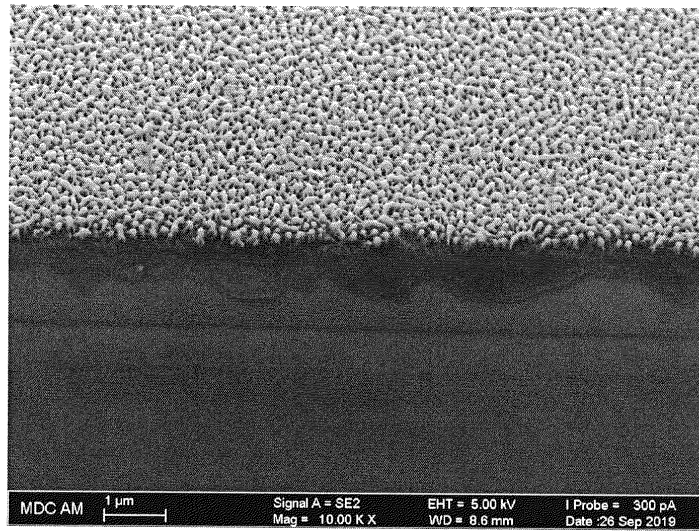


Фиг. 1

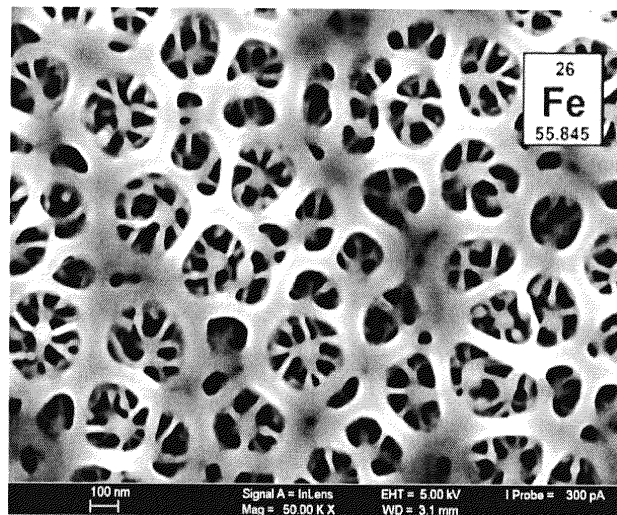


Фиг. 2

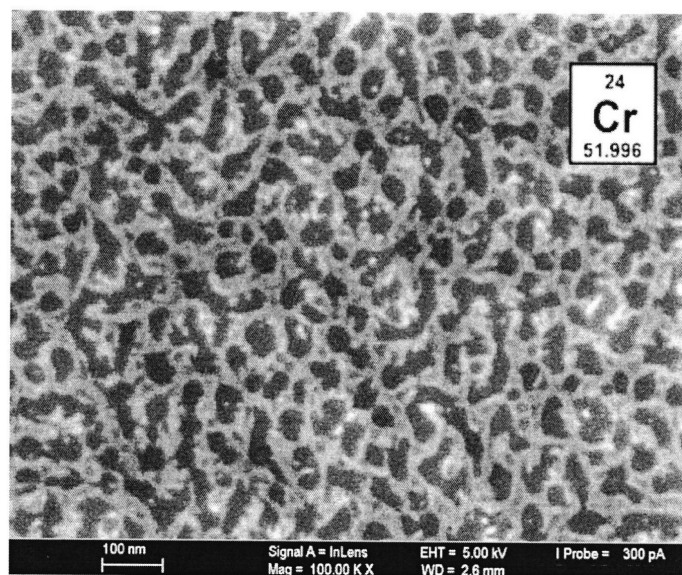
2



Фиг. 3



Фиг. 4



Фиг. 5