

НАНОМАТЕРИАЛЫ И НАНОТЕХНОЛОГИИ

NANOMATERIALS AND NANOTECHNOLOGY

УДК 621.315.592

ISSN 1609-3577. DOI: 10.17073/1609-3577-2014-4-278-283

СИНТЕЗ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ С НАНОЧАСТИЦАМИ СЕРЕБРА МЕТОДОМ НИЗКОЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ ИОННОЙ ИМПЛАНТАЦИИ

© 2014 г. Р. И. Баталов¹, В. Ф. Валеев¹, В. И. Нуждин¹, В. В. Воробьев²,
Ю. Н. Осин², Д. В. Лебедев¹, А. А. Бухараев¹, А. Л. Степанов^{1,2}

¹Казанский физико–технический институт им. Е. К. Завойского КазНЦ РАН,
ул. Сибирский тракт, д. 10/7, Казань, 420029, Россия

²Казанский (Приволжский) федеральный университет,
ул. Кремлевская, д. 18, Казань, 420008, Россия

Предложена новая методика синтеза слоев пористого кремния с наночастицами серебра, основанная на методе низкоэнергетической высокодозовой имплантации кремния ионами металла. Для демонстрации методики проведена имплантация полированной пластины монокристаллического кремния однозарядными ионами Ag⁺ при комнатной температуре с энергией 30 кэВ при дозе облучения $1,5 \cdot 10^{17}$ ион/см² и плотности тока в ионном пучке 8 мкА/см². Методами высокоразрешающей сканирующей электронной и атомно–силовой микроскопии, а также рентгеноспектрального микрозондового анализа и спектроскопии комбинационного рассеяния света показано, что в результате проведенной ионной имплантации на поверхности облучаемого кремния формируется тонкий аморфный слой пористого кремния со средним диаметром пор порядка 150–180 нм, глубиной пор ~100 нм и толщиной стенок между отверстиями 30–60 нм. В структуре пористого кремния расположены наночастицы серебра диаметром 5–15 нм. Кроме того, установлено, что в процессе проведения имплантации происходит ранее не наблюдаемое на практике распыление поверхности кремния ионами серебра. Сделано заключение о том, что предлагаемый физический метод получения пористого кремния, в отличие от химических подходов, обладает тем преимуществом, что может быть достаточно легко интегрирован в промышленный современный процесс технологии изготовления и совершенствования электронных микросхем, основанный на промышленной ионной имплантации.

Ключевые слова: пористый кремний, наночастицы серебра, ионная имплантация, аморфизация, распыление поверхности.

Введение

Пористый кремний (PSi) является перспективным материалом микро-, нано- и оптоэлектроники, а также он важен для технологических приложений в сенсорике, биосенсорике и солнечных батареях [1]. Впервые о PSi стало известно в 1956 г. как о побочном продукте химического травления отверстий в пластинах кристаллического Si. Открытие фотолюминесценции PSi в видимом диапазоне при комнатной температуре, объясняемой квантовым размерным эффектом для носителей заряда, резко стимулировало интерес к PSi во всем мире. Поэтому поиск новых способов получения PSi, а также совершенствование имеющихся технологий синтеза таких структур представляется актуальной задачей сегодняшнего дня.

Основной способ получения PSi, используемый на практике, заключается в анодной электрохимической обработке монокристаллического кремния в растворах на основе плавиковой кислоты [1]. В то же время достаточно давно используют технологию получения наноразмерных пор, пустот и слоев пористого материала в твердых телах в результате его высокодозовой ионной имплантации [2]. Особенно интенсивно эффекты появления нанопор изучены для металлов, применяемых в качестве материалов первой стенки термоядерных реакторов. В полупроводниковых материалах, в частности кремнии, эффекты формирования пор при ионной имплантации исследованы существенно меньше.

В основном PSi на поверхности монокристаллического кремния ранее удавалось сформировать

Баталов Рафаэль Ильясевич¹ — кандидат физ.–мат. наук, старший научный сотрудник, e-mail: batalov@kfti.knc.ru; **Валеев Валерий Фердинандович**¹ — научный сотрудник; **Нуждин Владимир Иванович**¹ — старший научный сотрудник; **Воробьев Вячеслав Валерьевич**² — аспирант; **Осин Юрий Николаевич**² — директор МДЦ АМ; **Лебедев Денис Владимирович**¹ — кандидат физ.–мат. наук, научный сотрудник; **Бухараев Анастас Ахметович**¹ — доктор физ.–мат. наук, заведующий лабораторией; **Степанов Андрей Львович**^{1,2} — доктор физ.–мат. наук, ведущий научный сотрудник.

в результате высокодозовой имплантации ионами инертных газов. Растворимость инертных газов в твердых телах очень мала и не превышает уровня 10^{16} ион/см³. Поэтому, начиная с некоторых пороговых доз имплантации, в облученном полупроводнике возможно образование наноразмерных пор вследствие заполнения локального объема материала молекулами из ионов имплантируемого газа. Стимулирование образования пор на практике обеспечивается постимплантационным термическим или лазерным отжигом [2]. Иными словами, образование газовых пузырьков из внедренных ионов в объеме материала ведет к формированию нанопор, локализованных в глубине и на поверхности материала. Такой способ создания пор в приповерхностной области был продемонстрирован имплантацией ионами Kr^+ , He^+ и H^+ [2—4]. Идентификацию структур PSi на поверхности кремния проводили или на электронном, или на атомно-силовом микроскопе. Ниже предложен новый технологический подход получения PSi на поверхности кремния с использованием имплантации ионами металла.

В настоящее время активно развивается новое направление в области наноплазмоники и нанофотоники, заключающееся в том, что для повышения эффективности проявления таких оптических свойств PSi, как, например, фотолюминесценция, отражательная способность, комбинационное рассеяние света (КРС) и др., в структуру или на поверхность PSi различными способами наносят наночастицы благородных металлов [5—7]. Коллективное возбуждение электронов проводимости в металлических наночастицах (поверхностный плазмонный резонанс) под действием электромагнитной волны света и, тем самым, вызванное резонансное усиление локального поля стимулируют проявление и усиление оптических эффектов композиционной среды [8].

С целью формирования слоев PSi одновременно с синтезом в них наночастиц серебра ниже рассмотрена возможность использования низкоэнергетической высокодозовой имплантации ионами Ag^+ монокристаллического Si аналогично тому, как ранее успешно был осуществлен синтез наночастиц различных металлов в диэлектрических матрицах (неорганическом стекле, сапфире или полимере) при их облучении ионами металлов [9, 10].

Образцы и методы исследования

Для получения структурированного композиционного PSi-материала использовали подложку монокристаллического Si *p*-типа проводимости с кристаллографической ориентацией (100). Имплантацию проводили ионами Ag^+ с энергией 30 кэВ при дозе облучения $1,5 \cdot 10^{17}$ ион/см² и плотности тока в ионном пучке 8 мкА/см² на ионном ускорителе ИЛУ-3. Для оценки распыления или вспучивания поверхности в дополнительном эксперименте на

подложку Si во время имплантации накладывали сетчатую никелевую маску с квадратными ячейками размером 20 мкм² с целью формирования ступеньки между облучаемой и необлучаемой частями поверхности Si.

Наблюдение морфологии поверхности и элементный микросондовый анализ имплантированного Si проводили на высокоразрешающем сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Merlin (Carl Zeiss). Для проведения элементного анализа на СЭМ использовали энергодисперсионный спектрометр Aztec X-MAX (Oxford Instruments). Измерения профиля и глубины пор (*cross-section*) на PSi осуществляли на атомно-силовом микроскопе (АСМ) Solver P47 (NT MDT) и FastScan (Bruker). Кристалличность структуры имплантированного Si оценивали по спектрам КРС, регистрируемым в режиме счета фотонов на спектрометре ДФС-52 при комнатной температуре и возбуждаемым непрерывным арговым лазером ЛГН-502 на длине волны 448 нм при мощности излучения 50 мВт.

Результаты и их обсуждение

Ионную имплантацию активно применяют на практике для контролируемого легирования различных металлов, диэлектриков и полупроводников при внедрении в них энергетически ускоренных ионов различных химических элементов [1]. В силу специфических особенностей методики в процессе облучения распределение имплантированных ионов в облучаемом материале неоднородно по глубине образца, что обуславливает залегание ионно-синтезированных наночастиц [10]. Поэтому в работе было проведено моделирование профилей распределения имплантированного серебра в Si для энергии ускорения 30 кэВ с помощью компьютерного алгоритма SRIM-2013 [11]. Установлено, что в начальный период облучения происходит накопление атомов серебра с максимумом статистического распределения концентрации по гауссовой кривой на глубине $R_p \sim 26,3$ нм, а разброс пробега ионов от R_p составляет $\Delta R_p \sim 8$ нм. Однако, как это будет показано далее, продолжительное облучение одновременно с образованием PSi и сегрегацией серебра у поверхности приводит к распылению кремния.

На рис. 1 приведены СЭМ-изображения поверхности Si, имплантированного ионами серебра, полученные с разным увеличением. Как следует из рис. 1, морфология облученного Si, в отличие от исходной полированной подложки, характеризуется наличием ярко выраженной PSi-структуры. Сформированный имплантацией слой PSi выглядит однородным на большой площади образца в десятки микрометров (см. рис. 1, а), что является важной характеристикой (масштабируемость) для ряда технологических приложений [1]. Увеличенное изображение фрагмента поверхности (см. рис. 1, б) позволяет оценить

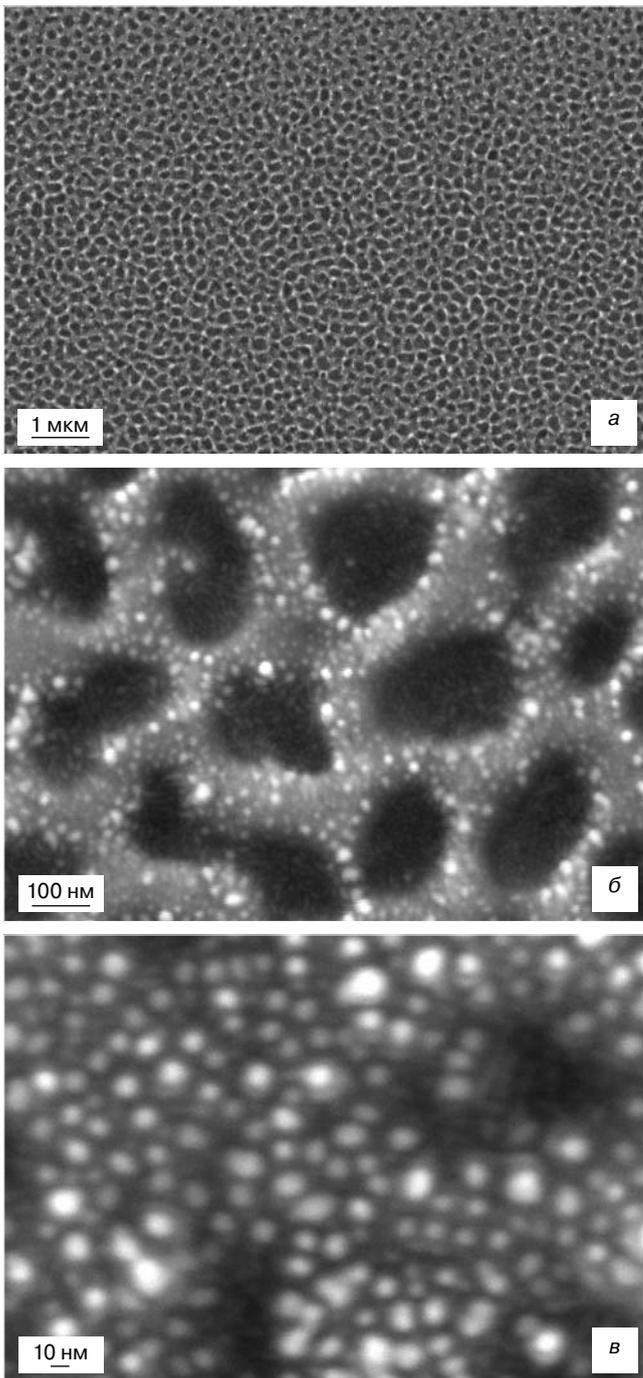


Рис. 1. СЭМ–изображения, приведенные в различных масштабах, поверхности слоя PSi с наночастицами серебра, полученного имплантацией монокристаллического Si ионами Ag^+

Fig. 1. Different Magnification SEM Images of PSi Surface Layer with Silver Nanoparticles Obtained by Ag^+ Ion Implantation of Single Crystal Si

средний диаметр отверстий пор (черные области) ~150—180 нм (как это следует из гистограммы распределения пор по размерам (рис. 2) и толщину стенок пор (серые области) ~30—60 нм. Дальнейшее увеличение изображения (см. рис. 1, в) позволяет наблюдать образование синтезированных имплантацией нановключений в структуре стенок PSi со средним размером ~5—10 нм (яркие светлые пятна на сером фоне матрицы PSi). Поскольку более тяжелые по мас-

се химические элементы, регистрируемые детектором обратных рассеянных электронов, проявляются на СЭМ–микрофотографиях в более светлом тоне, то для исследуемого композиционного материала, состоящего только из атомов Si и имплантированного серебра, можно заключить, что наблюдаемые на темном фоне (сигнал от кремния) светлые (яркие белые) области обусловлены образовавшимся металлическим серебром в виде наночастиц. При этом следует отметить, что каких-либо химических соединений, например подобных силицидам металлов (кобальта, железа и др.), атомы серебра с Si не образуют.

Из измерений оптических КРС–спектров облученного и необлученного Si (рис. 3, см. четвертую стр. обложки) следует, что регистрируемый на частоте ~520 cm^{-1} пик, связанный, как это хорошо известно [12], с рассеянием на оптических фонах кристаллической Si–матрицы, после ионной имплантации полностью пропадает, характеризуя сформированный слой PSi как аморфный.

Энергодисперсионный элементный микрондовый анализ поверхности PSi с двумя различными фазами (см. светлые и темные области на рис. 1, в) выявил наличие характеристических спектров с пиками серебра в интервале энергий 2,5—3,5 кэВ, которых не наблюдали в спектре необлученного Si. Это согласуется со сделанным выводом об образовании двухфазной системы, состоящей из кремниевой матрицы и наночастиц серебра.

Дополнительная информация, подтверждающая формирование PSi при имплантации Si ионами Ag^+ , получена из результатов АСМ–измерений. На рис. 4 приведены АСМ–изображения фрагмента поверхности PSi, полученные в режиме топографии и фазового контраста, которые выглядят типичными для пористых Si–структур [1]. На рис. 4, г представлен профиль сечения отдельных пор, измеренный по

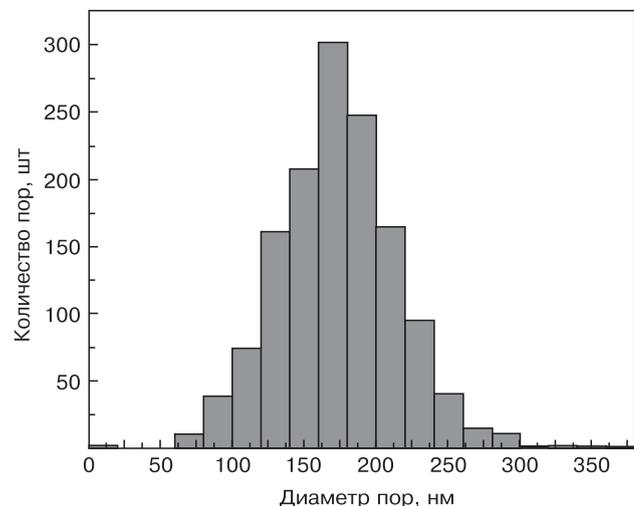


Рис. 2. Гистограмма распределения по размерам пор в структуре PSi (см. рис. 1, б), сформированной имплантацией кремния ионами серебра

Fig. 2. A Histogram of Pore Size Distribution of in the Structure of PSi (see. Fig. 1 b) Formed by Implantation of Silicon with Silver Ions

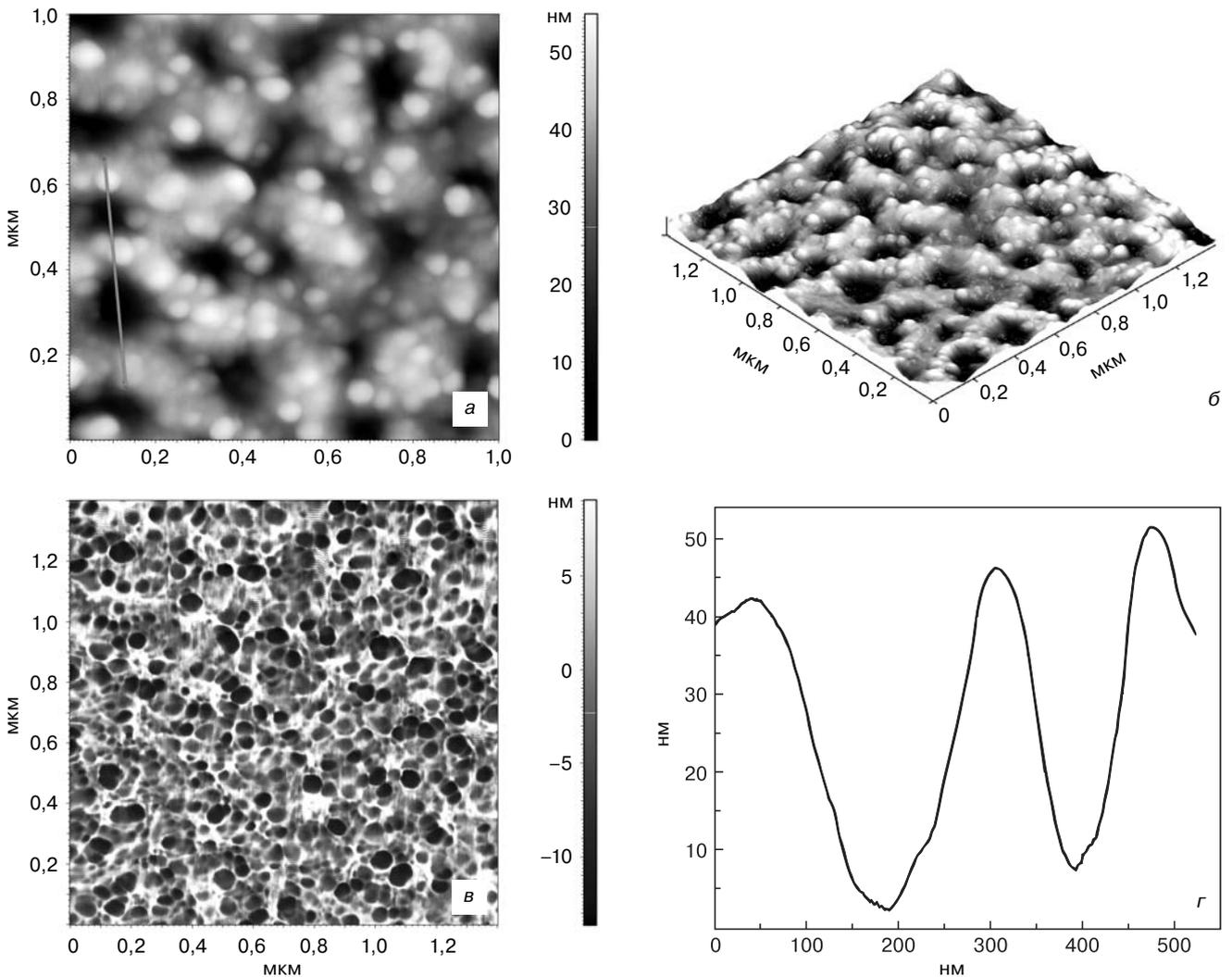


Рис. 4. АСМ–изображения поверхности PSi, полученного низкоэнергетической высокодозовой имплантацией монокристаллического Si ионами Ag^+ , сформированные в режиме томографии (а, б) и фазового контраста (в), а также профиль сечения (cross-section) отдельных пор (г), измеренный по направлению, обозначенному на фрагменте (а)
 Fig. 4. AFM Images in Mode Imaging of the PSi Surface Prepared by Low Energy High-Dose Implantation of Single Crystal Si with Ag^+ Ions (a, b), Phase Contrast (c), the Cross-Section Profile of the Individual Pores (d) Measured in the Direction Indicated on the Inset in (a)

направлению, указанному на рис. 4, а. Это позволило оценить глубину пор в ~40—50 нм. Таким образом, можно заключить, что в результате имплантации Si ионами серебра формируются характерные поры, сопоставимые с относительно неглубокими порами в PSi, полученными электрохимическим способом в сильноразбавленных растворах плавиковой кислоты [1]. АСМ–изображение, построенное при боковой подсветке (см. рис. 4, б), позволяет качественно наблюдать сформированные имплантацией наночастицы серебра в структуре PSi. Однако следует заметить, что из-за эффекта конволюции [13] размеры наночастиц на АСМ–изображениях выглядят несколько завышенными по сравнению с их реальными размерами, наблюдаемыми на СЭМ–изображениях (см. рис. 1).

Для оценки формирующейся ступеньки на границе между облученной и необлученной областями вследствие вспучивания или распыления поверхности во время ионной имплантации, в частности при

создании пор в полупроводниках, например в Ge при облучении ионами Ge^+ , традиционно используют

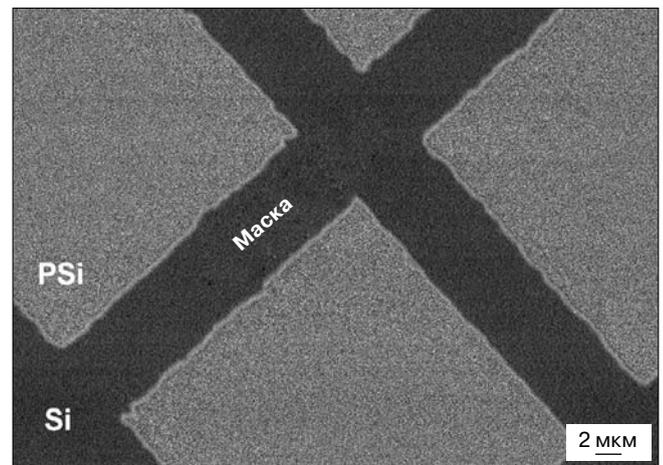


Рис. 5. СЭМ–изображение поверхности Si с PSi, полученной при имплантации Si ионами серебра через маску
 Fig. 5. SEM Image of the Si Surface with PSi Formed by Ag^+ Ion Implantation of Si Through a Mask

имплантацию через маску [14]. СЭМ–изображение поверхности Si, содержащей фрагменты микро-структуры PSi, полученной имплантацией ионами серебра через маску, приведено на рис. 5. Как видно из рис. 5, в результате имплантации на поверхности Si были сформированы прямоугольные участки PSi (светлые области), ограниченные дорожками (темные области) необлученного монокристаллического Si.

На рис. 6 представлено увеличенное изображение фрагмента образца в области угла квадратной ячейки маски на границе между PSi и Si. Очевидно, что во время имплантации Si ионами серебра и формирования пористой структуры происходит эффективное распыление поверхности подложки Si. В результате на облученной части Si образуется впадина, являющаяся ступенькой на границе между Si и PSi.

Ранее распыление и эрозию поверхности кремния наблюдали при облучении его ускоренными ионами аргона в диапазоне энергий 50–140 кэВ, но об образовании пор не сообщалось [15]. Однако, как показано в настоящей работе, в результате имплантации ионами Ag^+ на облученной части кремния образуется выемка и ступенька вследствие распыления на границе между кремнием и PSi. Этот результат представляется важным с точки зрения определения механизма образования PSi. В то же время он несколько неожидан, поскольку известно, что при формировании пор в имплантируемых полупроводниках (германии) наблюдали противоположное явление: набухание поверхности [9]. Поэтому ранее рассматриваемый механизм образования пор в имплантируемом германии, основанный на генерации вакансий в облучаемом полупроводнике, которые объединяются в поры, не может быть просто перенесен на матрицу Si, имплантированную ионами серебра.

Заключение

Продемонстрирована новая методика создания слоев PSi с наночастицами серебра на поверхности монокристаллического Si при использовании низкоэнергетической высокодозовой имплантации. Ионная имплантация в настоящее время является одной из основных технологий, используемых в промышленной полупроводниковой микроэлектронике для формирования различных типов микроструктур и процессоров на базе Si. Поэтому предлагаемый новый физический метод получения PSi, в отличие от химических подходов, обладает тем преимуществом, что может быть достаточно легко интегрирован в индустриальный современный процесс совершенствования технологии изготовления микросхем.

Впервые получены PSi–структуры с наночастицами серебра нехимическим методом. Очевидно, что последующие шаги по совершенствованию таких типов композиционных материалов должны заключаться в оптимизации процессов их изготовления и,

105,7 нм

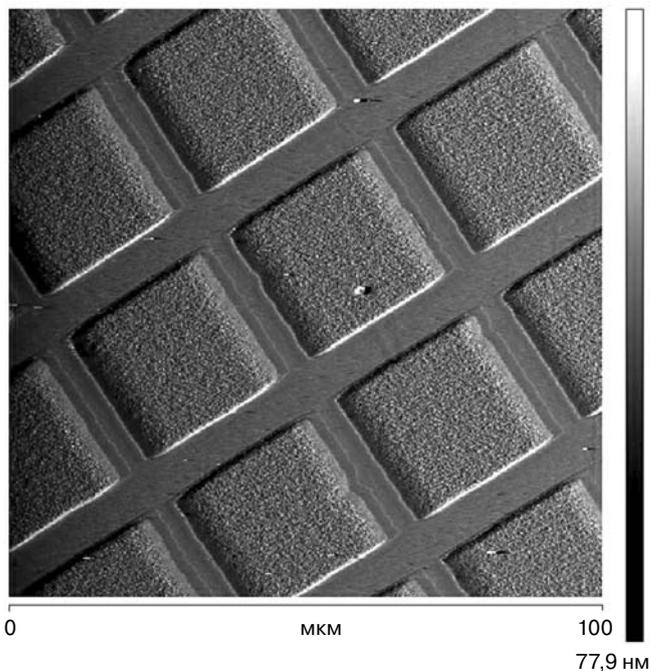


Рис. 6. 3D–фрагмент АСМ–изображения поверхности в области маски, демонстрирующий распыление Si в результате имплантации ионами серебра

Fig. 6. 3D Fragment of AFM Image of the Surface Area in the Mask Showing Si Sputtering as a Result of Ag^+ Ion Implantation

в частности, в поиске корреляции между структурными параметрами и оптическими, плазмонными, фотолюминесцентными и сенсорными характеристиками новых пористых структур.

Библиографический список

1. **Ищенко, А. А.** Нанокремний: свойства, получение, применение, методы исследования и контроля / А. А. Ищенко, Г. В. Фетисов, Л. А. Асланов. – М.: Физматлит, 2011. – 573 с.
2. **Козловский, В. В.** Модифицирование полупроводников пучками протонов / В. В. Козловский, В. А. Козлов, В. Н. Ломасов // ФТП. – 2000. – Т. 34. – С. 129–147.
3. **Lehmann, V.** Porous silicon formation: A quantum wire effect / V. Lehmann, U. Gosele // Appl. Phys. Lett. – 1991. – V. 58. – P. 856–868.
4. **Stein, H. J.** Infrared spectroscopy of chemically bonded hydrogen at voids and defects in silicon / H. J. Stein, S. M. Myers, D. M. Follstaedt // J. Appl. Phys. – 1993. – V. 73. – P. 2755–2764.
5. **Amran, T. S.** Optical absorption and photoluminescence studies of gold nanoparticles deposited on porous silicon / T. S. Amran, M. R. Hashim, N. K. Al-Obaidi, H. Yazid, R. Adnan // Nanoscale Res. Lett. – 2013. – V. 8. – P. 35–41.
6. **Wang, Y.** Broadening antireflection on the silicon surface realized by Ag nanoparticle-patterned silicon / Y. Wang, Y. P. Liu, H. L. Liang, Z. X. Mei, X. L. Du // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2013. – V. 12. – P. 2345–2350.
7. **Panarin, A. Y.** Formation of SERS-active silver structures on the surface of mesoporous silicon / A. Y. Panarin, V. S. Chirvony, K. I. Kholostov, P.-Y. Turpin, S. N. Terekhov // J. Appl. Spectr. – 2009. – V. 76. – P. 280–287.
8. **Kreibig, U.** Optical properties of metal clusters / U. Kreibig, M. Vollmer. – Berlin: Springer, 1995. – 468 p.
9. **Stepanov, A. L.** Ion-synthesis of metal nanoparticles and their optical properties / A. L. Stepanov. – N. Y.: Nova Sci. Publ., 2010. – 81 p.
10. **Степанов, А. Л.** Фотонные среды с наночастицами, синтезированными ионной имплантацией / А. Л. Степанов. – Саарбрюккен: Lambert Acad. Publ., 2014. – 353 с.

11. Ziegler, J. F. The stopping and range of ions in solids / J. F. Ziegler, J. P. Biersack, U. Littmark. – N. Y. : Pergamon Press, 1985. – 465 p.
12. Тыщенко, И. Е. Формирование пленок нанокристаллического кремния имплантацией больших доз ионов H^+ в слои кремния на изоляторе и последующим быстрым термическим отжигом / И. Е. Тыщенко, В. П. Попов, А. Б. Талочкин, А. К. Гутаковский, К. С. Журавлев // ФТП. – 2004. – Т. 38. – С. 111–116.
13. Бухараев, А. А. Мониторинг жидкостного травления имплантированного диоксида кремния с помощью атомно-силового

- микроскопа / А. А. Бухараев, Н. И. Нургазизов, А. В. Сугоняко // Микроэлектроника. – 2002. – Т. 31. – С. 121–128.
14. Romano, L. Nanostructuring in Ge by self-ion implantation / L. Romano, G. Impellizzeri, M. V. Tomasello, G. Giannazzo, C. Spinella, M. G. Grimaldi // J. Appl. Phys. – 2010. – V. 107. – P. 084314–1–084314–5.
15. Герасименко, Н. Н. Кремний — материал наноэлектроники / Н. Н. Герасименко, Ю. Н. Пархоменко. – М. : Техносфера, 2007. – 270 с.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 13–02–12012_офи).
А. Л. Степанов благодарит за поддержку фонд РНФ № 14–13–00758.

Авторы выражают благодарность Н. В. Курбатовой за помощь в проведении КРС-измерений.

Статья поступила в редакцию 11 ноября 2014 г.

ISSN 1609–3577 *Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki* = *Materials of Electronic Technics*. 2014, vol. 17, no. 4, pp. 278–283.

Synthesis of Porous Silicon with Silver Nanoparticles by Low–Energy Ion Implantation

Rafael Il'yasovich Batalov¹ — Cand. Sci. (Phys.–Math.), Senior Researcher (batalov@kfti.knc.ru); Valery Ferdinandovich Valeev¹ — Researcher; Vladimir Ivanovich Nuzhdin¹ — Senior Researcher; Viacheslav Valerievich Vorobev² — Postgraduate Student; Yury Nikolaevich Osin² — Director of ICAM (Kazan); Denis Vladimirovich Lebedev¹ — Cand. Sci. (Phys.–Math.), Researcher; Anastas Akhmedovich Bukharaev¹ — Dr. Sci. (Phys.–Math.), Head of Laboratory; Andrey L'vovich Stepanov^{1,2} — Dr. Sci. (Phys.–Math.), Leading Researcher.

¹E. K. Zavoisky Kazan Physical–Technical Institute, Russian Academy of Sciences,
10/7 Sibirsky trakt, Kazan, 420029 Russia

²Kazan Federal University,
18 Kremlevskaya, Kazan, 420008 Russia

Abstract. In this paper a new technique for synthesis of porous silicon layers with silver nanoparticles based on the method of low–energy and high–dose metal ion implantation into Si is proposed. For demonstration of this technique, room temperature Ag^+ ion implantation of polished Si wafer with ion energy of 30 keV, ion dose of $1.5 \cdot 10^{17}$ ion/cm² and ion current density of 8 $\mu A/cm^2$ was carried out. By high resolution scanning electron and atomic–force microscopy, electron probe microanalysis and Raman scattering we have shown that as a result of ion implantation a thin amorphous layer of porous Si is formed on the surface of irradiated Si with average pore sizes of 150–180 nm, pore depth of about 100 nm and wall thickness between pores of about 30–60 nm. Moreover, porous Si contains Ag nanoparticles with sizes of 5–15 nm. We established that during ion implantation the sputtering of Si surface by Ag^+ ions occurs which was not observed before. On the basis of these data we concluded that the proposed physical technique for porous Si formation compared to chemical techniques could be integrated into an advanced process of fabrication and improvement of electronic circuits based on industrial ion implantation.

Keywords: porous silicon, silver nanoparticles, ion implantation, amorphization, surface sputtering.

References

1. Izhenko A. A., Fetisov G. V., Aslanov L. A. *Nanokremniy: svoystva, poluchenie, primeneniye, metody issledovaniya i kontrolya* [Nanosilicon: properties, formation, application, investigation and control methods]. Moscow: Fizmatlit, 2011. 573 p. (In Russ.)
2. Kozlovskiy V. V., Kozlov V. A., Lomasov V. N. Modification of semiconductors by proton beams. *Fizika i tekhnika poluprovodnikov = Semiconductors*. 2000, vol. 34, pp. 129–147. (In Russ.)

3. Lehmann V., Gosele U. Porous silicon formation: A quantum wire effect. *Appl. Phys. Lett.* 1991, vol. 58, pp. 856–868. DOI: 10.1063/1.104512
4. 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, vol. 73, pp. 2755–2764. DOI: 10.1063/1.353050
5. Amran T. S., Hashim M. R., Al–Obaidi N. K., Yazid H., Adnan R. Optical absorption and photoluminescence studies of gold nanoparticles deposited on porous silicon. *Nanoscale Res. Lett.* 2013, vol. 8, pp. 35–41. DOI:10.1186/1556–276X–8–35
6. Wang Y., Liu Y. P., Liang H. L., Mei Z. X., Du X. L. Broadening antireflection on the silicon surface realized by Ag nanoparticle–patterned silicon. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2013, vol. 12, pp. 2345–2350. DOI: 10.1039/C2CP44406B
7. Panarin A. Y., Chirvony V. S., Kholostov K. I., Turpin P.–Y., Terekhov S. N. Formation of SERS–active silver structures on the surface of mesoporous silicon. *J. Appl. Spectr.* 2009, vol. 76, pp. 280–287.
8. Kreibitz U., Vollmer M. *Optical properties of metal clusters*. Berlin: Springer, 1995. 468 p.
9. Stepanov A. L. *Ion–synthesis of metal nanoparticles and their optical properties*. New York: Nova Sci. Publ., 2010. 81 p.
10. Stepanov A. L. *Fotonnie sredy c nanochastitsami sintezirovannymi ionnoi implantatsiey* [Photonic media with nanoparticles synthesized by ion implantation]. Saarbrücken: Lambert Acad. Publ., 2014. 353 p. (In Russ.)
11. Ziegler J. F., Biersack J. P., Littmark U. *The stopping and range of ions in solids*. New York: Pergamon Press, 1985. 465 p.
12. Tyschenko I. E., Popov V. P., Talochkin A. B., Gutakovskiy A. K., Zhuravlev K. S. Formation of nanocrystalline silicon layers by high dose H^+ implantation into silicon layers on isolator and subsequent rapid thermal annealing. *Fizika i tekhnika poluprovodnikov = Semiconductors*. 2004, vol. 38, pp. 111–116. (In Russ.)
13. Bukharaev A. A., Nurgazizov N. I., Sugonyako A. V. Monitoring of liquid etching of the implanted silicon dioxide by atomic–force microscopy. *Microelektronika*. 2002, vol. 31, pp. 121–128. (In Russ.)
14. Romano L., Impellizzeri G., Tomasello M. V., Giannazzo G., Spinella C., Grimaldi M. G. Nanostructuring in Ge by self–ion implantation. *J. Appl. Phys.* 2010, vol. 107, pp. 084314–1–084314–5. DOI: 10.1063/1.3372757
15. Gerasimenko N. N., Parkhomenko Yu. N. *Kremniy — material nanoelektroniki* [Silicon as nanoelectronics material]. Moscow: Tekhnosfera, 2007. 270 p. (In Russ.)

Acknowledgements. This work was funded by RFBR Project No 13–02–12012_ofi. A. L. Stepanov thanks for the support fund RNF No 14–13–00758. The authors thank N. V. Kurbatova for assistance in Raman measurements.

Received November 11, 2014