

08.1

Создание антиотражающего покрытия для оптического диапазона на основе слоя нанопористого германия, сформированного имплантацией ионами индия

© А.Л. Степанов, В.И. Нуждин, В.Ф. Валеев, Д.А. Коновалов, А.М. Рогов

Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского ФИЦ Казанский научный центр РАН, Казань, Россия
E-mail: aanstep@gmail.com

Поступило в Редакцию 19 декабря 2022 г.

В окончательной редакции 7 февраля 2023 г.

Принято к публикации 8 февраля 2023 г.

Исследована возможность использования слоя нанопористого Ge, сформированного имплантацией ионами $^{115}\text{In}^+$ на подложке монокристаллического *c*-Ge, в качестве антиотражающего оптического покрытия (In:PGe). Для этого была проведена ионная имплантация пластин *c*-Ge при энергии $E = 30 \text{ keV}$, плотности тока в ионном пучке $J = 5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ и дозе $D = 1.8 \cdot 10^{16} \text{ ion}/\text{cm}^2$. Показано, что полученный губчатый слой In:PGe, состоящий из переплетающихся нанонитей Ge, характеризуется низкой отражательной способностью ($\sim 5\%$) в широком оптическом спектральном диапазоне 250–1050 nm.

Ключевые слова: нанопористый германий, ионная имплантация, антиотражающее оптическое покрытие.

DOI: 10.21883/PJTF.2023.08.55129.19466

В настоящее время полупроводниковый материал Ge, обладающий высокой подвижностью электрических зарядов и довольно высоким поглощением в видимой области спектра, используется на практике для изготовления оптических и оптоэлектронных устройств, таких как сенсоры изображений, фотодетекторы, солнечные элементы и др. [1–3]. Однако слои Ge в фотодетекторах демонстрируют интенсивное френелевское оптическое отражение вследствие высокого значения коэффициента преломления (> 4 в видимой и ближней инфракрасной областях спектра), что резко уменьшает количество поглощаемых фотонов и, следовательно, снижает эффективность функционирования оптоэлектронных устройств. Для предотвращения повышенного отражения на слоях Ge используются различные подходы, например нанесение на поверхность фотоприемника сплошных многослойных интерферирующих тонкопленочных антиотражающих покрытий для улучшения поглощающей способности рабочих материалов. Недостатком такого подхода, как показано в обзорах [4,5], является сильно изменяющаяся зависимость отражательной способности рабочих поверхностей от падающего угла и длины волны света, а также проявление „полезной“ интерференции только в ограниченных спектральных диапазонах. В качестве альтернативы сплошным многослойным покрытиям для понижения оптического отражения Ge в широком спектральном диапазоне было предложено использовать различные нано- и микроструктурированные поверхностные слои Ge (называемые слоями черного Ge), создаваемые с помощью различных технологий [6]. По-видимому, одна из первых таких технологий создания слоев черного Ge была представлена в работе [7], в которой поверхность черного цвета, состоящая из нанонитей Ge, была

сформирована травлением пленки аморфного *a*-Ge в перексиде водорода H_2O_2 . Также схожие микроструктурированные поверхностные слои Ge были образованы при использовании процесса Ni-катализируемого роста из паровой фазы [8]. В другой работе [9] при интерференционном лазерном травлении подложек *c*-Ge были выращены черные поверхностные слои Ge, основанные на периодических конических микроструктурах. К таким технологиям следует также отнести травление в индуктивно-связанной плазме [10], позволяющее создавать слои Ge, состоящие из вертикальных заостренных игл длиной до нескольких десятков микрометров.

Относительно недавно для создания наноструктурированных пористых слоев Ge (PGe) на поверхности монокристаллических подложек *c*-Ge была предложена „чистая“ вакуумная ионно-индуцированная имплантационная методика, основанная на распылении поверхности мишени Ge падающим под заданным углом пучком относительно легких ионов $^{84}\text{Kr}^+$ при достаточно высоких значениях энергий $E = 100 \text{ keV}$ и доз до $D = 3 \cdot 10^{18} \text{ ion}/\text{cm}^2$ [11]. После проведения ионной имплантации на поверхности *c*-Ge были сформированы волнистые наноразмерные узоры, которые быстрее образуются при более высоких углах падения ионного пучка. Было показано, что изменение морфологии поверхности *c*-Ge приводит к снижению оптического отражения образцов. Однако получаемые слои PGe, сформированные имплантацией ионами $^{84}\text{Kr}^+$, оказываются довольно толстыми ($\sim 100 \text{ nm}$), что не позволяет создавать миниатюрные фотоприемные устройства. Такие миниатюрные фотоэлектронные устройства с пониженной массой (до нескольких долей граммов при толщинах отдельных конструктивных слоев в несколько нанометров) в настоящее время востребованы для использования в

микробеспилотниках, аэрозондах, космических спутниках весом менее 10 kg с целью обеспечения длительности функционирования и дальности полетов.

Ранее в работах [12,13] была продемонстрирована возможность образования тонких слоев PGe при высокодозовой низкоэнергетической имплантации $c-Ge$ различными ионами переходных металлов. Ожидается, что использование более тяжелых ионов при меньших энергиях по сравнению со случаем $^{84}Kr^+$ позволит получить тонкие антиотражающие оптические покрытия PGe . Поэтому настоящая работа посвящена исследованию возможности создания малоотражающих слоев PGe имплантацией достаточно тяжелыми ионами $^{115}In^+$ на поверхности $c-Ge$. Ранее имплантация ионами $^{115}In^+$ в подложки $c-Ge$ была использована при малых дозах в основном только для создания активных электронных примесных уровней без изменения морфологии поверхности Ge [14].

В настоящей работе в качестве подложек для ионной имплантации использовались гладкие полированные подложки $c-Ge$ марки ГДГ-45 толщиной 0.5 mm с кристаллографической ориентацией (111). Имплантация проводилась ионами $^{115}In^+$ с $E = 30$ keV, $D = 1.8 \cdot 10^{16}$ ion/cm² при $J = 5$ $\mu A/cm^2$ на ионном ускорителе ИЛУ-3 при комнатной температуре подложки. Для наблюдения морфологии поверхности образца был использован сканирующий электронный микроскоп (СЭМ) Merlin (Carl Zeiss) при ускоряющем напряжении 5 kV и плотности тока 300 pA с возможностью наклона предметного столика на заданные углы. Зеркальные спектры оптического отражения образцов в диапазоне 250–1050 nm были измерены на волноводном спектрометре AvaSpec-2048 (Avantes). Для оценки рассеяния света назад с поверхности образца от направления падающего луча были проведены измерения спектров отражения с использованием интегрирующей сферы AvaSphere-50-REFL (Avantes) в том же спектральном диапазоне.

Оценка профилей распределения примеси в образцах при ионной имплантации проводилась с помощью моделирования компьютерной программой SRIM-2013 [15]. Полученные результаты показывают, что имплантированные ионы $^{115}In^+$ залегают в Ge по гауссовой статистической кривой с максимумом на глубине ~ 14.6 nm и разбросом ~ 6.7 nm, поэтому толщина легированного слоя с учетом распыления поверхности при имплантации по оценке составляет порядка 20 nm. Эта величина оказывается в согласии с данными наблюдений на СЭМ поперечного сечения на торцевом сколе образца под углом 40° к его поверхности.

На рис. 1 приведено СЭМ-изображение образца $In:PGe$, из которого следует, что имплантированная поверхность представляет собой слой губчатой структуры, состоящей из переплетающихся нанонитей Ge со средним диаметром ~ 10 nm.

На рис. 2 приведены спектры оптического отражения исходной подложки $c-Ge$ и образца $In:PGe$, сформиро-

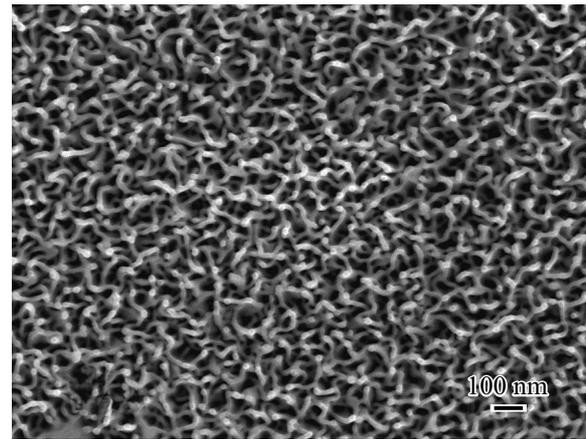


Рис. 1. СЭМ-изображение поверхности $c-Ge$, имплантированной ионами $^{115}In^+$ при $E = 30$ keV, $J = 5$ $\mu A/cm^2$ и $D = 1.8 \cdot 10^{16}$ ion/cm².

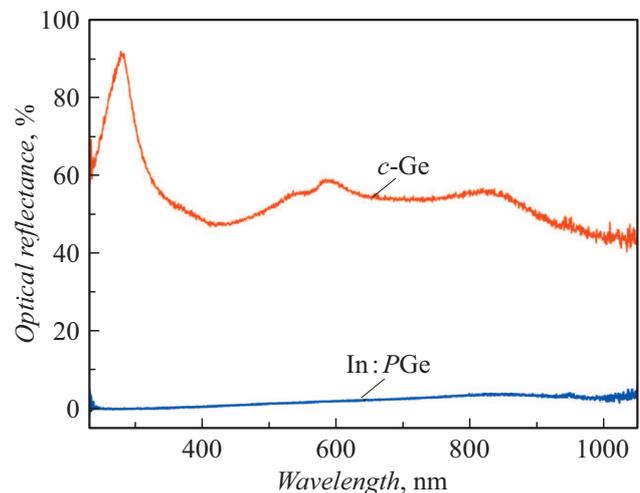


Рис. 2. Спектры оптического отражения исходной полированной подложки $c-Ge$ и антиотражающего покрытия на основе слоя $In:PGe$.

ванного ионной имплантацией. Спектр подложки $c-Ge$ характеризуется полосами с максимумами 276, 564 и 820 nm, определяемыми внутризонным и межзонным электронными переходами в $c-Ge$, как было измерено и описано ранее для полированных поверхностей объемного Ge [16]. В ряде публикаций было показано [17,18], что степень кристалличности Ge идентифицируется с интенсивностью полосы 276 nm. После имплантации подложки $c-Ge$ ионами $^{115}In^+$ наблюдается исчезновение полос отражения с максимумами 276 и 564 nm (рис. 2), что указывает на аморфизацию поверхности образца, в которой образуется слой $In:PGe$ (рис. 2). Интегральное уменьшение отражения при аморфизации поверхности Ge , имплантированной ионами $^{59}Ni^+$, было зарегистрировано в работе [19], при этом, однако, изменения морфологии поверхности Ge не происходило. Поэтому отметим дополнительную определяющую причину сни-

жения отражения In:PGe слоя, заключающуюся в интенсивном рэлеевском рассеянии света микроструктурами, приводящем к потемнению образца, как это было отмечено в [7–10]. В результате имплантации ионами $^{115}\text{In}^+$ создается слой In:PGe, состоящий из переплетающихся нанонитей, что приводит к пониженному отражению образца в широком спектральном диапазоне (ниже 5%). С целью оценки возможности рассеяния света образцом In:PGe назад от направления падающего луча были проведены измерения спектров отражения при использовании интегрирующей сферы. Было установлено, что при таком способе измерения коэффициента отражения его интенсивность оказывалась очень низкой (менее 1%) по всему рассматриваемому спектральному диапазону. Данное обстоятельство позволяет сделать заключение о повышенном поглощении света антиотражающим покрытием In:PGe, очевидно за счет рассеяния света внутри пористых структур, которые сдерживают выход фотонов наружу из слоя, как это предполагается для различных наноструктурированных материалов [20,21].

Таким образом, в работе показано, что методом низкоэнергетической высокодозовой имплантации ионами $^{115}\text{In}^+$ подложки c-Ge на его поверхности сформировано антиотражающее оптическое покрытие на основе тонкого (~ 20 nm) губчатого слоя нанопористого германия (черного германия), состоящего из переплетающихся нанонитей. Полученный нанопористый слой германия характеризуется низкой отражательной способностью ($\sim 5\%$) в широком оптическом спектральном диапазоне 250–1050 nm. Антиотражающее покрытие может быть использовано для повышения эффективности поглощения фотонов и улучшения общей светочувствительности в германиевых фотодетекторах и солнечных элементах на их основе.

Финансирование работы

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках госзадания для Федерального исследовательского центра „Казанский научный центр РАН“.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] R. Kaufmann, G. Isella, A. Sanchez-Amores, S. Neukom, A. Neels, L. Neumann, A. Brenzikofer, A. Domman, C. Urban, H. von Kanel, *J. Appl. Phys.*, **110**, 023107 (2011). DOI: 10.1063/1.3608245
- [2] L. Tang, S.E. Kocabas, S. Latif, A.K. Okyay, D.S. Ly-Gagnon, K.C. Sarawat, D.A.B. Miller, *Nat. Photonics*, **2**, 226 (2008). DOI: 10.1038/nphoton.2008.30
- [3] N.E. Posthuma, J. van der Heide, G. Flamand, J. Poortmans, *IEEE Trans. Electron. Dev.*, **54**, 1210 (2007). DOI: 10.1109/TED.2007.894610
- [4] H.K. Raut, V.A. Ganesh, A.S. Nair, S. Ramakrishna, *Energy Environ. Sci.*, **4**, 3779 (2011). DOI: 10.1039/c1ee01297e
- [5] N. Shanmugam, R. Pugazhendhi, R.M. Elavarasan, P. Kasiviswanathan, N. Das, *Energies*, **13**, 2631 (2020). DOI: 10.3390/en13102631
- [6] S.B. Khan, H. Wu, C. Pan, Z. Zhang, *Res. Rev.: J. Mater. Sci.*, **5**, 36 (2017). DOI: 10.4172/2321-6212.1000192
- [7] L.R. Gilbert, R. Messier, R. Roy, *Thin Solid Films*, **54**, 149 (1978). DOI: 10.1016/0040-6090(78)90191-8
- [8] L.R. Chueh, Z. Fan, K. Takei, H. Ko, R. Karadia, A.A. Rathore, N. Miller, K. Yu, M. Wu, E.E. Haller, A. Javey, *Nano Lett.*, **10**, 520 (2010). DOI: 10.1021/nl903366z
- [9] J.W. Leem, Y.P. Kim, J.S. Yu, *J. Opt. Soc. Am. B*, **29**, 357 (2012). DOI: 10.1364/JOSAB.29.000357
- [10] S. Schicho, A. Jaouad, C. Sellmer, D. Morris, V. Aimez, R. Ares, *Mater. Lett.*, **94**, 86 (2013). DOI: 10.1016/j.matlet.2012.12.014
- [11] D.P. Datta, T. Som, *Solar Energy*, **223**, 367 (2021). DOI: 10.1016/j.solener.2021.05.016
- [12] A.M. Rogov, V.I. Nuzhdin, V.F. Valeev, A.L. Stepanov, *Compos. Commun.*, **19**, 6 (2020). DOI: 10.1016/j.coco.2020.01.002
- [13] А.Л. Степанов, В.И. Нуждин, А.М. Рогов, В.В. Воробьев, *Формирование слоев пористого кремния и германия с металлическими наночастицами* (ФИЦ КазНЦ РАН, Казань, 2019).
- [14] F.D. Auret, P.J.J. van Rensburg, M. Hayes, J.M. Nel, W.E. Meyer, S. Decoster, V. Matias, A. Vantomme, *Appl. Phys. Lett.*, **89**, 152123 (2006). DOI: 10.1063/1.2360922
- [15] J.F. Ziegler, M.D. Ziegler, J.P. Biersack, *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B*, **268**, 1818 (2010). DOI: 10.1016/j.nimb.2010.02.091
- [16] Я. Тауц, УФН, **94** (3), 501 (1968). DOI: 10.3367/UFNr.0094.196803e.0501 [J. Tauc, *Progr. Semiconductors*, **9**, 89 (1965)].
- [17] T.M. Donovan, W.E. Spicer, J.M. Bennett, E.J. Ashley, *Phys. Rev. B*, **2**, 397 (1970). DOI: 10.1103/PhysRevB.2.397
- [18] H. Liu, S. Li, P. Sun, X. Yang, D. Liu, Y. Ji, F. Zhang, D. Chen, Y. Cui, *Mater. Sci. Semicond. Process.*, **83**, 58 (2018). DOI: 10.1016/j.mssp.2018.04.019
- [19] K.L. Bhatia, P. Singh, M. Singh, N. Kishore, N.C. Mehra, D. Kanjilal, *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B*, **94**, 379 (1994). DOI: 10.1016/0168-583X(94)95412-7
- [20] K. Chen, J. Isometsa, T.P. Pasanen, V. Vahanissi, H. Savin, *Nanotechnology*, **32**, 35301 (2021). DOI: 10.1088/1361-6528/abbeac
- [21] C. Ji, W. Liu, Y. Bao, X. Chen, G. Yang, B. Wei, F. Yang, X. Wang, *Photonics*, **9**, 906 (2022). DOI: 10.3390/photonics9120906