

УДК 538.975

ФОРМИРОВАНИЕ СЛОЕВ НАНОПОРИСТОГО ГЕРМАНИЯ ПРИ ОБЛУЧЕНИИ ИОНАМИ ИНДИЯ

© 2025 г. А. Л. Степанов^{a,*}, В. Ф. Валеев^a, В. И. Нуждин^a,
А. М. Рогов^a, Д. А. Коновалов^a

^aКазанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского
Казанского научного центра Российской академии наук, Казань, 420029 Россия

*e-mail: aanstep@gmail.com

Поступила в редакцию 14.01.2025 г.

После доработки 12.02.2025 г.

Принята к публикации 12.02.2025 г.

Тонкие нанопористые слои Ge в наше время находят свое применение в различных технологических устройствах, например в конструкциях анодов ионно-литиевых батарей, ИК-поглощающих газовых сенсоров и др. Отдельным интересным приложением таких слоев является их использование в качестве высокоэффективных антиотражающих оптических покрытий различных фотоприемников и солнечных элементов. Настоящее исследование посвящено проблеме создания антиотражающего покрытия на поверхности Ge методом низкоэнергетической высокодозовой имплантации ионов $^{115}\text{In}^+$ в вакууме в противоположность общепринятым химическим методам. Приведены результаты исследования модификации поверхности полированной подложки монокристаллического *c*-Ge, облученной ионами $^{115}\text{In}^+$ с энергии 30 кэВ, при плотности тока в ионном пучке 5 мкА/см² и широком интервале высоких доз 1.0×10^{14} – 7.2×10^{16} ион/см². Морфологический анализ топографии поверхности проводился методом высокоразрешающей сканирующей электронной микроскопии. Определено появление и изменение морфологии пористых слоев с ростом ионной дозы. При наименьшем значении дозы 1.8×10^{15} ион/см² происходит образование пористой структуры в виде пчелиных сот с нанометровыми круглыми отверстиями. Также установлено, что при превышении критической величины дозы 1.9×10^{16} ион/см² наблюдается формирование губчатой пористой структуры, образованной переплетающимися нанонитями, геометрические параметры которых не меняются с дальнейшим ростом дозы. Измерением спектров оптического отражения, имплантированных слоев показано, что сформированный материал характеризуется низким значением коэффициента отражения в спектральной области 220–1050 нм и может служить эффективным антиотражающим покрытием.

Ключевые слова: ионная имплантация, нанопористый германий, ионы индия, ионная доза и энергия, плотность тока в ионном пучке, морфология поверхности, электронная сканирующая микроскопия, оптическое антиотражающее покрытие, оптическое отражение, вольтамперные характеристики.

DOI: 10.7868/S3034573125090058

ВВЕДЕНИЕ

Для уменьшения оптических потерь и повышения эффективности преобразования оптического сигнала в электрический в фотоприемниках, оптосенсорах, солнечных элементах и других оптических устройствах в качестве антиотражающих оптических покрытий находят свое

применение нано- и микроструктурированные тонкие слои различных полупроводников [1–4]. Подобные антиотражающие слои были успешно сформированы на практике из таких известных материалов, как GaN [5], TiO₂ [6], GaSe [7], ZnO [8], Si [9] и другие. Определенный интерес также представляют слои на основе структурированного

Ge, для условного названия которых в литературе используется терминология “черный Ge” [10–13]. Такой полупроводник, как Ge, обладает значимым оптическим поглощением в видимой и ИК-областях фотонного спектра, а также высокой подвижностью электрических зарядов и поэтому широко применяется при изготовлении различных оптоэлектронных устройств и солнечных элементов [14–16]. Однако Ge характеризуется также и высоким показателем преломления, что приводит к интенсивному отражению от полированной поверхности в оптическом диапазоне (более 35 % в красной области спектра), что несколько снижает эффективность использования непосредственно подложек *c*-Ge.

Для создания наноструктурированных слоев черного Ge различной морфологии было разработано большое количество физико-химических технологий. Обращаясь к истории, можно указать, что впервые антиотражающие материалы на основе Ge, в частности, состоящие из нанонитей, были приготовлены химическим травлением пленки аморфного *a*-Ge в перексиде водорода H₂O₂ [17]. В других публикациях продемонстрировано, что нанонити Ge могут быть также сформированы из паровой фазы в процессе, основанном на Ni-катализе [10]. При травлении в индуктивно-связанной плазме или при лазерном травлении были созданы слои, состоящие из вертикальных нанонити Ge [10, 13].

Помимо ряда приведенных примеров создания антиотражающих оптических покрытий с помощью химических подходов, которые могут приводить к загрязнению формируемых поверхностей наноструктурированных материалов остаточными продуктами реакций, ранее было предложено использовать технологию ионной имплантации различных полупроводников, проводимую в вакууме. Например, в работе [18] для создания антиотражающих наноструктурированных слоев Si на поверхности монокристаллических пластин *c*-Si было проведено их облучение последовательно ионами ¹H⁺ с энергией $E = 20$ кэВ при дозе $D = 7.2 \times 10^{16}$ ион/см² и ⁴⁰Ag⁺ с $E = 90$ кэВ при $D = 5.5 \times 10^{15}$ ион/см² с последующим термическим отжигом образцов в атмосфере O₂. При этом толщина формируемого имплантированного слоя *a*-Si с учетом пробега легких ¹H⁺ ионов в глубину образца составляла порядка 300 нм. Позднее, уже для случая Ge, в работе [19] было показано, что антиотражающее покрытие может быть получено при формировании пористого слоя Ge (PGe) на поверхности подложек *c*-Ge имплантацией ионами ⁸⁴Kr⁺ с $E = 100$ кэВ и $D = 1.0 \times 10^{17} - 3.0 \times 10^{18}$ ион/см². Заметим,

что слои PGe, полученные при E свыше 90 кэВ и описанные в работах [18, 19] оказываются относительно толстыми (100–300 нм). Однако при изготовлении миниатюрных фотоприемников и солнечных элементов для их использования в аэрозондах, ультрамалых беспилотниках и космических спутниках требуются устройства малой общей массы до долей граммов, а следовательно, и с более тонкими слоями антиотражающих покрытий. Более того, поскольку электропроводность наноструктурированных слоев Ge заметно меньше, чем в *c*-Ge, то оказываются востребованными технологические способы металлизации или легирования отдельными атомами металла формируемых слоев PGe.

Возможность получения тонких проводящих слоев PGe с различными поверхностными морфологическими структурами при использовании низкоэнергетической (30–40 кэВ) высокодозовой имплантации *c*-Ge ионами переходных и благородных металлов была продемонстрирована в работах [20, 21]. Поэтому при решении задачи по созданию антиотражающих оптических покрытий ожидается предполагать, что при имплантации более тяжелыми ионами металлов по сравнению с рассматриваемыми случаями использования легких ионов инертных газов [18, 19] при меньших E могут быть получены более тонкие рабочие слои. Настоящая работа посвящена исследованию модификации поверхности полированной подложки монокристаллического *c*-Ge, облученной ионами металла ¹¹⁵In⁺ с низкой $E = 30$ кэВ при высоких значениях $D = 1.0 \times 10^{14} - 7.2 \times 10^{16}$ ион/см², а также возможности получения малоотражающих оптических слоев In:PGe. Ранее на практике облучение ионами ¹¹⁵In⁺ подложки *c*-Ge в основном проводилось только при высокой $E = 160$ кэВ и малой $D = 2.0 \times 10^{11}$ ион/см² с основной целью создания активных электронных примесных уровней в объеме Ge [22].

МЕТОДЫ

Для ионной имплантации были использованы полированные подложки *c*-Ge с кристаллографической ориентацией (111) и проводимостью *n*-типа марки ГДГ-45 толщиной 0.5 мм. Облучение подложек было выполнено в вакууме 10⁻⁵ мм рт. ст. при комнатной температуре ионами ¹¹⁵In⁺ с $E = 30$ кэВ, $J = 5$ мкА/см² в широком интервале D от 1.0×10^{14} до 7.2×10^{16} ион/см², используя ускоритель ИЛУ-3, подробно описанный в работе [21]. Морфология сформированных поверхностей наблюдалась и регистрировалась на высокоразрешающем сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Merlin (Carl Zeiss, Германия) при заданном

ускоряющем напряжении зондирующих электронов 5 кВ и $J = 300$ пА. Данный микроскоп был оснащен детектором дифракции отраженных электронов HKL NordLys (Oxford Instruments, Англия). Достоверность полученных результатов по наблюдению морфологии поверхности облученной различными ионами поверхности *c*-Ge обусловлена воспроизводимыми измерениями на серии образцов, полученных в результате нескольких повторяющихся экспериментов по ионной имплантации.

Волноводный оптический спектрометр AvaSpec-2048 (Avantes, Голландия) был использован для измерения зеркальных спектров отражения при комнатной температуре в интервале длин волн 220–1050 нм. Для оценки рассеяния света от поверхности образца были проведены измерения спектров отражения с использованием интегрирующей сферы AvaSphere-50-REFL (Avantes, Голландия) в том же спектральном диапазоне.

Для получения вольт-амперных характеристик *c*-Ge подложки и имплантированных слоев In:PGе были выполнены измерения на оригинальной установке [21] в интервале значений напряжений от –18 до 10 В и тока от –5 до 5 мА с использованием вольфрамовых зондов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для оценки профилей неоднородного распределения имплантируемых ионов и генерируемых вакансионных радиационных дефектов в приповерхностной области мишени Ge для $^{115}\text{In}^+$ с величиной $E = 30$ keV была использована компьютерная программа DYNA. Физические принципы расчета, заложенные в нее, подробно обсуждаются в работе [23]. Данная программа основана на эффектах парных столкновений ускоренных ионов с атомами облучаемой матрицы, которые приводят к динамическому по времени облучения изменению фазового состава имплантированного слоя подложки одновременно с учетом его изменения вследствие поверхностного распыления. Полученные профили приведены на рис. 1. Видно, что ионы $^{115}\text{In}^+$ располагаются в объеме Ge от поверхности по гауссовой кривой с максимумом на глубине $R_p \sim 14.6$ нм с разбросом пробега ионов от R_p , равным $\Delta R_p \sim 6.7$ нм. Поэтому толщина легированного слоя по условной оценке, принятой на практике $h = R_p + 2\Delta R_p$ [24], составляет порядка 20 нм. Данная величина рассчитана с учетом динамического изменения химического состава поверхности в результате ионного распыления. Из этого же рисунка видно, что профиль вакансионных дефектов также выглядит в виде

гауссовой кривой, но при этом ее максимум располагается несколько ближе к имплантированной поверхности. Качественно можно заключить, что оба профиля практически совпадают и заключены в узком приповерхностном слое Ge.

СЭМ-изображение неимплантированной поверхности *c*-Ge приведено на рис. 2. Присутствующий артефакт на верхней части изображения является механическим дефектом, возникшим во время изготовления подложки, и использовался для точной фокусировки электронного пучка в колонне СЭМ на поверхность образца. Отметим, что при имплантации *c*-Ge ионами $^{115}\text{In}^+$ при D менее 1.8×10^{15} ион/см² поверхность остается ровной и гладкой, но, как следует из наблюдений дифракции отраженных электронов, при данной D имплантированный слой оказывается уже аморфизованным *a*-Ge, как это наблюдалось

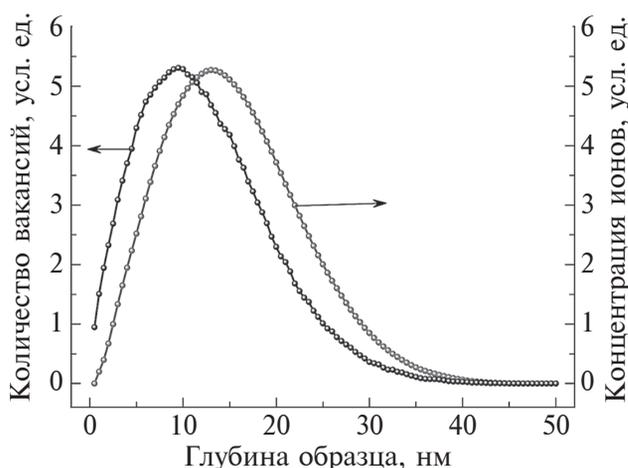


Рис. 1. Концентрационные профили распределения имплантированных ионов $^{115}\text{In}^+$ и вакансий в мишени Ge, облучаемой с $E = 30$ кэВ.

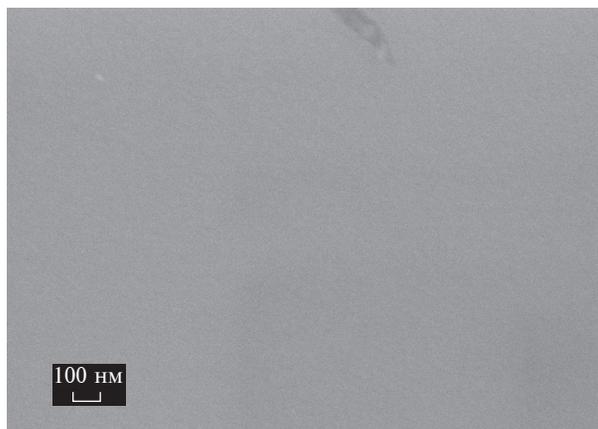


Рис. 2. СЭМ-изображение неимплантированной поверхности *c*-Ge.

ранее при имплантации *c*-Ge широким набором ионов из таблицы химических элементов.

Изменение морфологии поверхности слоев In:PGe, сформированных имплантацией при более высоких значениях $D = 1.8 \times 10^{15} - 1.9 \times 10^{16}$ ион/см², показано на СЭМ-изображениях рис. 3. Как видно из рисунка (рис. 3а), начиная с образца, сформированного при $D = 1.8 \times 10^{15}$ ион/см², облученная поверхность перестает быть гладкой и представляет собой слой PGe со структурой в виде пчелиных сот (рис. 3а). Имплантированные слои PGe подобной структуры для ¹¹⁵In⁺ ранее не наблюдались при низких E , как в настоящем случае, а были получены только при заметно более высоких значениях

$E = 120$ кэВ [25, 26]. Сотовые структуры PGe впервые также были зарегистрированы при ионной имплантации *c*-Ge существенно более легкими ионами ⁵⁵Mg⁺ по сравнению с ¹¹⁵In⁺, но с при заметно более высокой $D = 5.0 \times 10^{16}$ ион/см² ($E = 40$ кэВ) [19].

Как видно из рис. 3б, при повышении D до 3.6×10^{15} ион/см² сотовая структура PGe преобразуется в лабиринтовую. Лабиринтовая структура PGe является одной из наиболее редких создаваемых при ионной имплантации. Ранее ее удавалось наблюдать только после имплантации *c*-Ge ионами ⁵²Cr⁺ с $E = 40$ кэВ и $D = 5.0 \times 10^{16}$ ион/см² [19].

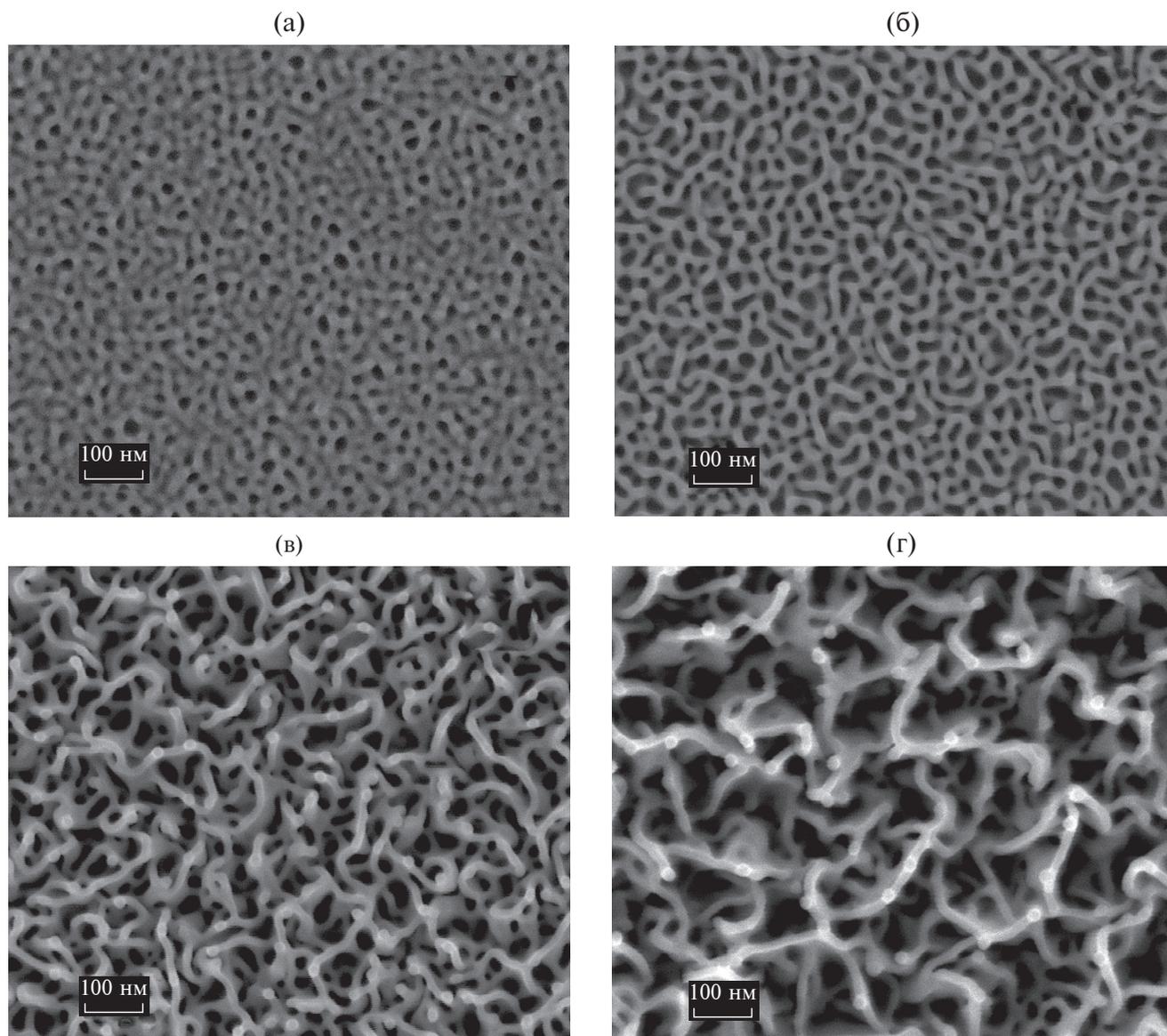


Рис. 3. СЭМ-изображения поверхности *c*-Ge, имплантированной ионами ¹¹⁵In⁺ с $E = 30$ кэВ при $J = 5$ мкА/см² и различных D : (а) 1.8×10^{15} ; (б) 3.6×10^{15} ; (в) 1.3×10^{16} и (г) 1.9×10^{16} ион/см².

При достижении $D = 1.3 \times 10^{16}$ ион/см² структура PGe вновь претерпевает изменение и становится губчатой, состоящей из переплетающихся нанонитей (рис. 3в). Как было установлено, для D в интервале значений от 1.3×10^{16} до 7.2×10^{16} ион/см² морфология PGe качественно не изменяется. Структура PGe является губчатой, однако величина диаметров нанонитей и свободное пространство между ними с ростом D увеличивается, как это видно из сравнения соответствующих СЭМ-изображений (рис. 3в, г). Отметим, что образование губчатого слоя PGe, состоящего из нанонитей, также наблюдалось после имплантации *c*-Ge тяжелыми ионами ¹⁰⁸Ag⁺ и ¹²²Sb⁺, при этом было зарегистрировано уменьшение диаметров нанонитей при повышении массы имплантированного иона [19]. В упомянутых работах [25, 26], в которых были использованы ионы ¹¹⁵In⁺ для имплантации *c*-Ge при $E = 120$ кэВ в узком интервале $D = 2.0\text{--}5.0 \times 10^{15}$ ион/см², лабиринтовые и губчатые структуры при формировании PGe не наблюдались. При этом, однако, следует согласиться с выводами этих работ [25, 26], говорящими о том, что образованию слоя In:PGe предшествует аморфизация приповерхностной области имплантированного *c*-Ge при $D \sim 10^{15}$ ион/см², т.е. заметно меньших значениях критической величины D образования PGe. Поэтому можно заключить, что сформированные ионной имплантацией губчатые слои In:PGe (рис. 3в, г) состоят из аморфных переплетающихся нанонитей, в отличие, например, от нанонитей кристаллической структуры в слоях PGe, синтезируемых электрохимическими способами [27].

Дополнительно следует отметить результаты, полученные в работах [28, 29], в которых была проведена высокодозовая имплантация *c*-Ge ионами ¹¹⁵In⁺ до значений $D = 5.4 \times 10^{16}$ ион/см² и заметно более высоких $E = 700\text{--}3400$ кэВ в нагретую подложку ($T_{\text{subst}} = 250^\circ\text{C}$) *c*-Ge. Данные условия имплантации были выбраны авторами для того, чтобы предотвратить аморфизацию поверхностного слоя. При этом поверхностный слой PGe не образовывался, поскольку средний пробег ионов ¹¹⁵In⁺ составлял величину порядка 200–1200 нм для различных E и накопление примеси In происходило глубоко в имплантированных образцах. Было показано, что при превышении значений $D = 3.6 \times 10^{15}$ ион/см² (> 0.6 In ат. % в Ge) в объеме подложки *c*-Ge электронной микроскопией было обнаружено образование наночастиц In со средним размером ~ 10 нм. Поэтому можно заключить, что во всех структурах In:PGe, сформированных в настоящей работе при существенно более низкой E и высоких D , также образуются наночастицы In.

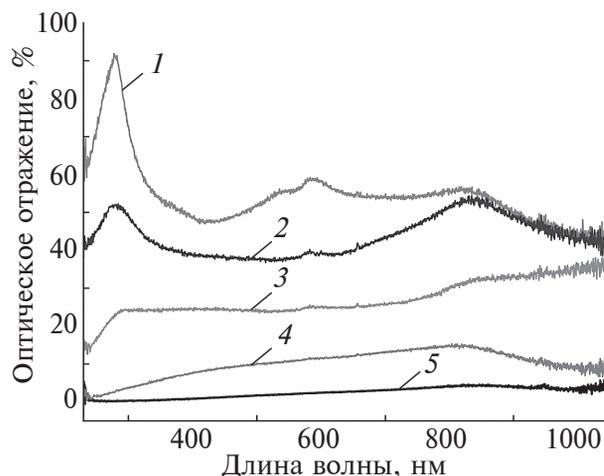


Рис. 4. Спектры оптического отражения исходной полированной подложки *c*-Ge (1) и образцов, имплантированных ионами ¹¹⁵In⁺, при различных D : (2) 1.8×10^{15} ; (3) 3.6×10^{15} ; (4) 1.3×10^{16} и (5) 1.9×10^{16} ион/см².

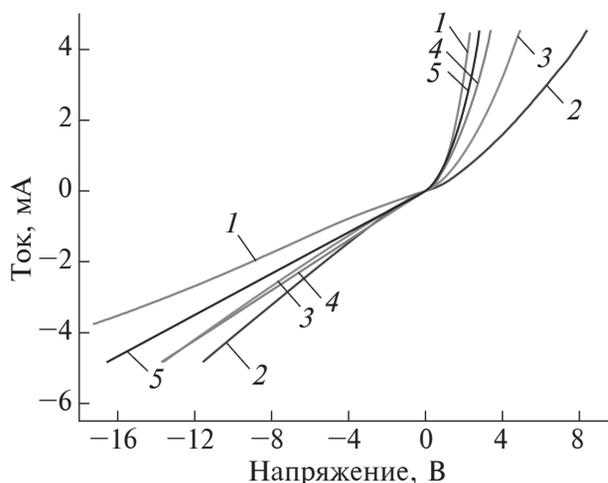


Рис. 5. ВАХ для образцов: *c*-Ge (1), а также *c*-Ge, имплантированных ионами ¹¹⁵In⁺ с $E = 30$ кэВ, $J = 5$ мкА/см² и различными D : (2) 1.8×10^{15} ; (3) 3.6×10^{15} ; (4) 1.3×10^{16} и (5) 1.9×10^{16} ион/см².

Как было отмечено во введении, оптическим свойствам образцов In:PGe, сформированных ионной имплантацией, значимого внимания в научной литературе ранее не уделялось. Спектры оптического отражения исходной полированной подложки *c*-Ge и имплантированных образцов In:PGe для различных значений D приведены на рис. 4.

На коротковолновом участке спектра отражения исходной полированной подложки *c*-Ge находятся известные полосы с максимумами главного пика 276 нм (4.5 эВ) и двойного пика около 564 нм (2.2 эВ) [30, 31]. Коротковолновый максимум соответствует межзонным переходам $X_4 \rightarrow X_1$

и $S_4 \rightarrow S_1$ в седловых точках M_1 и M_2 зоны Бриллюэна. Пик при 564 нм обусловлен переходом $L_3 \rightarrow L_1$ в седловой точке M_1 и объясняется спин-орбитальным взаимодействием электрона валентной зоны в состоянии L_3 , или L_3 . Кроме того, для Ge в длинноволновой области спектра наблюдается низкоинтенсивная широкая полоса оптического отражения с максимумом вблизи 820 нм (1.5 эВ). Данная полоса присутствует в спектрах Ge, приведенных в различных публикациях, например, в работе [32] указана полоса отражения Ge пленки в области между 800 и 1000 нм, и согласно спектру диэлектрических констант полоса определяется переходом $L_3 \rightarrow L_1$. Таким образом, рассматриваемый спектральный диапазон на рис. 4 располагается в более коротковолновой области относительно значения, определяемого энергией запрещенной зоны в Ge 0.7 эВ (1771 нм), поэтому все наблюдаемые оптические полосы отражения определяются межзонами переходами. Степень кристалличности Ge идентифицируется непосредственно интенсивностью полос 276 и 564 нм [33]. Как следует из рис. 4 (кривые а–г), с ростом D наблюдается монотонное снижение интенсивностей данных полос отражения вследствие аморфизации имплантированного слоя In:PGe, что согласуется с ранее полученными результатами по электронной микродифракции [25, 26]. В облучаемых полупроводниках процесс аморфизации при низкоэнергетической имплантации происходит при генерации и накоплении радиационных дефектов уже при малых D порядка 10^{13} ион/см² [34], сопровождающихся образованием в приповерхностном слое образца локальных аморфных областей внутри исходной кристаллической решетки *c*-Ge, сменяющихся при увеличении D полной аморфизацией облученного объема образца.

Понижение оптического отражения поверхности Ge также происходит в результате ее наноструктуризации с проявлением на этих структурах интенсивного Рэлеевского рассеяния света, как было упомянуто во введении [10–12]. Из сопоставления поверхностных микроструктур слоев In:PGe (рис. 3) и спектров отражения (рис. 4) можно заключить, что развитие пористой поверхности от сотовой структуры до губчатой с нанонитями приводит к понижению коэффициента отражения на всем рассматриваемом спектральном диапазоне 220–1050 нм до величины менее 5%. При этом, начиная с $D = 1.9 \times 10^{16}$ ион/см², образцы приобретают насыщенный черный цвет (черный Ge) относительно светлой серебристой подложки *c*-Ge. Дальнейшее увеличение D не приводит к изменению пористой структуры и спектра отражения образцов In:PGe.

С целью оценки возможности рассеивать свет 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 заключить 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.

Качественно схожее уменьшение отражательной способности с повышением D было зарегистрировано ранее и для губчатых слоев Ag:PGe, состоящих из переплетающихся нанонитей, сформированных облучением *c*-Ge ионами $^{108}\text{Ag}^+$ с $E = 30$ кэВ и $D = 6.2 \times 10^{16} - 1.5 \times 10^{17}$ ион/см² [35]. Однако для образцов Ag:PGe на значительной части спектрального диапазона 400–1050 нм коэффициент отражения не опускался ниже 20% по сравнению с In:PGe, а цвет при визуальном наблюдении оказывался темно-серым. Несмотря на качественное подобие структур слоев In:PGe и Ag:PGe, наблюдаемых на СЭМ-изображениях, между ними присутствуют определенные гранулометрические различия, а именно диаметры нанонитей в In:PGe (рис. 3в, г) примерно в два раза меньше по сравнению с образцами Ag:PGe [19, 21]. Помимо этого, следует отметить, что увеличение пространства между нанонитями и их утолщение в In:PGe с ростом D (рис. 3в, г) приводит к существенному снижению интегрального оптического поглощения (рис. 4, кривые 4, 5). Поэтому можно заключить, что, используя физический метод облучения поверхности пластин *c*-Ge ионами $^{115}\text{In}^+$ с $E = 30$ кэВ и $D = 1.9 \times 10^{16}$ ион/см², удастся формировать эффективное антиотражающее оптическое покрытие, функционирующее на всем участке видимого диапазона спектра.

Ионная имплантация позволяет синтезировать металлические наночастицы в объеме облучаемых матриц [21]. В случае ионного синтеза наночастиц благородных металлов, например Cu или Ag в стеклах, в оптическом спектре отражения проявляются селективные полосы, обусловленные эффектом плазмонного резонанса [36, 37]. Наночастицы In также способны проявлять плазмонное оптическое поглощение и отражение, в частности, в районе 200 нм, находясь в вакууме [38]. Однако из рис. 4 следует, что наночастицы In, находящиеся в образцах In:PGe, на интеграль-

ное отражение имплантированных слоев влияния не оказывают. Это происходит, по-видимому, вследствие высокого значения показателя преломления Ge и вызванного этим размытия селективных плазмонных полос наночастиц In.

Применение антиотражающих оптических слоев на основе PGe для их использования в фотоприемных устройствах требует описания их проводящих электрических свойств, в частности, вольт-амперных характеристик.

На рис. 5 приведены вольт-амперные характеристики имплантированных образцов In:PGe и для сравнения исходной подложки c-Ge. Кривая вольт-амперной характеристики для подложки c-Ge *n*-типа (рис. 5, кривая 1) демонстрирует типичную структуру барьера Шоттки [39], обусловленную контактом металлического электрода (зонда) с поверхностью полупроводника. Кривая вольт-амперной характеристики имплантированного материала при наименьшей $D = 1.8 \times 10^{15}$ ион/см², при которой формируются In:PGe, несколько отличается от кривой исходной подложки c-Ge. Как видно из положительной ветви, напряжение растет менее быстро в присутствии слоя In:PGe на подложке c-Ge по сравнению с c-Ge, в то время как отрицательная ветвь падает более резко при уменьшении напряжения в имплантированном образце (рис. 5, кривая 2). Подобное поведение вольт-амперных характеристик классического c-Ge фотодиода и PGe слоя, сформированного электрохимическим анодированием, наблюдалось в работе [40]. Очевидно, что поведение вольт-амперных характеристик для In:PGe также типично для барьера Шоттки. По-видимому, различие кривых вольт-амперных характеристик для c-Ge и In:PGe связано с образованием имплантированного слоя на поверхности c-Ge, появлением радиационных дефектов и формированием пористой структуры. При этом кривая для образца In:PGe определяется суперпозицией проводимостей в имплантированном слое In:PGe и в подложке c-Ge. Повышение $D = 3.6 \times 10^{15}$ ион/см² приводит к тому, что положительная ветвь вольт-амперных характеристик становится более крутой (рис. 5, кривая 3), чем у кривой для имплантированного при малой D образца In:PGe. Можно сделать вывод, что в результате имплантации при более высоких D в приповерхностном слое концентрация электрических носителей становится выше. Это может быть связано с уменьшением количества радиационных дефектов, а также присутствием в имплантированном слое металла In, обеспечивающего повышенную электронную проводимость.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные в работе результаты демонстрируют возможность формирования антиотражающего оптического покрытия из тонкого (~20 нм) губчатого слоя нанопористого Ge (черного Ge), состоящего из переплетающихся нанонитей, при облучении подложки c-Ge ионами ¹¹⁵In⁺ с $E = -30$ кэВ и дозах $D = 1.9-7.2 \times 10^{16}$ ион/см². Сформированные слои In:PGe характеризуются низкой отражательной способностью (~5 %) в широком оптическом спектральном диапазоне 200–1050 нм. Дополнительно показано, что с ростом D происходит изменение морфологии имплантируемой поверхности c-Ge при формировании на ней пор, которая последовательно меняется от сотовой к лабиринтовой и впоследствии к губчатой структуре, состоящей из переплетающихся аморфных нанонитей.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа проводилась в рамках выполнения госзадания ФИЦ КазНЦ РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Raut H.K., Ganesh V.A., Nair A.S., Ramakrishna S. // Energy Environ. Sci. 2011. V. 4. P. 3779. <http://doi.org/10.1039/c1ee01297e>
2. Cai J., Qi L. // Mater. Horiz. 2015. V. 2. P. 37. <http://doi.org/10.1039/c4mh00140k>
3. Khan S.B., Wu H., Pan C., Zhang Z. // Research Rev. J. Mater. Sci. 2017. V. 5. P. 36. <http://doi.org/10.4172/2321-6212.1000192>
4. Shanmugam N., Pugazhendhi R., Elavarasan R.M. et al. // Energies. 2020. V.13. P. 2631. <http://doi.org/10.3390/en13102631>
5. Han Lu., Zhao H. // Opt. Express. 2014. V. 22. № 26. P. 31908. <http://doi.org/10.1364/OE.22.031907>
6. Liu S., Tso C.Y., Lee H.H. et al. // Sci. Reports. 2020. V. 10. P. 11376. <http://doi.org/10.1038/s41598-020-68411-6>
7. Yelisseyev A.P., Isaenko L.I., Lobanov S.I. et al. // Opt. Mater. Express. V. 12. № 4. P. 1593. <http://doi.org/10.1364/OME.455050>
8. Chang C.-C., Huang C.-H. // Electronics. 2022. V. 11. P. 2068. <http://doi.org/10.3390/electronics11132068>
9. Kim S., Jeong G.S., Park N.Y., Choi J.-Y. // Micromachines. 2021. V. 12. P. 119. <http://doi.org/10.3390/mi202119>

10. *Schicho S., Jaouad A., Sellmer C. et al.* // *Mater. Lett.* 2013. V. 94. P. 86.
<http://doi.org/10.1016/j.matlet.2012.12.014>
11. *Steglich M., Kasebier T., Kley E.-B., Tunnermann A.* // *Appl. Phys. A.* 2016. V. 122. P. 836.
<http://doi.org/10.1007/s00339-016-0318-y>
12. *Chueh Y.-L., Fan Z., Takei K. et al.* // *Nano Lett.* V. 10. P. 520.
<http://doi.org/10.1021/nl903366z>
13. *Nayak B., Gupta M.C., Kolasinski K.W.* // *Nanotechnology.* 2007. V. 18. P. 195302.
<http://doi.org/10.1088/0957-4484/18/19/195302>
14. *Kaufmann R., Isella G., Sanchez-Amores A. et al.* // *J. Appl. Phys.* 2011. V. 110. P. 023107.
<http://doi.org/10.1063/1.3608245>
15. *Tang L., Kocabas S.E., Latif S. et al.* // *Nat. Photonics.* 2008. V. 2. P. 226.
<http://doi.org/10.1038/nphoton.2008.30>
16. *Posthuma N.E., van der Heide J., Flamand G., Poortmans J.* // *IEEE Trans. Electron. Dev.* 2007. V. 54. P. 1210.
<http://doi.org/10.1109/TED.2007.894610>
17. *Gilbert L.R., Messier R., Roy R.* // *Thin solid films.* 1978. V. 54. P. 149.
18. *Kadokia N., Naczas S., Bakhru H., Huang M.* // *Appl. Phys. Lett.* 2010. V. 97. P. 191912.
19. *Rogov A.M., Nuzhdin V.I., Valeev V.F., Stepanov A.L.* // *Composites Commun.* 2020. V. 19. P. 6.
<http://doi.org/10.1016/j.coco.2020.01.002>
20. *Степанов А.Л., Нуждин В.И., Рогов А.М., Воробьев В.В.* Формирование слоев пористого кремния и германия с металлическими наночастицами. Казань: ФИЦПРЕСС, 2019. 198 с.
21. *Auret F.D., van Rensburg P.J.J., Hayes M. et al.* // *Appl. Phys. Lett.* 2006. V. 89. P. 152123.
22. *Stepanov A.L., Zhikharev V.A., Hole D.E., Townsend P.D.* // *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B.* V. 166. P. 26 (2000).
23. *Nastasi M., Mayer J.W., Hirvonen J.K.* *Ion-solid interactions. Fundamentals and applications.* Cambridge: Cambridge Univ. Press., 1996. 540 p.
24. *Holland O.W., Appleton B.R., Narayan J.* // *J. Appl. Phys.* 1983. V. 54. P. 2295.
25. *Appleton B.R., Holland O.W., Poker D.B. et al.* // *Nucl. Instr. Meeth. Phys. Res. B.* 1985. V. 7-8. P. 639.
26. *Gavrilin I.M., Kudryashova Yu.O., Kuz'mina A.A. et al.* // *J. Electroanalytic. Chem.* 2021. V. 888. P. 115209.
<http://doi.org/10.1016/j.jelechem.2021.115209>
27. *Feng R., Kremer F., Sprouster D.J. et al.* // *Appl. Phys. Lett.* 2015. V. 107. P. 212101.
28. *Feng R., Kremer F., Sprouster D.J. et al.* // *J. Appl. Phys.* 2015. V. 118. P. 165701.
29. *Donovan T.M., Ashley E.J.* // *J. Opt. Soc. Am.* 1964. V. 54. № 9. P. 1141.
30. *Тайц Я.* // *УФН.* 1968. Т. 94. № 3. С. 501.
<http://doi.org/10.3367/UFNr.0094.196803e.0501>
31. *Liu H., Li S., Sun P. et al.* // *Mater. Sci. Semicond. Processing.* 2018. V. 83. P. 58.
<http://doi.org/10.1016/j.mssp.2018.04.019>
32. *Donovan T.M., Spicer W.E., Bennett J.M., Ashley E.J.* // *Phys. Rev. B.* 1970. V. 2. № 2. P. 397.
33. *Koffel S., Scheiblin P., Claverie A., Benassayag G.* // *J. Appl. Phys.* 2009. V. 105. P. 13528.
<http://doi.org/10.1063/1.3041653>
34. *Stepanov A.L., Rogov A.M.* // *Opt. Commun.* 2020. V. 474. P. 126052.
35. *Stepanov A.L., Hole D.E., Townsend P.D.* // *J. Non-Cryst. Solids.* 1999. V. 244. P. 275.
36. *Stepanov A.L., Hole D.E., Townsend P.D.* // *Nucl. Instr. Meeth. Phys. Res. B.* 2000. V. 166–167. P. 882.
37. *Ho W.-J., Yang H.-Y., Liu J.-J. et al.* // *Appl. Surf. Sci.* 2020. V. 508. P. 145275.
<http://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.145275>
38. *Dimoulas A., Tsipas P., Sotirpoulos A.* // *Appl. Phys. Lett.* 2006. V. 89. P. 252110.
39. *Akkari E., Touayar. O.* // *Int. J. Nanotechnology.* 2013. V. 10. P. 553.

Formation of Nanoporous Germanium Layers by Irradiation with Indium Ions

A. L. Stepanov^{1,*}, V. I. Nuzhdin¹, V. F. Valeev¹, A. M. Rogov¹, D. A. Konovalov¹

¹Zavoisky Physical-Technical Institute, FRC Kazan Scientific Center,
Russian Academy of Sciences, Kazan, Russian Federation

*e-mail: aanstep@gmail.com

Currently, thin nanoporous Ge layers are applied in various technological devices, such as, for example, in the anode structures of lithium-ion batteries, IR-absorbing gas sensors, etc. A separate interesting application of such layers is their use as highly effective antireflection optical coatings for various photodetectors and solar cells. This study is devoted to the problem of creating an antireflection coating on a c-Ge surface using low-energy high-dose implantation of $^{115}\text{In}^+$ ions in a vacuum, as opposed to the generally accepted chemical method, which leads to the accumulation of chemical reaction residues in the created nanoporous structures. The study results of the surface modification of polished monocrystal c-Ge substrate irradiated with $^{115}\text{In}^+$ ions with an energy of 30 keV are presented at a current density of $5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ and a wide range of high doses of $1.0 \times 10^{14} - 7.2 \times 10^{16}$ ions/ cm^2 . Morphological analysis of surface topography was carried out using high-resolution scanning electron microscopy. The appearance and change in the morphology of porous layers with increasing ion dose were determined. At the lowest dose value of 1.8×10^{15} ions/ cm^2 , a hole porous structure with nanometer round holes is formed. When the critical dose value of 1.9×10^{16} ions/ cm^2 is exceeded, the formation of a spongy porous structure formed by intertwining nanowires is observed, geometric parameters of which do not further change with increasing dose. By measuring the optical reflection spectra of the implanted layers, it was shown that the formed material is characterized by a low reflectance in the spectral region of 220–1050 nm and can serve as an effective antireflection coating.

Keywords: ion implantation, nanoporous germanium, indium ions, ion dose and energy, current density in the ion beam, surface morphology, electron scanning microscopy, optical anti-reflection coating, optical reflection, current-voltage characteristics.