

08

Формирование дифракционной решетки на основе нанопористого германия имплантацией ионов висмута

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

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

Поступило в Редакцию 24 апреля 2025 г.

В окончательной редакции 24 апреля 2025 г.

Принято к публикации 23 июня 2025 г.

Сформирована дифракционная решетка на основе слоя нанопористого Ge (PGe) методом облучения ионами $^{209}\text{Bi}^{++}$ подложки монокристаллического *c*-Ge (Bi:PGe) через сетчатую медную маску с размером ячеек $40\ \mu\text{m}$ при энергии $E = 72\ \text{keV}$, плотности тока в ионном пучке $J = 5\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$ и дозе $D = 6.2 \cdot 10^{15}\ \text{ion}/\text{cm}^2$. В процессе ионной имплантации в немаскированных областях облучаемого *c*-Ge происходит распухание слоя Bi:PGe. Формирование периодических микроструктур Bi:PGe на поверхности *c*-Ge контролировалось методами оптической, электронной и зондовой микроскопии. Эффективность функционирования дифракционной решетки показана путем ее зондирования излучением гелий-неонового лазера.

Ключевые слова: нанопористый германий, ионная имплантация, дифракционная решетка.

DOI: 10.61011/PJTF.2025.17.60975.20357

В современных фотонных устройствах на основе Ge, таких как солнечные батареи [1], оптоэлектронные преобразователи [2], фотодиоды [3], фотодетекторы [4] и др., применяется поверхностное микроструктурирование для проявления различных оптических эффектов. К таким тонкопленочным микроструктурам относятся, например, усилители поглощения [5], антиотражающие покрытия [6], различные дифракционные элементы [7,8].

Тонкопленочные дифракционные оптические элементы могут быть созданы на основе слоев нанопористого Ge (PGe) [9]. Слои PGe в литературе носят условное название „черный Ge“ [10]. В работе [10] показан способ создания дифракционных решеток на слоях PGe методом импринтинга (штамповки-получения оттиска). Для этого периодический рельеф первоначально формируется на поверхности мастер-штампа из твердого материала при помощи традиционной литографии. Затем мастер-штамп с заданной микроструктурой накладывается на подложку Ge, содержащую слой PGe, предварительно изготовленного каким-либо методом. После этого происходит сжатие (впечатывание) мастер-штампа со слоем PGe. При приложенном давлении нанопористый слой выборочно механически деформируется (или подвергается дроблению) в локализованных микроструктурированных областях. Таким образом, данный способ предусматривает проведение нескольких технологических операций и не позволяет создавать дифракционные решетки в одном технологическом подходе.

Одним из перспективных методов формирования слоев PGe на поверхности монокристаллических (*c*-Ge) или аморфных (*a*-Ge) подложек является ионная имплантация [11]. В то же время в работах было продемонстрировано получение дифракционных периодических микроструктур облучением различными ионами через маски

на диэлектрических подложках: алмазе (B^+) [12], полимере (Ag^+) [13], стекле (He^+ , N^+ , Ag^+ , Au^+) [14–16] и LiF (Cu^+ , Ag^+) [17]. Ранее дифракционные решетки на основе пористых сред с помощью облучения ионами через маску не создавались. Задача настоящей работы заключается в исследовании возможности формирования методом ионной имплантации, на примере Bi^{++} , через маску оптической дифракционной периодической микроструктуры в одном технологическом цикле одновременно с созданием упорядоченных фрагментов из PGe, являющихся элементами решетки.

Следует отметить, что слои Bi:PGe могут быть получены по технологии фокусированных ионных пучков в колонне электронных микроскопов [18]. Однако обрабатываемые площади образцов при этом составляют только порядка нескольких микрометров. Поэтому данный подход не может быть эффективно использован на практике для создания масштабных (например, сантиметровых) периодических дифракционных элементов.

Дополнительно отметим, что интерес к сплавам Bi с Ge и микроструктурам на их основе обусловлен перспективами применения в качестве анодов магний-ионных аккумуляторных батарей [19].

Для создания дифракционной решетки на основе PGe подложка *c*-Ge марки ГДГ-45 толщиной $0.5\ \text{mm}$ с кристаллографической ориентацией (111) была подвергнута ионной имплантации. Облучение проводилось двухзарядными ионами Bi^{++} с $E = 72\ \text{keV}$, $D = 6.2 \cdot 10^{15}\ \text{ion}/\text{cm}^2$ и $J = 5\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$ на ионном ускорителе ИЛУ-3 через поверхностную маску — медную сетку с размером квадратных ячеек $40\ \mu\text{m}$. Локальная морфология и структура поверхности имплантированного *c*-Ge были исследованы на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Merlin (Carl Zeiss) при

ускоряющем напряжении 5 кВ и плотности тока 300 рА, а также на сканирующем зондовом микроскопе (СЗМ) Dimension FastScan (Bruker) методом количественного наномеханического картирования. Оптическая характеристика сформированных решеток проводилась с помощью оптического микроскопа Полар-1 (Микромед). Регистрация оптических дифракционных картин осуществлялась зондированием решетки гелий-неоновым лазером на длине волны 632.8 нм.

Неоднородное распределение имплантируемых ионов в приповерхностной области Ge, облучаемого ионами Bi^{++} с $E = 72$ кэВ, было промоделировано с использованием компьютерной программы DYNA, физические принципы расчета которой описаны в работе [20]. В программе учтены динамические изменения химического состава приповерхностного слоя за счет эффектов парных столкновений ускоренных ионов с атомами облучаемой матрицы и их распыления. Моделирование показывает, что после облучения ионы Bi^{++} должны располагаться в объеме Ge от поверхности по гауссовой кривой с максимумом на глубине $R_p \sim 21.8$ и с разбросом пробега ионов, равным $\Delta R_p \sim 7.6$ нм. Расчетная толщина легированного слоя $h = R_p + 2\Delta R_p$ составляет порядка 37 нм.

На рис. 1, *a* приведено СЭМ-изображение поверхности имплантированного образца Bi:PGe , на котором видно, что поверхность представляет собой нанопористый слой губчатой структуры, состоящей из переплетающихся нанонитей Ge со средним диаметром ~ 10 нм. Сформированная облучением через маску периодическая структура показана на СЭМ-изображении (рис. 1, *b*). Периодическая микроструктура состоит из чередующихся светлых квадратных ячеек, относящихся к имплантированным участкам поверхности образца со слоевой структурой Bi:PGe , разделенных гладкими дорожками (темные области) необлученного c -Ge. Размер сторон имплантированных участков соответствует размеру ячеек используемой маски 40 μm .

Для дополнительной характеристики структуры образца Bi:PGe были проведены СЗМ-измерения, результаты которых приведены на рис. 2. Темная область перекрестия относится к поверхности исходной подложки c -Ge, закрываемой при имплантации маской. Из рисунка следует, что при заданных условиях имплантации происходит заметное распухание поверхности (увеличение объема облучаемого материала Bi:PGe от исходного Ge) и образуется ступенька. При этом измеренная по профилю поверхности высота распухающего слоя PGe составляет порядка 100–110 нм, что, по-видимому, и определяет эффективную рабочую толщину антиотражающего оптического покрытия.

Поверхностные периодические микроструктуры на имплантированной ионами Bi^{++} через маску подложке c -Ge наблюдались также на оптическом микроскопе (рис. 3, *a*). Вся поверхность образца с размером около сантиметра представляет собой упорядоченную решетку

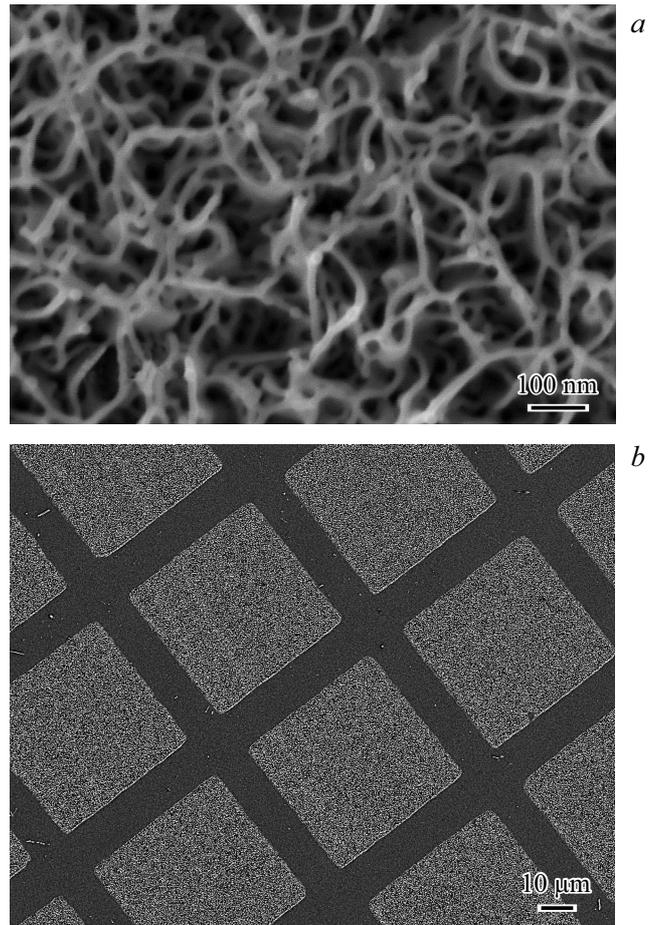


Рис. 1. *a* — СЭМ-изображение поверхности c -Ge, имплантированной ионами Bi^{++} при $E = 72$ кэВ, $J = 5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ и $D = 6.2 \cdot 10^{15}$ ion/cm^2 . *b* — СЭМ-изображение микроструктурированного слоя Bi:PGe , сформированного ионной имплантацией.

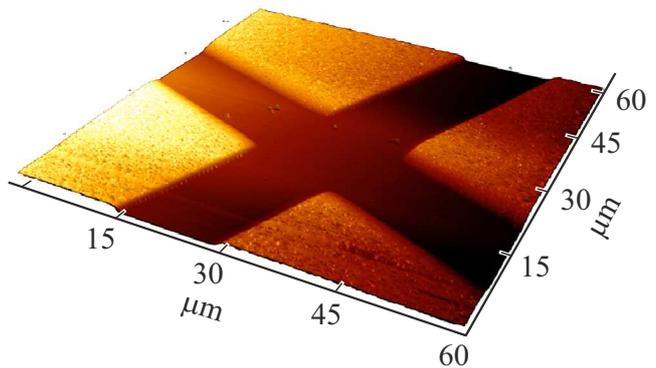


Рис. 2. СЗМ-изображение поверхности c -Ge, имплантированной ионами Bi^{++} при $E = 72$ кэВ, $J = 5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ и $D = 6.2 \cdot 10^{15}$ ion/cm^2 .

с квадратными ячейками. Темные квадратные ячейки соответствуют имплантированным областям Bi:PGe , светлые дорожки состоят из c -Ge. Подобные периодические

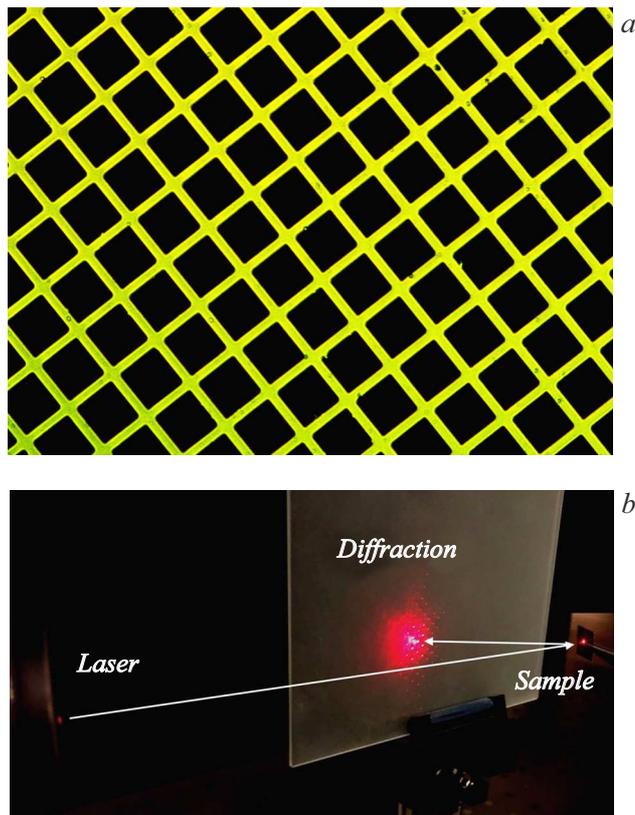


Рис. 3. *a* — изображение микроструктурированного слоя Bi:PGе, полученное на оптическом микроскопе. Размер ячейки решетки $40\ \mu\text{m}$. *b* — изображение картины рассеяния на экране, полученное на отражении от дифракционной решетки при зондировании гелий-неоновым лазером.

структуры могут играть роль фотонных кристаллов и дифракционных оптических элементов. В качестве иллюстрации на рис. 3, *b* приведено дифракционное изображение, регистрируемое при зондировании периодически микроструктурированного элемента на основе Bi:PGе гелий-неоновым лазером на отражение. Очевидно, что, манипулируя режимами ионной имплантации, меняя тем самым структуру Ge и используя эффективный показатель преломления отдельных областей Bi:PGе в решетке, можно управлять ее оптическими и дифракционными элементами.

Таким образом, в настоящей работе рассмотрен процесс низкоэнергетической высокодозовой имплантации ионами Bi^{++} подложки *c*-Ge через поверхностную маску и продемонстрирован новый способ создания дифракционной решетки на основе периодических элементов из губчатого слоя Bi:PGе (черного германия), состоящего из переплетающихся нанонитей. В результате на поверхности *c*-Ge получена оптическая дифракционная микроструктура, фазовый контраст в которой обеспечивается Bi:PGе- и *c*-Ge-областями.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках проекта РФФ № 25-29-00022.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Z. Zhou, W. Liu, Y. Guo, H. Huang, X. Ding, *Coatings*, **12**, 1653 (2022). DOI: 10.3390/coatings12111653
- [2] D. Cavalcoli, M.A. Fazio, *Mater. Sci. Semicond. Process.*, **92**, 28 (2019). DOI: 10.1016/j.mssp.2018.05.027
- [3] J. Song, S. Yuan, C. Cui, Y. Wang, Z. Li, A.X. Wang, C. Zeng, J. Xia, *Nanophotonics*, **10**, 1081 (2021). DOI: 10.1515/nanoph-2020-0455
- [4] S. An, Y. Liao, S. Shin, M. Kim, *Adv. Mater. Technol.*, **7**, 2100912 (2022). DOI: 10.1002/admt.2021100912
- [5] Y. Zhang, X. Cao, Y. Ding, Z. Xue, X. Liu, S. Li, J. Sun, Y. Jin, A. Wu, *IEEE Photon. J.*, **14**, 464506 (2022). DOI: 10.1109/JPHOT.2022.3207805
- [6] K. Wang, Y. Zhang, J. Chen, Q. Li, F. Tang, X. Ye, W. Zheng, *Coatings*, **14**, 262 (2024). DOI: 10.3390/coatings14030262
- [7] L. Luo, S. Shan, X. Li, *Sensors*, **24**, 6617 (2024). DOI: 10.3390/s24206617
- [8] Y. Wang, Y. Yuan, K. Zhang, *Adv. Phys. Res.*, **3**, 2400076 (2024). DOI: 10.1002/apxr.202400076
- [9] Y. Chen, C. Zhang, Z. Yi, J. Wu, Y. Zhang, L. Bian, L. Liu, X. Ye, H. Yang, H. Li, *Solar Energy Mater. Solar Cell*, **248**, 112005 (2022). DOI: 10.1016/j.solmat.2022.112005
- [10] S.M. Weiss, J.D. Ryckman, M. Liscidini, J.E. Spie, *Direct imprinting of porous substrates*, patent US N 9352543B2 (2016).
- [11] А.Л. Степанов, В.И. Нуждин, А.М. Рогов, В.В. Воробьев, *Формирование слоев пористого кремния и германия с металлическими наночастицами* (ФИЦПРЕСС, Казань, 2019).
- [12] Т.С. Кавецкий, М.Ф. Галяутдинов, В.Ф. Валеев, В.И. Нуждин, Ю.Н. Осин, А.Б. Евлюхин, А.Л. Степанов, *Письма в ЖТФ*, **39** (13), 17 (2013). [T.S. Kavetskii, M.F. Galyatdinov, V.F. Valeev, V.I. Nuzhdin, Yu.N. Osin, A.B. Evlyukhin, A.L. Stepanov, *Tech. Phys. Lett.*, **39** (7), 591 (2013). DOI: 10.1134/S1063785013070067].
- [13] В.И. Нуждин, В.Ф. Валеев, М.Ф. Галяутдинов, Ю.Н. Осин, А.Л. Степанов, *Квантовая электроника*, **48** (1), 82 (2018). [V.I. Nuzhdin, V.F. Valeev, M.G. Galyautdinov, Yu.N. Osin, A.L. Stepanov, *Quantum Electron.*, **48** (1), 82 (2018). DOI: 10.1070/QEL16499].
- [14] I. Banyasz, M. Fried, C. Duesco, Z. Vertesy, C. Hajdu, *Proc. SPIE*, **3291**, 55 (1988). DOI: 10.1117/12.310575
- [15] А.Л. Степанов, В.И. Нуждин, М.Ф. Галяутдинов, В.Ф. Валеев, Н.В. Курбатова, В.В. Воробьев, Ю.Н. Осин, *Изв. РАН. Сер. физ.*, **82** (8), 1153 (2018). DOI: 10.1134/S0367676518080409 [A.L. Stepanov, V.I. Nuzhdin, M.F. Galyautdinov, V.F. Valeev, N.V. Kurbatova, V.V. Vorobev, Y.N. Osin, *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.*, **82** (8), 1047 (2018). DOI: 10.3103/S1062873818080403].
- [16] G. Wang, J. Wang, H. Dai, C. Liu, *Opt. Commun.*, **482**, 126689 (2021). DOI: 10.1016/j.optcom.2020.126589

- [17] V.P. Dresvyanskiy, V.L. Paperny, A.A. Chernykh, A.L. Rakevich, E.F. Martynovich, *AIP Conf. Proc.*, **2392**, 40007 (2021). DOI: 10.1063/5.0062087
- [18] R. Böttger, K.-H. Heinig, L. Bischoff, *Appl. Phys. A*, **113**, 53 (2013). DOI: 10.1007/s00339-013-7911-0
- [19] Z. Zhang, M. Song, C. Si, W. Cui, Y. Wang, *eScience*, **3**, 100070 (2023). DOI: 10.1016/j.esci.2022.07.004
- [20] A.L. Stepanov, V.A. Zhikharev, D.E. Hole, P.D. Townsend, I.B. Khaibullin, *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B*, **166-167**, 26 (2000). DOI: 10.1016/S0168-583X(99)00641-2