

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2817009

Антиотражающее оптическое покрытие на основе пористого германия

Патентообладатель: *Федеральное государственное бюджетное учреждение науки "Федеральный исследовательский центр "Казанский научный центр Российской академии наук" (RU)*

Авторы: *Степанов Андрей Львович (RU), Нуждин Владимир Иванович (RU), Валеев Валерий Фердинандович (RU), Коновалов Дмитрий Александрович (RU)*

Заявка № 2023117998

Приоритет изобретения 07 июля 2023 г.

Дата государственной регистрации
в Государственном реестре изобретений
Российской Федерации 09 апреля 2024 г.

Срок действия исключительного права
на изобретение истекает 07 июля 2043 г.

*Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности*

ДОКУМЕНТ ПОДПИСАН ЭЛЕКТРОННОЙ ПОДПИСЬЮ
Сертификат 429b6a0fe3853164baf96f83b73b4aa7
Владелец **Зубов Юрий Сергеевич**
Действителен с 10.05.2023 по 02.08.2024

Ю.С. Зубов





(51) МПК
H01L 21/033 (2006.01)
H01L 21/18 (2006.01)
H01L 31/0264 (2006.01)
C30B 29/08 (2006.01)
C30B 31/22 (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) **ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

(52) СПК

H01L 21/02373 (2023.08); *H01L 21/033* (2023.08); *H01L 21/18* (2023.08); *H01L 31/0264* (2023.08); *C30B 29/08* (2023.08); *C30B 31/22* (2023.08)

(21)(22) Заявка: 2023117998, 07.07.2023

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
07.07.2023

Дата регистрации:
09.04.2024

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 07.07.2023

(45) Опубликовано: 09.04.2024 Бюл. № 10

Адрес для переписки:

420088, Респ. Татарстан, г. Казань, ул. Арбузова,
8, Калачев Алексей Алексеевич

(72) Автор(ы):

Степанов Андрей Львович (RU),
 Нуждин Владимир Иванович (RU),
 Валеев Валерий Фердинандович (RU),
 Коновалов Дмитрий Александрович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное бюджетное
 учреждение науки "Федеральный
 исследовательский центр "Казанский
 научный центр Российской академии наук"
 (RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете
 о поиске: DEBI PRASSAD DATTA,
 ТАПОВРАТА SOM, Strongly antireflective nano-
 textured Ge surface by ion-beam induced self-
 organization, Solar Energy, 2021, v. 223, p.p. 367-
 375. RU 2737692 C1, 02.12.2020. JPS 58176978 A,
 17.10.1983. MARTIN STEGLICH et al., Black
 Germanium fabricated by reactive ion etching,
 Appl. Phys. A, 2016, 122: 836.

(54) Антиотражающее оптическое покрытие на основе пористого германия

(57) Формула изобретения

Антиотражающее оптическое покрытие на основе ионно-имплантированного слоя пористого германия на подложке монокристаллического германия, отличающееся тем, что антиотражающее оптическое покрытие содержит тонкий поверхностный слой пористой структуры германия толщиной 30 нм с ионно-имплантированной примесью индия, выполненный имплантацией подложки монокристаллического германия ионами индия с энергией 5-50 кэВ, дозой облучения $1,0 \cdot 10^{15}$ - $1,8 \cdot 10^{16}$ ион/см² и плотностью тока в ионном пучке 1-15 мкА/см².



(51) МПК
H01L 21/033 (2006.01)
H01L 21/18 (2006.01)
H01L 31/0264 (2006.01)
C30B 29/08 (2006.01)
C30B 31/22 (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

H01L 21/02373 (2023.08); *H01L 21/033* (2023.08); *H01L 21/18* (2023.08); *H01L 31/0264* (2023.08); *C30B 29/08* (2023.08); *C30B 31/22* (2023.08)

(21)(22) Заявка: 2023117998, 07.07.2023

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
07.07.2023

Дата регистрации:
09.04.2024

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 07.07.2023

(45) Опубликовано: 09.04.2024 Бюл. № 10

Адрес для переписки:

420088, Респ. Татарстан, г. Казань, ул. Арбузова,
8, Калачев Алексей Алексеевич

(72) Автор(ы):

Степанов Андрей Львович (RU),
 Нуждин Владимир Иванович (RU),
 Валеев Валерий Фердинандович (RU),
 Коновалов Дмитрий Александрович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное бюджетное
 учреждение науки "Федеральный
 исследовательский центр "Казанский
 научный центр Российской академии наук"
 (RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете
 о поиске: DEBI PRASSAD DATTA,
 ТАПОВРАТА SOM, Strongly antireflective nano-
 textured Ge surface by ion-beam induced self-
 organization, Solar Energy, 2021, v. 223, p.p. 367-
 375. RU 2737692 C1, 02.12.2020. JPS 58176978 A,
 17.10.1983. MARTIN STEGLICH et al., Black
 Germanium fabricated by reactive ion etching,
 Appl. Phys. A, 2016, 122: 836.

(54) Антиотражающее оптическое покрытие на основе пористого германия

(57) Реферат:

Изобретение относится к оптической и оптоэлектронной отраслям промышленности и может быть использовано при изготовлении сенсоров изображений, фотодетекторов, солнечных элементов. Антиотражающее оптическое покрытие на основе ионно-имплантированного слоя пористого германия на подложке монокристаллического германия содержит тонкий поверхностный слой пористой структуры германия толщиной 30 нм с ионно-

имплантированной примесью индия. Указанный слой выполнен имплантацией подложки монокристаллического германия ионами индия с энергией 5-50 кэВ, дозой облучения $1,0 \cdot 10^{15}$ - $1,8 \cdot 10^{16}$ ион/см² и плотностью тока в ионном пучке 1-15 мкА/см². Выполненный таким образом слой позволяет предотвратить повышенное отражение от германиевых поверхностей. 2 ил.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
H01L 21/033 (2006.01)
H01L 21/18 (2006.01)
H01L 31/0264 (2006.01)
C30B 29/08 (2006.01)
C30B 31/22 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC

H01L 21/02373 (2023.08); *H01L 21/033* (2023.08); *H01L 21/18* (2023.08); *H01L 31/0264* (2023.08); *C30B 29/08* (2023.08); *C30B 31/22* (2023.08)

(21)(22) Application: **2023117998, 07.07.2023**

(24) Effective date for property rights:
07.07.2023

Registration date:
09.04.2024

Priority:

(22) Date of filing: **07.07.2023**

(45) Date of publication: **09.04.2024** Bull. № 10

Mail address:

**420088, Resp.Tatarstan, g. Kazan, ul. Arbuzova, 8,
Kalachev Aleksej Alekseevich**

(72) Inventor(s):

**Stepanov Andrei Lvovich (RU),
Nuzhdin Vladimir Ivanovich (RU),
Valeev Valerii Ferdinandovich (RU),
Konovalov Dmitrii Aleksandrovich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Federalnoe gosudarstvennoe biudzhethnoe
uchrezhdenie nauki "Federalnyi issledovatel'skii
tsentr "Kazanskii nauchnyi tsentr Rossiiskoi
akademii nauk" (RU)**

(54) **ANTIREFLECTION OPTICAL COATING BASED ON POROUS GERMANIUM**

(57) Abstract:

FIELD: optics; optoelectronics.

SUBSTANCE: invention relates to optical and optoelectronic industries and can be used in making image sensors, photodetectors and solar cells. Antireflection optical coating based on ion-implanted layer of porous germanium on substrate of monocrystalline germanium contains thin surface layer of porous structure of germanium with thickness of 30

nm with ion-implanted impurity of indium. Said layer is made by implantation of monocrystalline germanium substrate with indium ions with energy of 5–50 keV, radiation dose $1.0 \cdot 10^{15} - 1.8 \cdot 10^{16}$ ion/cm² and current density in ion beam 1–15 mA/cm².

EFFECT: layer made in such a way prevents increased reflection from germanium surfaces.

1 cl, 2 dwg

RU 2 817 009 C1

RU 2 817 009 C1

Изобретение относится к оптической и оптоэлектронной промышленности, в частности, к отдельным элементам таких устройств, как сенсоры изображений, фотодетекторы, солнечные элементы и др., сконструированных с использованием полупроводника - германия. Германий характеризуется высокой подвижностью электрических зарядов и достаточно высоким поглощением в видимой области спектра. В то же время германиевые поверхности устройств обладают излишне-высоким оптическим отражением, вследствие соответствующих значений коэффициента преломления (>4 в ближней ИК области спектра), что заметно уменьшает эффективность функционирования оптоэлектронных устройств при ограниченном количестве поглощенных фотонов. Для предотвращения повышенного отражения от германиевых поверхностей на практике предлагается использование антиотражающего оптического покрытия из микро- или наноструктурированного германия, в частности, пористого германия. Эффективное рассеяние света на таких структурах препятствует повышенному отражению фотонов от поверхности германия и перенаправляет поток излучения в объем фоторегистрирующего устройства. При этом толщина антиотражающего оптического покрытия должна быть достаточно тонкой для использования в миниатюрных и легких оптоэлектронных устройствах.

Создание антиотражающего оптического покрытия на основе пористого германия является предметом настоящего изобретения.

Известно антиотражающее оптическое покрытие на основе наноструктурированного (черного) германия, выбранное в качестве аналога. Данное покрытие содержит пирамидальные ямки травления на поверхности пластин германия, выполненные методом ионного химического травления потоком газа Cl_2 [M. Steglich, T. Käsebier, E.-V. Kley, A. Tünnermann, Black germanium by reactive ion etching, Appl. Phys. A 122 (2016) 836].

Недостатком аналога является то, что при данном способе изготовления антиотражающего оптического покрытия процесс создания поверхности сопровождается загрязнениями продуктами химических реакций из используемого для травления газового потока. Кроме того, такое покрытие германия состоит из слоя с пирамидальными ямками травления, в котором не формируется пористый германий.

Известно антиотражающее оптическое покрытие на основе слоя пористого германия на поверхности германиевой монокристаллической подложки, сформированное методом высокоэнергетической имплантации ионами криптона в вакууме при комнатной температуре, энергией $E=100$ кэВ и дозах $D=1.0 \cdot 10^{17} - 3.0 \cdot 10^{18}$ ион/см² и плотностью тока в ионном пучке 10 мкА/см² [D.P. Datta, T. Som, Strongly antireflective nano-textured Ge surface by ion-beam induced self-organization, Solar Energy 223 (2021) 367-375].

Данное антиотражающее оптическое покрытие на основе пористого германия является наиболее близким к заявляемому техническому решению и поэтому выбрано в качестве прототипа.

Недостатками прототипа являются:

- при создании антиотражающего оптического покрытия в качестве иона для имплантации используется только один тип иона - $^{84}\text{Kr}^+$ при достаточно высоких дозах $D=1.0 \cdot 10^{17} - 3.0 \cdot 10^{18}$ ион/см², что требует использования достаточно длительного облучения;

- формируемое при данных условиях ионной имплантации антиотражающее оптическое покрытие, состоящее из пористого германия на поверхности германиевой монокристаллической подложки, является достаточно толстым порядка 100 нм, как

следует из SRIM-2013 моделирования. Данное обстоятельство не позволяет создавать тонкослойные антиотражающие оптические покрытия для миниатюрных и легких устройств германиевых фотоприемников.

Решаемая техническая задача в заявляемом техническом решении заключается в создании тонкослойного антиотражающего оптического покрытия на основе пористого германия на подложке монокристаллического германия.

Поставленная задача в предлагаемом техническом решении создания антиотражающего оптического покрытия на основе ионно-имплантированного слоя пористого германия на подложке монокристаллического германия достигается тем, что антиотражающее оптическое покрытие содержит тонкий поверхностный слой пористой структуры германия с ионно-имплантированной примесью индия.

На фиг. 1. приведена микрофотография поверхности антиотражающего оптического покрытия на основе пористого германия, полученная на сканирующем электронном микроскопе.

На фиг. 2 показаны спектры оптического отражения исходной монокристаллической подложки с-Ge и подложки, содержащей антиотражающее оптическое покрытие.

Рассмотрим осуществление предлагаемого технического решения.

Условие изготовления антиотражающего оптического покрытия на основе пористого германия с помощью ионной имплантации заключается в том, что формирование антиотражающего оптического покрытия с пористой структурой германия осуществляется с помощью имплантации подложки монокристаллического германия ионами индия с энергией 5-50 кэВ, дозой облучения $1.0 \cdot 10^{15}$ - $1.8 \cdot 10^{16}$ ион/см² и плотностью тока в ионном пучке 1-15 мкА/см².

Рассмотрим антиотражающее оптическое покрытие на основе ионно-имплантированного слоя пористого германия на подложке монокристаллического германия, в котором антиотражающее оптическое покрытие содержит тонкий поверхностный слой пористой структуры германия с ионно-имплантированной примесью индия на конкретном примере.

Пример. На фиг. 1 показано СЭМ-изображение поверхности антиотражающего оптического покрытия пористой структуры германия с ионно-имплантированной примесью индия, наблюдаемое при нормальном угле падения зондирующего электронного пучка на образец, при измерении на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ Merlin, Carl Zeiss). На изображении видно, что ионная имплантация приводит к образованию пористой структуры германия, состоящей из переплетающихся нанонитей.

Формирование антиотражающего оптического покрытия на основе пористого германия осуществляется с помощью ионной имплантации, подложки монокристаллического германия толщиной 500 мкм марки ГДГ-45 ионами индия при энергии 30 кэВ, дозе $1.8 \cdot 10^{16}$ ион/см² и плотности тока в ионном пучке 5 мкА/см² на ионном ускорителе ИЛУ-3 в вакууме при комнатной температуре облучаемого германия.

Моделирование концентрационных профилей распределения имплантированного индия с энергией 30 кэВ в облучаемой подложке германия с помощью компьютерного алгоритма SRIM-2013, показало, что глубина проникновения ионов индия в германий составляет порядка 30 нм, что и определяет толщину пористого слоя.

На фиг. 2 показаны спектры оптического отражения исходной монокристаллической подложки с-Ge и подложки, содержащей антиотражающее оптическое покрытие. Спектры оптического отражения были измерены на спектрометре AvaSpec-2048 (Avantes)

при нормальном угле падения зондирующего и отраженного светового луча к поверхности образцов через спаренный волновод в спектральном диапазоне от 220 и до 1100 нм. Из приведенных спектров видно, что после проведения имплантации монокристаллического германия ионами индия происходит резкое снижение интегральной интенсивности отражения по всему рассматриваемому спектральному диапазону до величины заметно менее 5% на отдельных его участках.

Выбор режимов ионной имплантации, энергия ионов 5-50 кэВ, доза облучения, обеспечивающая количество вводимых атомов металла в облучаемой подложке $1.0 \cdot 10^{15}$ - $1.8 \cdot 10^{16}$ ион/см², и плотность тока в ионном пучке 1-15 мкА/см² обуславливается тем, что за границами этих режимов не достигается необходимый технический результат создания тонкослойного антиотражающего оптического покрытия на основе пористого германия на поверхности монокристаллического германия.

Энергия иона обуславливает величину его среднего проекционного пробега, которая определяет глубину залегания имплантированного иона, а, следовательно, толщину модифицированного пористого слоя от поверхности образца. Сверху энергия ускорения иона ограничена величиной $E=50$ кэВ, поскольку при увеличении данной энергии происходит столь глубокое проникновение имплантированных ионов индия, что приводит к образованию слишком толстого поверхностного пористого слоя на поверхности монокристаллической пластины германия. Данное условие не позволяет создавать миниатюрные оптоэлектронные устройства с тонкослойным антиотражающим оптическим покрытием. Ограничение снизу величиной $E=5$ кэВ связано с тем, что при дальнейшем уменьшении E не удастся получить структуру, чтобы охарактеризовать её как пористую, а наблюдается лишь распыление его поверхностного слоя.

Доза облучения определяется количеством атомов внедряемого вещества и набором создаваемых ими точечных дефектов, которые приводят к формированию пористого слоя германия. Это условие, согласно нашим исследованиям, выполняется при внедрении ионов индия сверх предела растворимости металла в объем облучаемого материала в количестве порядка 10^{15} ион/см². При этом количество внедренной примеси не должно превышать разумного времени облучения, и по оценкам составляет дозу не более $1.8 \cdot 10^{16}$ ион/см².

Плотность тока в ионном пучке J определяет, с одной стороны, время набора дозы имплантации, а с другой скорость нагрева облучаемого материала. Экспериментально установлено, что при превышении плотности ионного тока 15 мкА/см², происходит разогрев локального поверхностного слоя германия, приводящий к его плавлению, который происходит настолько быстро, что формирование пор не образуется. Облучение с малой плотностью ионного тока нецелесообразно увеличивает время имплантации. Поэтому, минимальная плотность ионного тока ограничена величиной 1 мкА/см².

По сравнению с прототипом появляется возможность изготавливать тонкослойные антиотражающие оптические покрытия на основе пористого германия в вакууме без присутствия посторонних элементов загрязнения, как остатков химических реакций. При этом, используя малые дозы имплантации, возникает возможность сократить длительность ионной имплантации, и тем самым ускорить выполнение технологического процесса изготовления антиотражающего оптического покрытия.

(57) Формула изобретения

Антиотражающее оптическое покрытие на основе ионно-имплантированного слоя пористого германия на подложке монокристаллического германия, отличающееся тем,

что антиотражающее оптическое покрытие содержит тонкий поверхностный слой пористой структуры германия толщиной 30 нм с ионно-имплантированной примесью индия, выполненный имплантацией подложки монокристаллического германия ионами индия с энергией 5-50 кэВ, дозой облучения $1,0 \cdot 10^{15}$ - $1,8 \cdot 10^{16}$ ион/см² и плотностью тока в ионном пучке 1-15 мкА/см².

5

10

15

20

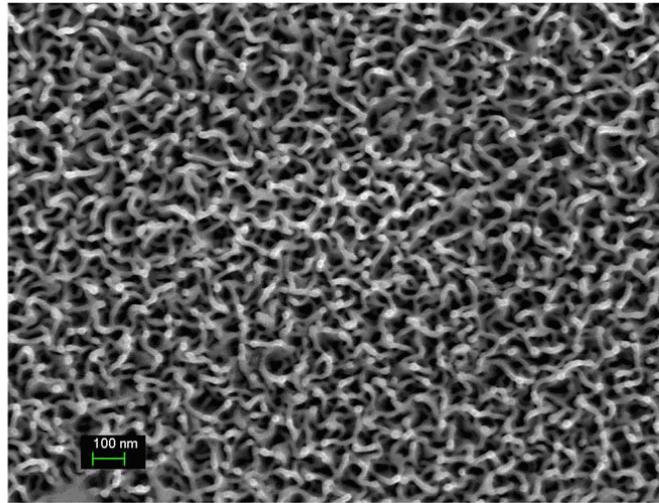
25

30

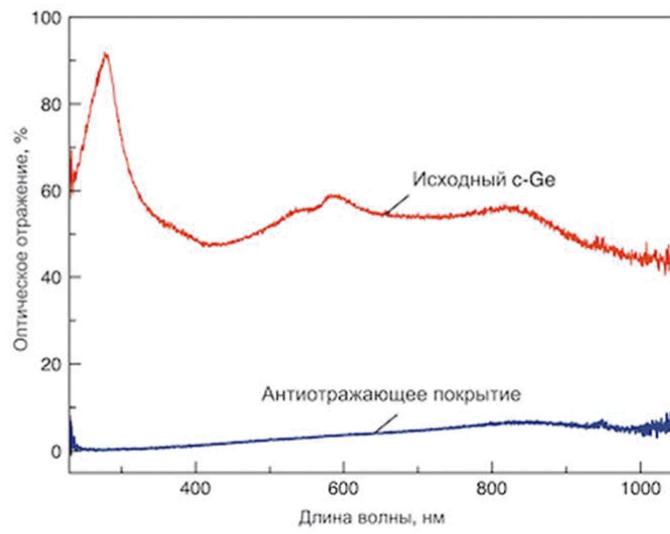
35

40

45



Фиг.1



Фиг.2