

02 Оптоэлектронные свойства сильно легированных слоев Ge:Sb, полученных ионно-пучковыми методами

© Г.А. Новиков¹, Р.И. Баталов¹, И.А. Файзрахманов¹, В.А. Шустов¹, С.Г. Симакин², К.Н. Галкин³, Н.А. Байдакова⁴

¹ Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского, Федеральный исследовательский центр „Казанский научный центр РАН“, Казань, Россия

² Ярославский филиал Физико-технологического института им. К.А. Валиева РАН, Ярославль, Россия

³ Институт автоматизации и процессов управления Дальневосточного отделения РАН, Владивосток, Россия

⁴ Институт физики микроструктур РАН, Федеральный исследовательский центр „Институт прикладной физики им. А.В. Гапонова-Грехова РАН“, Нижний Новгород, Россия

e-mail: batalov@kfti.knc.ru

Поступила в редакцию 02.10.2024 г.

В окончательной редакции 28.10.2024 г.

Принята к публикации 29.10.2024 г.

С целью получения сильно легированных слоев германия с донорной примесью сурьмы (Ge:Sb), перспективных для оптоэлектронных применений, проведено осаждение слоев Ge:Sb толщиной 200 нм на монокристаллическую подложку *p*-Ge методом ионного распыления с последующей импульсной ионной обработкой в жидкофазном режиме. Распределение по глубине атомов Sb в Ge до и после импульсной обработки исследовано методом вторичной ионной масс-спектрометрии. Структурное состояние слоев Ge:Sb изучено методами рентгеновской дифракции и спектроскопии комбинационного рассеяния света. Оптические свойства слоев Ge:Sb в ближней и средней инфракрасных областях (1–10 мкм) исследованы измерениями пропускания, отражения и фотолюминесценции при 300 К. Также исследован фотоотклик диодных структур *n*-Ge:Sb/*p*-Ge при 300 К. Установлено, что импульсная ионная обработка в режиме расплава приводит к диффузии сурьмы вглубь кристалла Ge до 1 мкм, образованию монокристаллического слоя Ge:Sb с деформацией растяжения 0.8%, падению пропускания в образце до нуля для $\lambda > 5 \mu\text{m}$, образованию высокой концентрации электронов в слое ($1.5 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$), усилению прямозонной фотолюминесценции при $\lambda = 1.66 \mu\text{m}$ и расширенному до $\approx 2 \mu\text{m}$ фотоотклику.

Ключевые слова: германий, сурьма, легирование, ионное распыление, импульсная ионная обработка, плавление, кристаллизация, фотолюминесценция, фотоотклик, оптоэлектроника.

DOI: 10.61011/OS.2024.11.59509.7119-24

Введение

Кристаллический германий (Ge) является узкозонным полупроводником с непрямой зонной структурой, поскольку минимальная разность энергий потолка валентной зоны в Γ -точке зоны Бриллюэна и дном зоны проводимости в *L*-точке составляет $E_g = 0.67 \text{ eV}$ (непрямой переход) по сравнению с энергией 0.8 eV, соответствующей прямому переходу в Γ -точке [1]. Германий эффективно поглощает свет видимого и ближнего инфракрасного (ИК) диапазона (пропускание $T = 0$ до $\lambda \approx 1.7 \mu\text{m}$) и становится прозрачным в диапазоне $\lambda = 2\text{--}12 \mu\text{m}$ ($T \approx 45\%$) [2]. При этом непрямо-зонная структура Ge препятствует эффективному излучательному переходу, что ограничивает использование Ge в качестве активной среды светодиодов и лазеров. По этой причине Ge применяется в оптической промышленности как материал для ИК фотоприемников на область длин волн 0.8–1.7 мкм и как материал для пропускающей ИК

оптики (окна, линзы) для термографии, пирометрии и спектроскопии.

Поскольку различие в энергии между минимумами зоны проводимости в *L*- и Γ -долинах составляет всего 0.13 eV, то, уменьшив эту небольшую разность до нуля за счет внешних воздействий, можно получить псевдопрямозонный полупроводник. Для уменьшения разности энергий используется введение в эпитаксиальные слои Ge на подложке Si деформации растяжения около 0.2% за счет различия в коэффициентах теплового расширения пленки Ge и подложки Si, а также внедрение в Ge донорной примеси (P, As, Sb) с концентрацией свыше 10^{19} cm^{-3} для заполнения электронами прямой Γ -долины [3]. Более высокие значения деформации растяжения (до 2%), при которых Ge может стать прямозонным, возможно получить при его эпитаксиальном росте на подложках с большим параметром решетки, таких как $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ [4] или $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ [5],

либо при создании мембранных (мостиковых) структур Ge [6,7].

К настоящему времени с использованием напряженного и сильно легированного Ge были получены быстродействующие полевые (MOSFET) транзисторы [8], фотоприемники с расширенным краем длинноволновой фоточувствительности (до $1.8\ \mu\text{m}$) [6], светодиоды и лазеры с длиной волны излучения $1.5\text{--}1.7\ \mu\text{m}$ [3,9,10], а также тонкопленочные сенсоры химических веществ [11]. При этом основными методами получения модифицированного Ge являлись газофазная (ГФЭ) или молекулярно-лучевая (МЛЭ) эпитаксия с введением донорной примеси (P, Sb) в процессе роста до уровня $3 \cdot 10^{20}\ \text{cm}^{-3}$ [12–14]. Такая концентрация донорной примеси сравнима с равновесной растворимостью для P в Ge ($2 \cdot 10^{20}\ \text{cm}^{-3}$ при 580°C) и на порядок величины превышает равновесную растворимость для Sb в Ge ($1.1 \cdot 10^{19}\ \text{cm}^{-3}$ при 800°C) [3]. Однако данными методами затруднительно получить концентрацию свободных электронов выше $10^{20}\ \text{cm}^{-3}$, которая требуется для различных оптоэлектронных и плазмонных приложений.

Достижение таких высоких концентраций носителей возможно с применением сильно неравновесных методов, таких как ионная имплантация или импульсный лазерный отжиг (ИЛО) [15]. Ранее нами было показано, что ИЛО рубиновым лазером ($\lambda = 694\ \text{nm}$, $\tau = 70\ \text{ns}$) слоев Ge с примесью Sb ($N_{\text{Sb}} \sim 1\ \text{at.}\%$), осажденных ионным распылением на подложки Si, сапфира и кварца, приводил к эффективной активации примесных атомов Sb (почти до 100%) с достижением максимальной концентрации электронов $5.5 \cdot 10^{20}\ \text{cm}^{-3}$ на подложке кварца согласно холловским измерениям [16]. При этом следует отметить, что слои Ge:Sb после ИЛО были поликристаллическими. В работе [17] проводился ИЛО как имплантированных слоев Ge:Sb⁺ на подложке *p*-Ge, так и осажденных методом МЛЭ (при $T = 100^\circ\text{C}$) слоев Ge_{1-x}Sb_x ($x = 0.06$ или $2.5 \cdot 10^{21}\ \text{cm}^{-3}$) на подложке германий-на-изоляторе (Ge/SiO₂/Si). Согласно данным метода резерфордского обратного рассеяния (RBS), отжиг имплантированных слоев показал концентрацию атомов Sb в узлах решетки Ge на уровне $5 \cdot 10^{20}\ \text{cm}^{-3}$ и более высокую концентрацию $\sim 1.3 \cdot 10^{21}\ \text{cm}^{-3}$ для осажденных образцов. В обоих случаях слои Ge:Sb после ИЛО были эпитаксиальными и растянуто-напряженными за счет большего ионного радиуса у Sb по сравнению с Ge.

В работе [18] было исследовано воздействие эксимерного лазера ($\lambda = 308\ \text{nm}$, $28\ \text{ns}$) на эпитаксиально выращенные (при $T = 500^\circ\text{C}$) методом ГФЭ слои Ge/Si толщиной $500\ \text{nm}$ с примесью фосфора с концентрацией $10^{20}\ \text{cm}^{-3}$. Было показано, что в результате ИЛО уровень деформации растяжения возрастал с 0.05 до 0.37%, концентрация носителей увеличивалась с $2 \cdot 10^{19}$ до $9 \cdot 10^{19}\ \text{cm}^{-3}$, а в спектрах фотолюминесценции (ФЛ) при 300 К наблюдался сдвиг основного пика при $1670\ \text{nm}$ от прямого перехода через Г-долину к пику

при $1800\ \text{nm}$, при этом вклад непрямого перехода через L-долину сильно уменьшался.

Также в недавней работе [19] проводилось легирование Ge примесью Sb из осажденной пленки Sb в результате ультрафиолетового ИЛО ($\lambda = 355\ \text{nm}$, $7\ \text{ns}$ или $\lambda = 248\ \text{nm}$, $22\ \text{ns}$). Было показано, что максимальная концентрация носителей в слое Ge:Sb после ИЛО достигала $\sim 3 \cdot 10^{20}\ \text{cm}^{-3}$ (плазменная длина волны $\lambda_p = 2.6\ \mu\text{m}$), а уровень деформации растяжения составил 0.57–0.68% в зависимости от типа лазера. Измерений ФЛ на слоях Ge:Sb не проводилось.

Альтернативой ИЛО может служить импульсная ионная обработка (ИИО) мощным ионным пучком состава C⁺/H⁺ наносекундной длительности. Генерация мощных ионных пучков осуществляется на импульсном ионном ускорителе ТЕМП [20,21], и такая обработка по аналогии с ИЛО сопровождается интенсивным нагревом приповерхностной области до плавления или испарения. В отличие от ИЛО такое воздействие не зависит от оптических свойств материала, поскольку вся энергия ионного пучка поглощается в веществе и нет потерь энергии на отражение. При этом энергия ионного пучка выделяется более равномерно в области пробега ионов (около $1\ \mu\text{m}$). Ранее нами исследовалось влияние ИИО на сильно легированные слои Ge:Sb, полученные методами ионной имплантации [22] и ионного распыления [23,24].

В работе [24] проводились расчеты импульсного нагрева пластины Ge, которые показали, что при плотности энергии ионного пучка $W = 0.4\ \text{J/cm}^2$ температура на поверхности Ge превышает точку расплава (940°C), а глубина расплава составляет $0.3\ \mu\text{m}$. При $W = 1.0\ \text{J/cm}^2$ расчетная глубина расплава достигает $1.4\ \mu\text{m}$, а температура на поверхности 2400°C . Проведенные измерения глубинного распределения Sb в Ge после ИИО показали диффузию сурьмы в расплаве до $1.4\ \mu\text{m}$, что согласуется с тепловыми расчетами. В работе [22] исследовались оптические свойства имплантированных слоев Ge:Sb⁺ после ИИО, которые показали увеличение прямозонного вклада в сигнал ФЛ при $1.61\ \mu\text{m}$ по сравнению с исходным кристаллом Ge (пик $1.79\ \mu\text{m}$). В данной работе, являющейся продолжением указанных выше работ, исследованы структура, оптические и фотоэлектрические свойства слоев Ge с более высокой концентрацией Sb ($\sim 1\ \text{at.}\%$), полученных на подложке *p*-Ge ионно-пучковыми методами.

Методика эксперимента

В качестве подложек использовались двусторонне полированные монокристаллы Ge марки ГДГ-40 толщиной $0.5\ \text{mm}$, *p*-типа проводимости с ориентацией (111). Осаждение слоев Ge:Sb на очищенные подложки *p*-Ge проводилось методом ионно-лучевого распыления составной мишени (Sb/Ge) широкоапертурным пучком

ионов ксенона (Xe^+) с энергией $E = 1.3 \text{ keV}$ при плотности ионного тока $j = 150 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ в течение 10 min. Подробности процесса осаждения слоя Ge:Sb можно найти в работе [16].

Для кристаллизации осажденных слоев и электрической активации примеси Sb применялась ИИО на ускорителе ТЕМП-4М. Параметры мощного ионного пучка были следующими: состав пучка $\text{C}^+ \sim 80\%$, $\text{H}^+ \sim 20\%$, вакуум до начала ИИО $p \sim 10^{-5} \text{ Torr}$, энергия ионов $E \sim 300 \text{ keV}$, длительность импульса $t \sim 100 \text{ ns}$, плотность энергии $W \sim 0.8 \text{ J}/\text{cm}^2$. Распределение по глубине атомов Sb в Ge до и после ИИО исследовалось методом времяпролетной вторичной ионной масс-спектрометрии (ВИМС) на приборе TOFSIMS5 (ION-TOF) путем послойного ионного травления. Уровень вакуума в камере в процессе измерений составлял $p \sim 10^{-10} \text{ Torr}$. Травление поверхности и ее анализ проводились синхронным чередованием импульсных пучков ионов Cs^+ (1 keV, 70 nA) и Bi^+ (25 keV, 1 pA) соответственно. Перевод экспериментально полученных значений импульсов тока в шкалу концентрации примесных атомов осуществлялся на основе эталонного образца, полученного низкодозной имплантацией ионов Sb^+ в Ge. Получение глубинной шкалы было осуществлено путем измерения глубины ямки травления профилометром.

Исследование кристаллической структуры осажденных и импульсно отожженных слоев Ge:Sb проводилось методом рентгеновской дифракции в скользящих лучах (РДСЛ) на дифрактометре ДРОН-7 („Буревестник“). Угол падения рентгеновских лучей (излучение $\text{CuK}\alpha$) составлял $\varphi = 1-3^\circ$, что соответствовало глубине анализа до $1 \mu\text{m}$. Также для оценки степени кристаллизации и деформации в слоях Ge:Sb применялся метод спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) на спектрометре NTEGRA SPECTRA (NT-MDT) с использованием излучения Ar-лазера (488 nm, 0.5 mW). Оптические свойства полученных образцов исследовались на пропускание (T) и отражение (R) в области длин волн $1-10 \mu\text{m}$ с помощью ИК фурье-спектрометра Bruker Vertex 80v. Из спектров отражения оценивалась концентрация носителей по положению плазменного минимума. Также проводились электрофизические измерения образцов при 300 K для определения слоевого сопротивления и слоевой концентрации носителей.

Фотолюминесценция исходной подложки p -Ge и слоев Ge:Sb измерялась при $T = 300 \text{ K}$ с использованием монохроматора АСТОН 2300i и охлаждаемого фотоприемника ОМА-V, состоящего из линейной матрицы фотодиодов на основе InGaAs с рабочим диапазоном фоточувствительности $\lambda = 0.8-2.1 \mu\text{m}$. Для возбуждения ФЛ применялся непрерывный ИК лазер с длиной волны 808 nm и мощностью до 300 mW.

Для проведения фотоэлектрических измерений на образце n -Ge:Sb/ p -Ge были получены мезодиодные структуры размером $3 \times 3 \text{ mm}$ и высотой около $1 \mu\text{m}$ химическим травлением в смеси плавиковой и азотной

кислот. Для оценки качества диодной структуры были проведены измерения вольт-амперных характеристик (ВАХ) на установке, собранной из программируемого блока питания и измерителей тока и напряжения. Измерения фотоотклика полученного образца n -Ge:Sb/ p -Ge и промышленного Ge-фотодиода (ФД-10ГБ) проводились на установке, состоящей из монохроматора МДР-206 (ЛОМО Фотоника), лампы накаливания мощностью 150 W, модулятора с частотой вращения 500 Hz и платы синхронного детектирования SDM (LED Microsensor NT). Фотоотклик определялся как разность отсчетов аналогово-цифрового преобразователя (АЦП) при освещении образца лампой и в темноте.

Результаты и обсуждение

Глубинное распределение атомов Sb, внедренных в слой Ge в процессе ионного распыления и последующей ИИО, было исследовано методом ВИМС. На рис. 1 показаны профили концентрации атомов Sb в Ge после вакуумного осаждения (кривая 1, $W = 0$) и после ИИО (кривая 2, $W = 0.8 \text{ J}/\text{cm}^2$). Первоначальный профиль атомов Sb имеет форму, близкую к прямоугольной, с толщиной легированного слоя Ge:Sb около 200 nm и с максимальной концентрацией $(6-8) \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ (слоевая концентрация $1.4 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$). Эта величина значительно превышает предел равновесной растворимости, который составляет $1.1 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ (горизонтальная штриховая прямая). После ИИО с плотностью энергии $W = 0.8 \text{ J}/\text{cm}^2$, сопровождаемой, согласно расчетам [24], образованием расплава толщиной $\sim 1.1 \mu\text{m}$, атомы Sb диффундируют в расплаве до измеренной

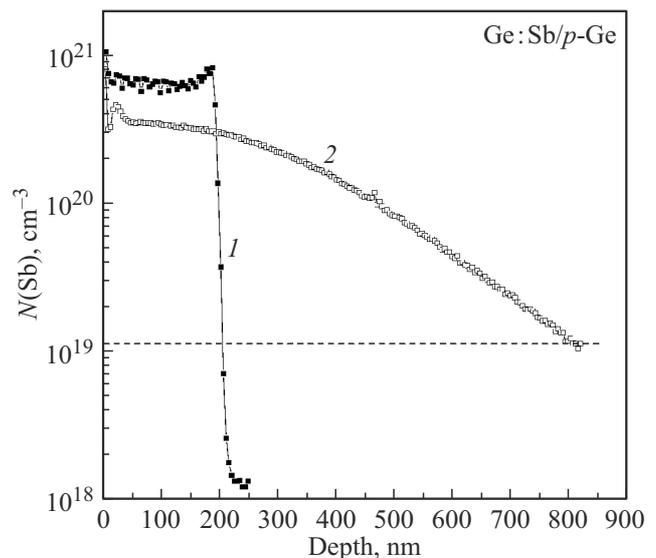


Рис. 1. Глубинное распределение атомов Sb в Ge, полученное методом ВИМС после ионного распыления (1, $W = 0$) и после ИИО (2, $W = 0.8 \text{ J}/\text{cm}^2$). Горизонтальная штриховая прямая — предел равновесной растворимости Sb в Ge, равный $1.1 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$.

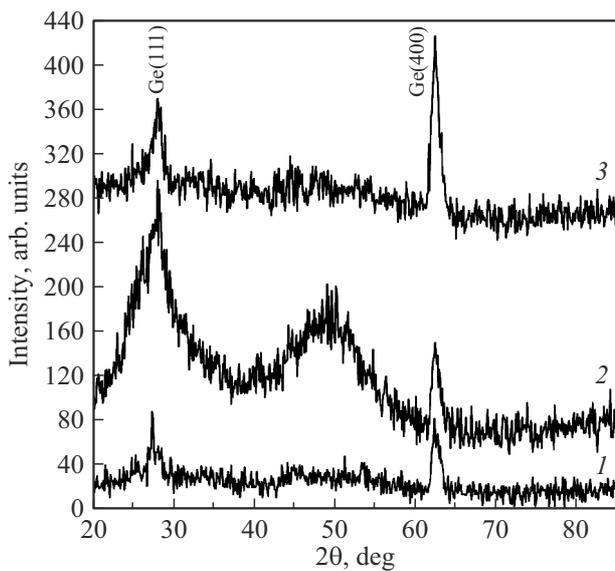


Рис. 2. Спектры рентгеновской дифракции в скользящих лучах (угол падения пучка $\varphi = 2^\circ$) исходного монокристалла p -Ge(111) (спектр 1), слоя Ge:Sb после ионного распыления (спектр 2) и после ИИО (спектр 3). Спектры 2 и 3 смещены по вертикали для наглядности.

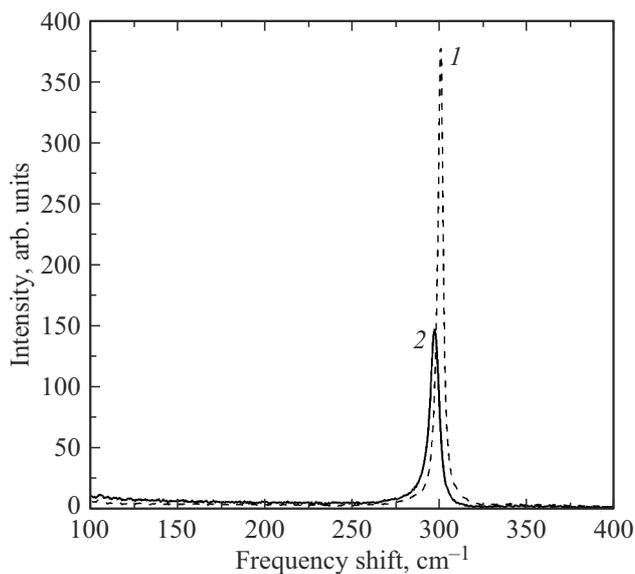


Рис. 3. Спектры КРС, полученные от исходной подложки p -Ge(111) (1) и от слоя Ge:Sb после ионного распыления и ИИО ($W = 0.8 \text{ J/cm}^2$) (2).

глубины $\sim 800 \text{ nm}$ при уровне концентрации около 10^{19} cm^{-3} , образуя профиль с меняющейся концентрацией. При этом наряду с диффузией вглубь кристалла Ge часть атомов Sb вытесняется фронтом кристаллизации в область повышенной концентрации вблизи поверхности (эффект сегрегации), где концентрация Sb составляет около $4.4 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. Схожий пик сегрегации Sb наблюдался нами ранее в [24].

Для определения структурного состояния слоя Ge:Sb после ионного распыления и ИИО проведены исследования методом РДСЛ и результаты приведены на рис. 2 для угла падения рентгеновских лучей $\varphi = 2^\circ$. Нижний спектр (кривая 1) является спектром исходной подложки p -Ge(111), характеризуемой двумя слабыми пиками от плоскостей Ge(111) и Ge(400). Данный спектр был записан с меньшим накоплением, чем последующие спектры. Спектр 2 от слоя Ge:Sb после ионного распыления показывает аморфную структуру слоя, судя по двум широким перекрывающимся пикам Ge при углах $2\theta \sim 28^\circ$ и $\sim 49^\circ$. Первый пик при $2\theta \sim 28^\circ$ близок по положению к пику Ge(111). Второй широкий пик при $2\theta \sim 49^\circ$ является суммой вкладов пиков Ge(220), Ge(311) и Ge(222). Верхний спектр (кривая 3) соответствует образцу после ИИО с $W = 0.8 \text{ J/cm}^2$. Как видно, в спектре остались два пика, идентичных исходной подложке Ge(111). Отсутствие в спектре аморфных и поликристаллических пиков Ge, а также сохранение в слое примеси Sb (отсутствие ее испарения) (рис. 1) указывает на образование монокристаллической структуры слоя Ge:Sb. Образование монокристаллической структуры слоя Ge:Sb на подложке Ge(111) в результате ИИО наблюдалось нами ранее в работах [22–24], в том числе с привлечением метода электронной дифракции.

Для дополнительной структурной характеристики образца применялся метод КРС и его результаты приведены на рис. 3. На данном рисунке показаны спектры исходной подложки p -Ge (кривая 1) и слоя Ge:Sb после осаждения и ИИО (кривая 2). Спектр подложки p -Ge характеризуется интенсивным симметричным пиком при 301.06 cm^{-1} с полушириной 3.5 cm^{-1} . Спектр слоя Ge:Sb, полученного ионным распылением (не показан), характеризуется широким пиком при $\sim 270 \text{ cm}^{-1}$, характерным для аморфного Ge. Подобный пик наблюдался нами на слоях Ge, осажденных на подложки Si, Al_2O_3 и SiO_2 [25]. Спектр импульсно отожженного слоя Ge:Sb характеризуется несимметричным пиком при 297.74 cm^{-1} с полушириной 6.2 cm^{-1} . Асимметрия пика и его повышенная полуширина, вероятно, связаны с остаточными дефектами в слое Ge:Sb (вакансии, междоузлия, кластеры Sb и др.) после ИИО. Исходя из приведенных пиковых значений, разность между положениями пиков составляет $\Delta\omega = 3.32 \text{ cm}^{-1}$. Эта разность характеризует растянуто-напряженное состояние сильно легированного слоя Ge:Sb. Используя формулу $\Delta\omega = b\varepsilon$, где $b = -(415 \pm 40) \text{ cm}^{-1}$ из работы [26], можно оценить средний уровень деформации растяжения в слое, который составил $\varepsilon = -0.8\%$. Такую достаточно большую деформацию можно связать со сверхвысоким уровнем легирования (до $4.4 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$) примесью Sb и с термическими напряжениями в пластине Ge в процессе ИИО, вызванными температурным градиентом между сильно нагретым слоем толщиной $1\text{--}2 \mu\text{m}$ и относительно холодной подложкой толщиной $350 \mu\text{m}$. Следует отметить, что при более высоких значениях плотности энергии ионного пучка ($W > 1.5 \text{ J/cm}^2$) становится возможным

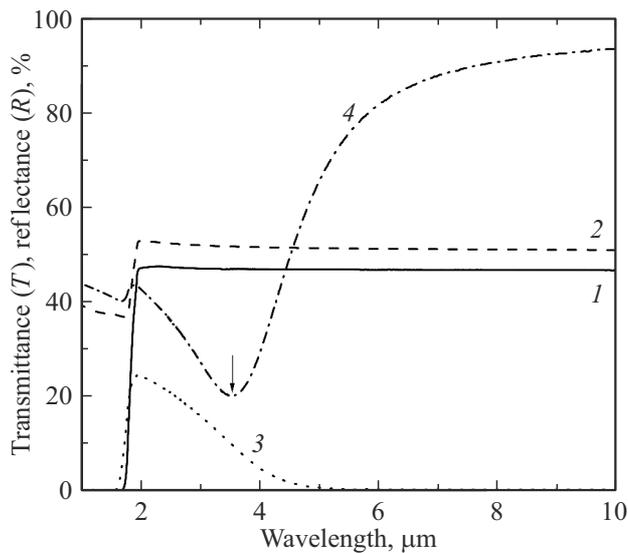


Рис. 4. Инфракрасные спектры пропускания T и отражения R исходного кристалла p -Ge (соответственно 1 и 2) и образца Ge:Sb/ p -Ge после ИИО ($W = 0.8 \text{ J/cm}^2$) (соответственно 3 и 4).

раскалывание пластин Ge и других полупроводников (Si, GaAs).

Рассмотрим далее данные оптических измерений. На рис. 4 показаны спектры пропускания $T(\lambda)$ и отражения $R(\lambda)$ в ИК области ($\lambda = 1-10 \mu\text{m}$) исходного монокристалла p -Ge (кривые 1 и 2) и образца Ge:Sb/ p -Ge после отжига (кривые 3 и 4). Монокристалл Ge характеризуется резким ростом пропускания от нуля до $\sim 45\%$ в области длин волн $1.5-2 \mu\text{m}$, обусловленным фундаментальным краем поглощения ($E_g = 0.67 \text{ eV}$). В диапазоне длин волн $2-10 \mu\text{m}$ пропускание p -Ge почти не меняется и сохраняется на уровне $46-47\%$. Отражение p -Ge также сохраняется на постоянном уровне $\sim 50\%$ в диапазоне длин волн $2-10 \mu\text{m}$. Для сравнения образец Ge:Sb/ p -Ge после ИИО имеет менее резкий край поглощения и значительно меньший уровень пропускания ($T = 25\%$ при $2 \mu\text{m}$), который спадает до нуля при $\lambda > 5 \mu\text{m}$. Это вызвано сильным увеличением поглощения в образце за счет сверхвысокой концентрации внедренной сурьмы ($\sim 4 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$). Спектр отражения образца характеризуется отчетливым минимумом в области $3.5 \mu\text{m}$ и последующим резким ростом отражения вплоть до 93% при $\lambda = 10 \mu\text{m}$. Такой вид спектра отражения характерен для сильно легированных полупроводников, где концентрация носителей свыше 10^{19} cm^{-3} , и связан с проявлением плазменного эффекта [27]. Из положения минимума отражения (ω_p) можно бесконтактным образом оценить интегральную концентрацию носителей заряда (электронов) в слое Ge:Sb по формуле, учитывающей заряд e и эффективную массу m^* электрона, а также диэлектрическую постоянную ϵ германия: $N_e = \omega_p^2 \frac{10^{18}}{A^2}$, где параметр $A = 2.85 \cdot 10^{-2} \text{ eV}$. Для значе-

ния $\omega_p = 0.35 \text{ eV}$ ($\lambda = 3.5 \mu\text{m}$) концентрация электронов составляет $1.5 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. Поскольку максимальная концентрация атомов Sb вблизи поверхности после ИИО составляет $4.4 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ (рис. 1), то получается, что лишь треть атомов Sb вблизи поверхности является электрически активной. Остальная часть атомов Sb, вероятно, находится либо в междоузлиях кристаллической решетки Ge, либо в виде кластеров. При этом следует иметь в виду, что степень активации примеси повышается с уменьшением ее концентрации в глубь образца (для толщин свыше $\sim 500 \text{ nm}$), где активация может быть полной, т.е. имеется совпадение концентрации примеси и электронов.

Нами также были проведены электрофизические измерения образца n^+ -Ge:Sb/ p -Ge в геометрии Ван-дер-Пау для определения слоевого сопротивления R_s и слоевой концентрации носителей N_s . Измерения на постоянном токе 0.5 mA дали величину $R_s = 4.5 \text{ Ohm}/\square$, а холловские измерения в магнитном поле 0.34 T дали $N_s = 9 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$. При этом определение удельного сопротивления и объемной концентрации носителей затрудняется выбором подходящей толщины слоя ввиду изменения концентрации примеси с глубиной.

Оптические свойства образца n^+ -Ge:Sb/ p -Ge после ИИО также исследовались методом ФЛ при $T = 300 \text{ K}$ и при накачке непрерывным ИК лазером ($\lambda = 808 \text{ nm}$) мощностью 300 mW (рис. 5, кривая 2). Там же для сравнения приведен спектр ФЛ исходной подложки p -Ge (кривая 1). Спектр исходного кристалла p -Ge характеризуется широкой полосой с максимумом при $1.77 \mu\text{m}$ (0.7 eV). Положение максимума близко к ширине запрещенной зоны объемного Ge (0.67 eV) и обусловлено оптическим переходом из непрямой L -долины. При этом

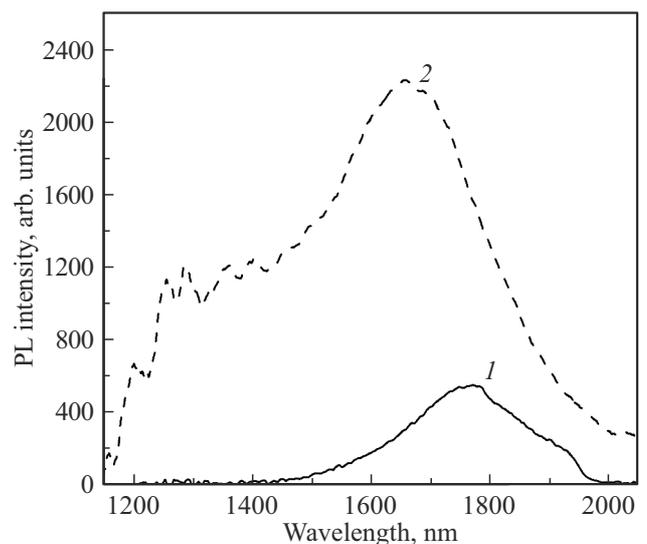


Рис. 5. Спектры ИК ФЛ, измеренные при комнатной температуре, от исходной подложки p -Ge (1) и слоя Ge:Sb (2), при накачке ИК лазером с длиной волны 808 nm и мощностью 300 mW .

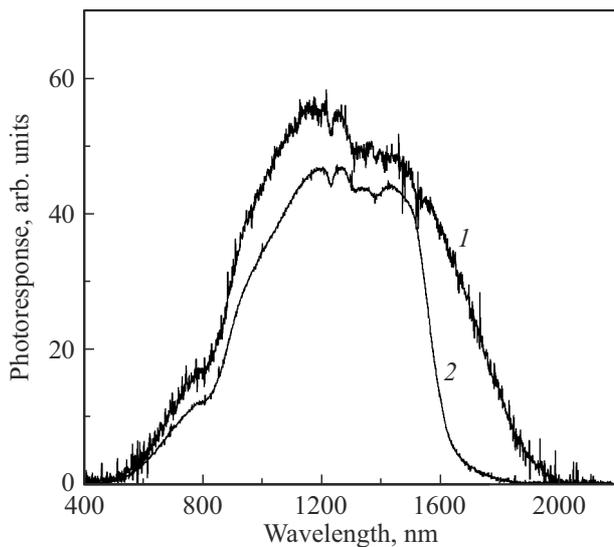


Рис. 6. Спектральная зависимость фотоотклика в видимой и ИК областях, снятая при комнатной температуре для мезодиодной структуры n^+ -Ge:Sb/ p -Ge (1) и для промышленного Ge-фотодиода ФД-10ГБ (2) при обратном напряжении $U = 8$ В.

вклад от прямого перехода из Γ -долины при $1.55 \mu\text{m}$ (0.8 eV) не различим.

В то же время спектр ФЛ образца n^+ -Ge:Sb/ p -Ge, полученного методами ионного распыления и ИИО, характеризуется интенсивным максимумом при $1.66 \mu\text{m}$ (0.747 eV), слабым „плечом“ справа при $2 \mu\text{m}$ (0.615 eV) и „плечом“ слева при $\sim 1.3 \mu\text{m}$ (0.96 eV). Поскольку сильное легирование и деформация растяжения приводят к сужению зон в L - и Γ -долинах [3], то можно предположить, что „плечо“ справа связано с оптическим переходом через непрямую L -долину, энергия которого понизилась с 0.7 до 0.615 eV . Основной максимум обусловлен оптическим переходом через прямую Γ -долину, энергия которого уменьшилась с 0.8 до 0.747 eV , а „плечо“ слева обусловлено оптическими переходами через непрямую X -долину — в соответствии с зонной диаграммой и экспериментальными данными по лазерному отжигу имплантированного Ge из работы [28]. Таким образом, высокая степень деформации растяжения ($\epsilon = -0.8\%$), вызванная сверхвысокой концентрацией примеси Sb ($N_{\text{Sb}} = 4.4 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$) и термическими напряжениями, индуцированными в результате ИИО, приводит к получению псевдопрямозонного полупроводника с интенсивной люминесценцией при комнатной температуре.

Поскольку полученный образец имел сильно легированный слой n^+ -Ge:Sb на подложке p -Ge, т.е. обладал диодной структурой, то для оценки ее качества были проведены измерения ВАХ. Результаты измерений показали, что в диапазоне напряжений $\pm 4 \text{ V}$ обратный ток составляет 0.5 mA , а прямой ток достигает 62.5 mA . Результаты исследований спектральной зависимости фотоотклика образца n^+ -Ge:Sb/ p -Ge (кривая 1) и промышлен-

ленного Ge-фотодиода марки ФД-10ГБ (кривая 2) при подаче обратного напряжения $U = 8 \text{ V}$ приведены на рис. 6. Видно, что сигнал образца имеет большую площадь под кривой, более плавный спад в длинноволновой области и расширенный до $2 \mu\text{m}$ фотоотклик. Более высокий уровень шумов в спектре образца обусловлен прижимными электрическими контактами к слою Ge:Sb. Вероятной причиной расширения длинноволновой границы фоточувствительности образца является сужение запрещенной зоны Ge за счет сильного легирования слоя Ge:Sb и его растяжения.

Заключение

В настоящее время актуальной проблемой микро- и оптоэлектроники является достижение высоких уровней легирования Ge донорными примесями. В данной работе проводилось осаждение слоев Ge:Sb на монокристаллическую подложку p -Ge ионным распылением композитной мишени сильноточным пучком ионов ксенона. Толщина осажденных слоев составляла 200 nm , а концентрация примеси сурьмы — до $8 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. Для кристаллизации слоев и электрической активации примесных атомов применялась ИИО в режиме расплава. Для исследований структурных и оптических свойств сильнолегированных слоев Ge:Sb применялись методы ВИС, РДСЛ, КРС, ФЛ, а также измерения пропускания, отражения и фотоотклика. Установлено образование растянуто-напряженного монокристаллического слоя Ge:Sb толщиной до $1 \mu\text{m}$ с максимальной концентрацией сурьмы вблизи поверхности $4.4 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. При этом только треть от данной концентрации атомов сурьмы вблизи поверхности электрически активна. Высокая интегральная концентрация носителей в слое ($1.5 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$), оцененная из спектра отражения, приводит к падению пропускания в образце до нуля для $\lambda > 5 \mu\text{m}$, усилению прямозонной ФЛ ($\lambda = 1.66 \mu\text{m}$ при 300 K) и получению расширенного фотоотклика (до $\lambda = 2 \mu\text{m}$). Результаты данной работы могут быть использованы для разработки светодиодов и фотодиодов на основе германия.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках Государственного задания (Министерство науки и высшего образования РФ) Казанского физико-технического института им. Е.К. Завойского Федерального исследовательского центра „Казанский научный центр РАН“.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] *NISM Archive — Physical Properties of Semiconductors* [Электронный ресурс]. URL: http://www.matprop.ru/Ge_bandstr
- [2] *Tydex. Материалы для пропускающей оптики (германий)* [Электронный ресурс]. URL: https://www.tydexoptics.com/ru/materials/for_transmission_optics/germanium/
- [3] J. Liu, L.C. Kimerling, J. Michel. *Semicond. Sci. Technol.*, **27**, 094006 (2012). DOI: 10.1088/0268-1242/27/9/094006
- [4] S. Takeuchi, Y. Shimura, O. Nakatsuka, S. Zaima, M. Ogawa, A. Sakai. *Appl. Phys. Lett.*, **92**, 231916 (2008). DOI:10.1063/1.2945629
- [5] Y. Bai, K.E. Lee, C. Cheng, M.L. Lee, E.A. Fitzgerald. *J. Appl. Phys.*, **104**, 084518 (2008). DOI:10.1063/1.3005886
- [6] D. Nam, D. Sukhdeo, A. Roy, K. Balram, S.-L. Cheng, K.C.-Y. Huang, Z. Yuan, M. Brongersma, Y. Nishi, D. Miller, K. Saraswat. *Optics Express*, **19** (27), 25866 (2011). DOI: 10.1364/OE.19.025866
- [7] Н.А. Байдакова, А.Н. Яблонский, Н.С. Гусев, К.Е. Кудрявцев, Е.Е. Морозова, Д.В. Юрасов, В.Я. Алешкин, А.В. Нежданов, А.В. Новиков. *ФТП*, **56** (10), 954 (2022). DOI: 10.21883/FTP.2022.10.53955.9852
- [8] R. Pillarisetty. *Nature*, **479**, 324 (2011). DOI: 10.1038/nature10678
- [9] S. Saito, A.Z. Al-Attili, K. Oda, Y. Ishikawa. *Semicond. Sci. Technol.*, **31**, 043002 (2016). DOI: 10.1088/0268-1242/31/4/043002
- [10] А.М. Титова, V.G. Shengurov, D.O. Filatov, S.A. Denisov, V.Yu. Chalkov, M.V. Ved', A.V. Zaitzev, A.A. Sushkov, N.A. Alyabina. *Mater. Sci. Eng. B*, **289**, 116219 (2023). DOI: 10.1016/j.mseb.2022.116219
- [11] L. Baldassarre, E. Sakat, J. Frigerio, A. Samarelli, K. Gallacher, E. Calandrini, G. Isella, D.J. Paul, M. Ortolani, P. Biagioni. *Nano Lett.*, **15**, 7225 (2015). DOI: 10.1021/acs.nanolett.5b03247
- [12] J.M. Hartmann, J.P. Barnes, M. Veillerot, J.M. Fedeli, Q. Benoit A La Guillaume, V. Calvo. *J. Cryst. Growth*, **347**, 37 (2012). DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2012.03.023
- [13] D.V. Yurasov, A.V. Antonov, M.N. Drozdov, P.A. Yunin, B.A. Andreev, P.A. Bushuykin, N.A. Baydakova, A.V. Novikov. *J. Cryst. Growth*, **491**, 26 (2018). DOI: /10.1016/j.jcrysgro.2018.03.037
- [14] Д.С. Прохоров, В.Г. Шенгуров, С.А. Денисов, Д.О. Филатов, А.В. Здравейшев, В.Ю. Чалков, А.В. Зайцев, М.В. Ведь, М.В. Дорохин, Н.А. Байдакова. *ФТП*, **53** (9), 1293 (2019). DOI: 10.21883/FTP.2019.09.48142.26
- [15] А.В. Двуреченский, Г.А. Качурин, Е.В. Нидаев, Л.С. Смирнов. *Импульсный отжиг полупроводниковых материалов* (Наука, М., 1982).
- [16] R.I. Batalov, R.M. Bayazitov, I.A. Faizrakhmanov, N.M. Lyadov, V.A. Shustov, G.D. Ivlev. *J. Phys. D*, **49**, 395102 (2016). DOI: 10.1088/0022-3727/49/39/395102
- [17] E. Bruno, G.G. Scapellato, G. Bisognin, E. Carria, L. Romano, A. Carnera, F. Priolo. *J. Appl. Phys.*, **108**, 124902 (2010). DOI: 10.1063/1.3520671
- [18] J. Frigerio, A. Balladio, K. Gallacher, V. Gilberti, L. Baldassarre, R. Millar, R. Milazzo, L. Maiolo, A. Minotti, F. Bottegoni, P. Biagioni, D. Paul, M. Ortolani, A. Pecora, E. Napollitani, G. Isella. *J. Phys. D*, **50**, 465103 (2017). DOI: 10.1088/1361-6463/aa8eca
- [19] C. Carraro, R. Milazzo, F. Sgarbossa, D. Fontana, G. Maggioni, W. Raniero, D. Scarpa, L. Baldassarre, M. Ortolani, A. Andrightetto, D.R. Napoli, D. De Salvador, E. Napolitani. *Appl. Surf. Sci.*, **509**, 145229 (2020). DOI: 10.1016/j.apsusc.2019.145229
- [20] G.E. Remnev, I.F. Isakov, M.S. Opekounov, G.I. Kotlyarevsky, V.L. Kutuzov, V.S. Lopatin, V.M. Matvienko, M.Yu. Ovsyannikov, A.V. Potyomkin, V.A. Tarboko. *Surf. Coat. Technol.*, **96**, 103 (1997). DOI: 10.1016/S0257-8972(97)00116-3
- [21] А.И. Пушкарев, Ю.И. Егорова, А.И. Прима, П.М. Корусенко, С.Н. Несов. *Генерация, диагностика и применение мощных ионных пучков с высокой плотностью энергии* (АНС „СибАК“, Новосибирск, 2019).
- [22] Р.И. Баталов, Р.М. Баязитов, Г.А. Новиков, В.А. Шустов, Н.М. Лядов, А.В. Новиков, П.А. Бушуйкин, Н.А. Байдакова, М.Н. Дроздов, П.А. Юнин. *Автоматрия*, **55**, 5 (2019). DOI: 10.15372/AUT20190501
- [23] Р.М. Баязитов, Р.И. Баталов, Г.А. Новиков, И.А. Файзрахманов, Н.М. Лядов, В.А. Шустов, В.В. Воробьев. *Ежегодник КФТИ за 2016 г.*, 80–85 (2017).
- [24] Р.И. Баталов, Р.М. Баязитов, Г.А. Новиков, И.А. Файзрахманов, В.А. Шустов, Г.Д. Ивлев. *Микроэлектроника*, **47**, 74 (2018). DOI: 10.31857/S054412690001740-1
- [25] Г.А. Новиков, Р.И. Баталов, Р.М. Баязитов, И.А. Файзрахманов, Н.М. Лядов, В.А. Шустов, К.Н. Галкин, Н.Г. Галкин, И.М. Чернев, Г.Д. Ивлев, С.Л. Прокопьев, П.И. Гайдук. *ФТП*, **49** (6), 746 (2015).
- [26] Y.-Y. Fang, J. Tolle, R. Roucka, A.V.G. Chizmeshya, J. Kouvetakis, V.R. D'Costa, J. Menendez. *Appl. Phys. Lett.*, **90**, 061915 (2007). DOI: 10.1063/1.2472273
- [27] Ж. Панков. *Оптические процессы в полупроводниках* (Мир, М., 1973).
- [28] J. Wagner, G. Contreras, A. Compaan, M. Cardona, A. Axmann. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **23**, 147–152 (1984).