

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

© Г.А. Новиков<sup>1</sup>, Р.И. Баталов<sup>1</sup>, И.А. Файзрахманов<sup>1</sup>, В.А. Шустов<sup>1</sup>, С.Г. Симакин<sup>2</sup>, К.Н. Галкин<sup>3</sup>, Н.А. Байдакова<sup>4</sup>

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

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

<sup>3</sup> Институт автоматизации и процессов управления Дальневосточного отделения РАН, Владивосток, Россия

<sup>4</sup> 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  $\Gamma$ -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  $\Gamma$ -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 непрямозонная 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  $\Gamma$ -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  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$  для заполнения электронами прямой  $\Gamma$ -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  $580^\circ\text{C}$ ) и на порядок величины превышает равновесную растворимость для Sb в Ge ( $1.1 \cdot 10^{19}\ \text{cm}^{-3}$  при  $800^\circ\text{C}$ ) [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<sup>+</sup> на подложке *p*-Ge, так и осажденных методом МЛЭ (при  $T = 100^\circ\text{C}$ ) слоев Ge<sub>1-x</sub>Sb<sub>x</sub> ( $x = 0.06$  или  $2.5 \cdot 10^{21}\ \text{cm}^{-3}$ ) на подложке германий-на-изоляторе (Ge/SiO<sub>2</sub>/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<sup>+</sup>/H<sup>+</sup> 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 ( $940^\circ\text{C}$ ), 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  $2400^\circ\text{C}$ . 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<sup>+</sup> 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 ( $\text{Xe}^+$ ) 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  $\text{Cs}^+$  (1 keV, 70 nA) и  $\text{Bi}^+$  (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  $\text{Sb}^+$  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.

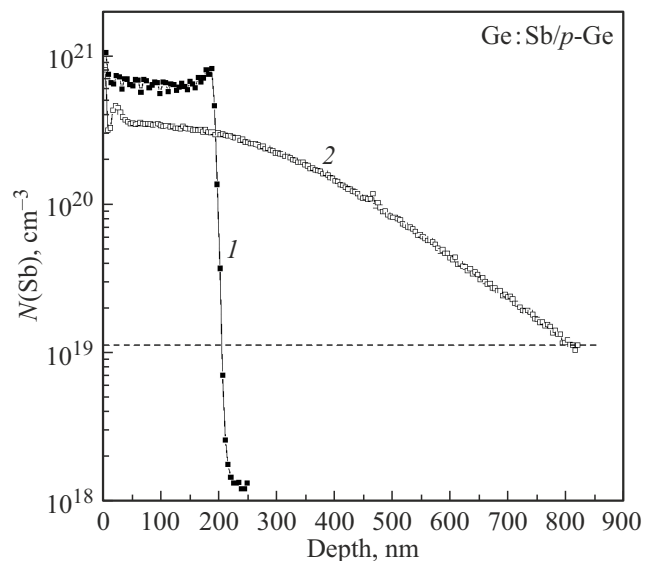
Фотолюминесценция исходной подложки  $p$ -Ge и слоев Ge:Sb измерялась при  $T = 300 \text{ K}$  с использованием монохроматора АСТОН 2300i и охлаждаемого фотоприемника ОМА-V, состоящего из линейной матрицы фотодиодов на основе InGaAs с рабочим диапазоном фоточувствительности  $\lambda = 0.8-2.1 \mu\text{m}$ . 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

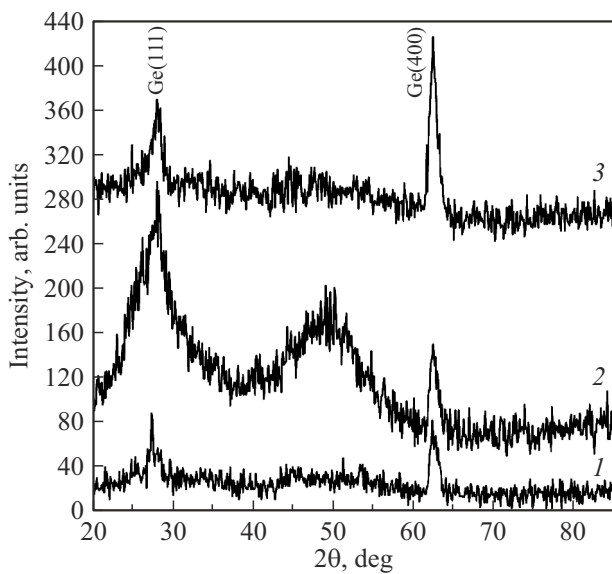
кислот. Для оценки качества диодной структуры были проведены измерения вольт-амперных характеристик (ВАХ) на установке, собранной из программируемого блока питания и измерителей тока и напряжения. Измерения фотоотклика полученного образца  $n$ -Ge:Sb/ $p$ -Ge и промышленного Ge-фотодиода (ФД-10ГБ) проводились 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

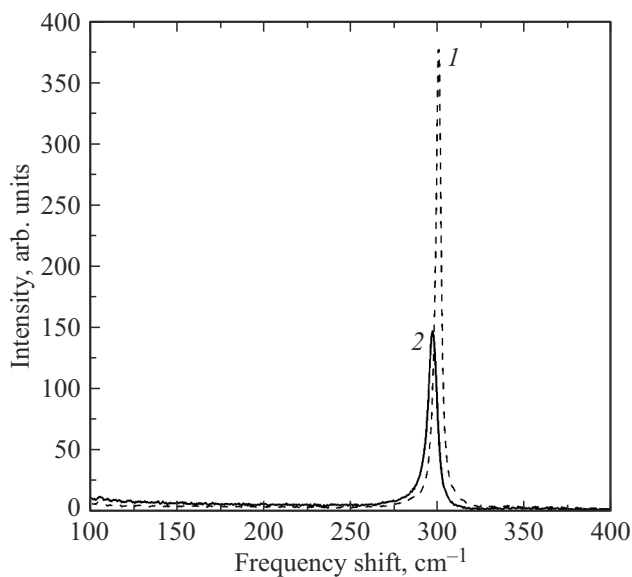
Глубинное распределение атомов Sb, внедренных в слой Ge в процессе ионного распыления и последующей ИИО, было исследовано методом ВИМС. На рис. 1 показаны профили концентрации атомов Sb в Ge после вакуумного осаждения (кривая 1,  $W = 0$ ) и после ИИО (кривая 2,  $W = 0.8 \text{ J}/\text{cm}^2$ ). Первоначальный 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.

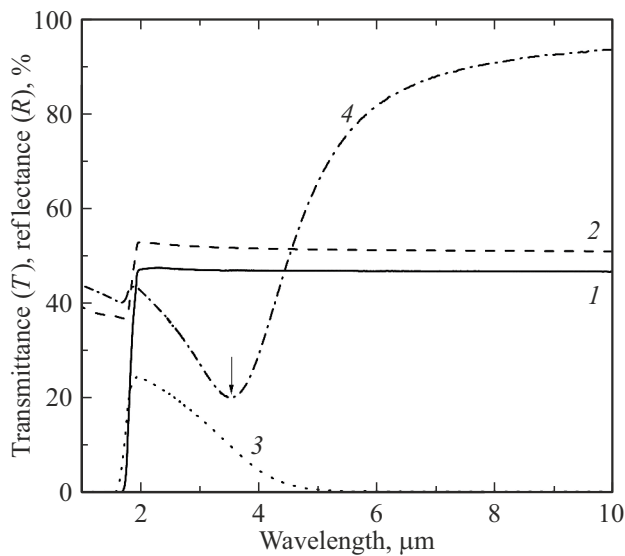


**Рис. 3.** Спектры КРС, полученные от исходной подложки  $p$ -Ge(111) (1) и от слоя Ge:Sb после ионного распыления и ИИО ( $W = 0.8 \text{ J/cm}^2$ ) (2).

глубины  $\sim 800 \text{ nm}$  при уровне концентрации около  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$ , 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  $301.06 \text{ cm}^{-1}$  с полушириной  $3.5 \text{ cm}^{-1}$ . 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,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2$  [25]. Спектр импульсно отожженного слоя Ge:Sb характеризуется несимметричным пиком при  $297.74 \text{ cm}^{-1}$  с полушириной  $6.2 \text{ cm}^{-1}$ . 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).

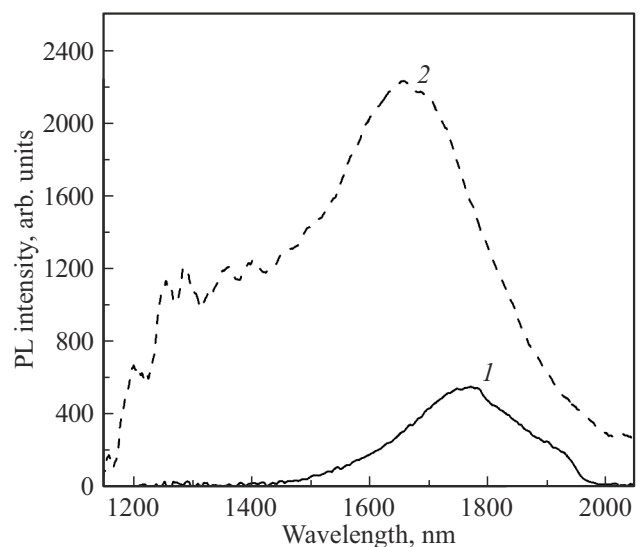
раскалывание пластин Ge и других полупроводников (Si, GaAs).

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  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$ , и связан с проявлением плазменного эффекта [27]. Из положения минимума отражения ( $\omega_p$ ) 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  $\epsilon$  германия:  $N_e = \omega_p^2 \frac{10^{18}}{A^2}$ , где параметр  $A = 2.85 \cdot 10^{-2} \text{ eV}$ . Для значе-

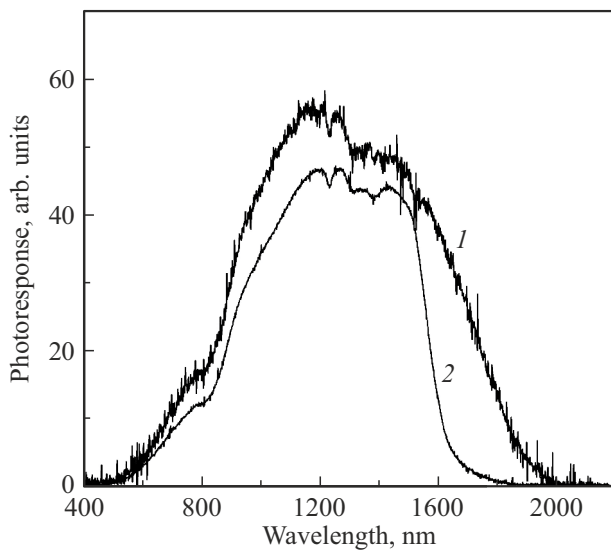
ния  $\omega_p = 0.35 \text{ eV}$  ( $\lambda = 3.5 \mu\text{m}$ ) концентрация электронов составляет  $1.5 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ . Поскольку максимальная концентрация атомов Sb вблизи поверхности после ИИО составляет  $4.4 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  (рис. 1), то получается, что лишь треть 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  $0.5 \text{ mA}$  дали величину  $R_s = 4.5 \text{ Ohm}/\square$ , а холловские измерения в магнитном поле  $0.34 \text{ T}$  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  $300 \text{ mW}$  (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  $1.77 \mu\text{m}$  ( $0.7 \text{ eV}$ ). Положение максимума близко к ширине запрещенной зоны объемного Ge ( $0.67 \text{ eV}$ ) 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  $808 \text{ nm}$  и мощностью  $300 \text{ mW}$ .



**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  $\Gamma$ -долины при  $1.55 \mu\text{m}$  ( $0.8 \text{ eV}$ ) не различим.

В то же время спектр ФЛ образца  $n^+$ -Ge:Sb/ $p$ -Ge, полученного методами ионного распыления и ИИО, характеризуется интенсивным максимумом при  $1.66 \mu\text{m}$  ( $0.747 \text{ eV}$ ), слабым „плечом“ справа при  $2 \mu\text{m}$  ( $0.615 \text{ eV}$ ) и „плечом“ слева при  $\sim 1.3 \mu\text{m}$  ( $0.96 \text{ eV}$ ). Поскольку сильное легирование и деформация растяжения приводят к сужению зон в  $L$ - и  $\Gamma$ -долинах [3], то можно предположить, что „плечо“ справа связано с оптическим переходом через непрямую  $L$ -долину, энергия которого понизилась с  $0.7$  до  $0.615 \text{ eV}$ . Основной максимум обусловлен оптическим переходом через прямую  $\Gamma$ -долину, энергия которого уменьшилась с  $0.8$  до  $0.747 \text{ eV}$ , 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  $0.5 \text{ mA}$ , а прямой ток достигает  $62.5 \text{ mA}$ . 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  $200 \text{ nm}$ , 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 ВИМС, 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  $300 \text{ K}$ ) 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](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/](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. Здоровейшев, 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. Andrighetto, 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).