

**МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

**Казанский физико-технический институт им. Е. К. Завойского - обособленное
структурное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения
науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской
академии наук»**

На правах рукописи

Новиков Герман Анатольевич

**ОПТОЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА СИЛЬНОЛЕГИРОВАННЫХ СУРЬМОЙ
СЛОЕВ ГЕРМАНИЯ, ПОЛУЧЕННЫХ ПО ИОННО-ЛУЧЕВОЙ
ТЕХНОЛОГИИ**

Специальность 1.3.11. – Физика полупроводников

Диссертация на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:

канд. физ.-мат. наук., старш. науч. сотр.

КФТИ ОСП ФИЦ КазНЦ РАН

Баталов Рафаэль Ильясович

Казань – 2026

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
1. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ПРОБЛЕМЫ ПОЛУЧЕНИЯ СИЛЬНОЛЕГИРОВАННОГО И НАПРЯЖЕННОГО ГЕРМАНИЯ ДЛЯ МИКРО- И ОПТОЭЛЕКТРОНИКИ	13
1.1. Кристаллическая структура, зонная структура, оптические свойства и основные легирующие примеси объёмного германия	13
1.2. Люминесценция объёмного и тонкопленочного германия	24
1.3. Импульсный лазерный и ионный отжиг германиевых структур	29
Выводы	33
2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ЭКСПЕРИМЕНТА.....	35
2.1. Методы получения и исследования слоёв германия.....	35
2.1.1. Метод магнетронного распыления.....	35
2.1.2. Метод ионно-лучевого распыления	36
2.1.3. Метод непрерывной ионной имплантации.....	39
2.1.4. Импульсный лазерный отжиг вакуумно-осажденных и ионно- имплантированных слоев германия	40
2.1.5. Импульсная ионная обработка вакуумно-осажденных и ионно- имплантированных слоев германия	42
2.2. Методы исследования структуры, фазового и элементного состава, морфологии поверхности и глубинного распределения примесей в легированных слоях германия ..	47
2.3. Методы исследования оптических и фотоэлектрических свойств легированных слоёв германия	48
2.4. Методика моделирования импульсного нагрева германия и диффузии примеси сурьмы в германии при импульсном воздействии лазерных и ионных пучков	52
3. МИКРОСТРУКТУРА И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕЛЕГИРОВАННЫХ ТОНКИХ ПЛЁНОК ГЕРМАНИЯ, ПОЛУЧЕННЫХ ВАКУУМНЫМ ОСАЖДЕНИЕМ И ИМПУЛЬСНЫМИ ОБРАБОТКАМИ, МОДЕЛИРОВАНИЕ ИМПУЛЬСНОГО НАГРЕВА В РЕЗУЛЬТАТЕ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ	56
3.1. Результаты моделирования нагрева плёнок германия на различных подложках при импульсном лазерном или ионном отжиге	56
3.2. Исследование структуры и оптических свойств нелегированных слоёв германия, полученных методами магнетронного распыления и импульсных воздействий.....	62
3.3. Исследование структуры нелегированных слоев германия, осажденных на различные подложки ионно-лучевым распылением, и динамики отражения во время ИЛО	72
Выводы	79

4. ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ, ОПТИЧЕСКИХ И ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СИЛЬНОЛЕГИРОВАННЫХ СЛОЁВ ГЕРМАНИЯ, ПОЛУЧЕННЫХ ВАКУУМНЫМ ОСАЖДЕНИЕМ И ИМПУЛЬСНЫМИ ВОЗДЕЙСТВИЯМИ.....	81
4.1. Исследование глубинного распределения примеси и структуры сильнолегированных слоёв Ge:Sb, полученных методами ионно-лучевого распыления и импульсных воздействий	81
4.2. Исследование оптических и фотоэлектрических свойств сильнолегированных слоёв Ge:Sb, полученных методами ионно-лучевого распыления и импульсных воздействий	84
Выводы	90
5. ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ И ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СИЛЬНОЛЕГИРОВАННЫХ СЛОЁВ ГЕРМАНИЯ, ИМПЛАНТИРОВАННЫХ СУРЬМОЙ И ПОДВЕРГНУТЫХ ИМПУЛЬСНОМУ ИОННОМУ ОТЖИГУ	92
5.1. Исследование глубинного распределения примеси и структуры сильнолегированных слоёв Ge:Sb, полученных ионно-лучевыми методами.....	92
5.2. Исследование оптических свойств слоёв Ge:Sb, полученных ионно-лучевыми методами	98
Выводы	100
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	102
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ.....	104
БЛАГОДАРНОСТИ	105
СПИСОК АВТОРСКИХ ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ.....	106
СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....	110

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования и степень её разработанности

В связи с бурным развитием кремниевой оптоэлектроники в последние 20-30 лет возрос интерес к тонкоплёночным структурам на основе кристаллического кремния (Si), которые могут излучать и детектировать свет в ближнем *инфракрасном* (ИК) диапазоне ($\lambda = 1.5\text{-}1.6$ мкм). Спектральный диапазон $\lambda = 1.5\text{-}1.6$ мкм находится в области прозрачности кристаллического Si и соответствует минимуму оптических потерь в диоксиде кремния (SiO₂). Этот диапазон используется в межчиповых и волоконно-оптических каналах связи, где базовыми материалами для излучателей света (светодиоды и лазеры) и фотоприёмников являются полупроводники АЗВ5. К этим соединениям относятся бинарные соединения элементов III и V групп периодической системы, такие как GaAs, GaSb, InGaAs, обладающие прямой зонной структурой. Большой практический интерес представляет создание излучателей и фотоприёмников на данный спектральный диапазон на базе кремния и его твёрдых растворов и соединений, ввиду относительной дешевизны и отработанности кремниевой технологии. К настоящему времени сформировалось четыре основных направления создания Si-структур, излучающих свет в этом спектральном диапазоне:

(1) легирование Si редкоземельными ионами Er⁺

Работы по внедрению редкоземельных ионов Er⁺ в решётку Si для создания светоизлучающих центров начались с первой половины 80-х годов [1,2]. Этот интерес обусловлен наличием в энергетическом спектре трёхвалентного иона эрбия (Er³⁺) излучающего ИК-перехода на длине волны 1.54 мкм ($^4I_{13/2}\text{-}^4I_{15/2}$) с малой шириной линии, спектральное положение которого слабо меняется в зависимости от матрицы и окружающей температуры [3]. Основными методами внедрения Er в Si являются ионная имплантация [1,4-12] или *молекулярно-лучевая эпитаксия* (МЛЭ) [2,13-15]. К настоящему времени с помощью указанных методов получены слои Si:Er (Si:Er:O), проявляющие *фото- и электролюминесценцию* (ФЛ, ЭЛ) при T=300 К с величиной внешней квантовой эффективности вплоть до 0.8% [12] и временем спада ФЛ около 1 мс [13]. Кроме того, имеются работы, где получена лазерная генерация на 1540 нм с оптической накачкой на 1480 нм в тороидальном резонаторе с добротностью 3.9×10^7 , пороговая мощность 4.5 мВт [6].

(2) синтез прямозонных полупроводниковых соединений, таких как дисилицид железа (β -FeSi₂) и силицид рутения (Ru₂Si₃)

Соединения АЗВ5 достаточно сложны в производстве, поэтому в качестве их замены с середины 80-х годов интенсивно исследовались свойства дисилицида железа (β -FeSi₂) [16,17] и силицида рутения (Ru₂Si₃). Эти силициды обладают квазипрямозонной структурой с шириной запрещённой зоны $E_g = 0.8-0.9$ эВ [18]. Основными методами синтеза тонких плёнок данных силицидов являлись методы ионной имплантации [17,19-22] и вакуумного осаждения в различных вариантах [16,23-26]. На основе слоёв β -FeSi₂ и Ru₂Si₃ на Si была получена ФЛ и ЭЛ при комнатной температуре, однако несмотря на низкую плотность тока накачки (1 А/см²) квантовый выход ЭЛ (0.1%) оказался существенно меньше, чем в соединениях АЗВ5 (около 10%).

(3) создание светоизлучающих дислокационных структур в Si (линий D1-D4)

Первые работы по обнаружению дислокационной ФЛ в деформированном Si относятся к концу 70 годов [27-29]. Было обнаружено, что спектр ФЛ дислокаций в Si, созданных пластической деформацией кристалла, содержит 4 линии, названных D1-D4, из которых линия D1 с максимумом 0.81 эВ (1.54 мкм) представляет наибольший практический интерес для оптоэлектроники. Позднее с помощью методов пластической деформации, эпитаксиального наращивания, лазерного плавления и ионной имплантации были созданы различные дислокационные структуры, излучающие с оптической и электрической накачкой при комнатной температуре [30-32]. Была достигнута величина внешней квантовой эффективности 0.1% при 300 К со временем отклика 1.8 мкс [33], однако и в этом случае эффективность излучения была недостаточна для промышленного применения.

(4) «германиевая тематика», включающая создание сплавов SiGe и GeSn, квантовых точек Ge в Si, а также сплошных плёнок псевдопрямозонного германия на кремнии

Сплавы Si_{1-x}Ge_x являются непрямозонными во всем диапазоне концентраций ($x = 0 \div 1$) и поэтому их излучательная эффективность сравнительно мала. Варьируя состав сплава можно изменять длину волны максимума люминесценции от 1.1 мкм для чистого Si до 1.8 мкм для чистого Ge. Однако внешняя квантовая эффективность такой люминесценции не превышает 0.1%, с пиком люминесценции 1.2-1.3 мкм, и составом сплава $x=0.34$ [34-39].

Создание сплавов Ge_{1-x}Sn_x является способом сужения запрещенной зоны материала относительно Ge ($E_g(\text{Ge}) \approx 0.7$ эВ), что соответствует красному (длинноволновому) сдвигу

максимума люминесценции до значений 1.7-1.9 мкм [40,41]. Однако это означает уход от диапазона длин волн, соответствующего минимуму потерь в SiO₂ (1.5-1.6 мкм).

Отдельного внимания заслуживает направление исследований последних 20 лет, посвящённое росту сплошных слоёв Ge на Si подложке, обладающих модифицированной зонной структурой с повышенной вероятностью излучательной рекомбинации. Многие научные работы, сделанные в данном направлении за эти годы, отражены в двух известных обзорных статьях 2012 и 2016 гг. [42,43]. В обычном состоянии кристалл Ge является полупроводником с непрямой зонной структурой ($E_g = 0.67$ эВ) за счёт более низколежащей по отношению к потолку валентной зоны непрямой L-долины (долины – это локальные минимумы или максимумы энергии носителя заряда в зоне проводимости или валентной зоне) в зоне проводимости ($\Delta E_L = 0.67$ эВ). Прямая Γ -долина расположена выше на 0.13 эВ ($\Delta E_\Gamma = 0.80$ эВ) [44]. В работах группы из MIT (США) было показано, что данная величина щели в 0.13 эВ может быть уменьшена до 0.115 эВ при создании деформации растяжения в слое Ge величиной до 0.25% [44,45]. Это достигалось эпитаксиальным ростом слоя Ge на подложке Si и последующей постростовой термообработке (700-900 °C). Разница в коэффициентах теплового расширения слоя Ge ($5.9 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) и подложки Si ($2.6 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) [46] приводила к деформации растяжения [45]. Согласно расчётным данным, Ge может стать прямозонным когда величина деформации растяжения достигнет 2% [47,48]. При этом ширина запрещённой зоны деформированного Ge составит около 0.5 эВ, что соответствует длине волны излучения около 2.5 мкм. Сохраняя величину деформации растяжения в пределах 0.25%, американские авторы предлагали проводить повышенное легирование слоя Ge донорными примесями (P, As, Sb) с концентрацией выше 10^{19} см^{-3} , что способствует заполнению электронами L-долины до уровня прямой Γ -долины и усилению прямозонной ФЛ в области 1.55-1.6 мкм [49,50].

Основными методами выращивания растянуто-деформированных и сильно легированных эпитаксиальных плёнок Ge/Si с пониженной плотностью дислокаций являются молекулярно-лучевая эпитаксия и химическое осаждение из паровой фазы в сочетании с высокотемпературным термическим отжигом. В таких гетероструктурах получена интенсивная прямозонная фото- и электролюминесценция на длине волны 1.5-1.6 мкм при 300 К, растущая в интенсивности с уровнем легирования (10^{17} - 10^{19} см^{-3}) и с температурой (200-300 К) [42,43,49,50]. Кроме того, на слоях Ge/Si получена лазерная генерация с оптической или электрической накачкой в комнатной температуре [51,52]. Однако эффективность электрически-накачиваемого Ge/Si лазера пока довольно мала (1 мВт выходной мощности при накачке 300 кА/см^2) [52]. Для понижения пороговой мощности

генерации излучения необходимо введение повышенных значений деформации растяжения (свыше 0.3%) и уровня легирования (свыше 10^{19} см^{-3}) [53].

Альтернативным и более доступным методом получения напряженных и сильно легированных слоёв Ge может быть вакуумное со-осаждение Ge и легирующей донорной примеси (напр. сурьмы-Sb) в условиях высокого вакуума (10^{-3} Па) или ионная имплантация слоёв или кристаллов Ge донорной примесью (P, As, Sb) с последующим импульсным (наносекундным) отжигом мощными лазерными [54,55] или ионными [56-59] пучками. Известно, что такие импульсные энергетические воздействия приводят к плавлению и эпитаксиальной рекристаллизации осаждённых или имплантированных аморфных слоёв без значительного нагрева базового материала [A2a]. Кроме того, они приводят к созданию сильно легированных слоёв со значительным превышением равновесной примесной растворимости (до 10^{21} см^{-3}), особенно для малорастворимых примесей (напр. металлы).

В научной литературе имеется ряд работ по исследованию *инфракрасной фотолюминесценции* (ИК ФЛ) на объёмных кристаллах Ge, имплантированных донорными примесями (напр. фосфор) или на осаждённых слоях Ge с донорной примесью, подвергнутых импульсному лазерному отжигу [60-63]. Полученные результаты показывают значительный рост интенсивности ФЛ вследствие легирования Ge образцов и красный сдвиг максимума ФЛ вплоть до 1800 нм. Таким образом, *импульсный лазерный отжиг* (ИЛО) является перспективным методом улучшения люминесцентных свойств германия за счёт более эффективной электрической активации донорной примеси и модификации зонной структуры Ge.

Также следует отметить отсутствие в литературе данных по ФЛ образцов Ge, подвергнутых *импульсной ионной обработке* (ИИО) как альтернативе лазерному отжигу. В этом плане имеется определённый пробел, который необходимо восполнить.

В данной диссертационной работе проводилось приготовление и исследование растянуто-деформированных нелегированных и сильнолегированных примесью сурьмы германиевых слоёв методами магнетронного или *ионно-лучевого распыления* (ИЛР) с последующим ИЛО или ИИО. Кроме этого, проводилась имплантация ионов сурьмы (Sb^+) в монокристаллическую Ge подложку с последующим импульсным отжигом. Исследовались структурные, оптические, электрические и фотоэлектрические свойства полученных слоёв. Такие эксперименты были нацелены на увеличение вклада *прямозонной фотолюминесценции* (ПФЛ) и расширение длинноволнового края фоточувствительности слоёв Ge:Sb в комнатной температуре, что актуально для оптоэлектронных приложений.

Цель и задачи диссертационной работы

Целью настоящей работы является получение сильнолегированных донорной примесью Sb кристаллических слоёв Ge методами магнетронного и ионно-лучевого осаждения, и ионной имплантации, с последующим ИЛО или ИИО, а также характеристика их структуры и оптоэлектронных свойств.

Основные задачи работы:

1. Отработка режимов получения нелегированных и легированных Sb субмикронных аморфных плёнок Ge на различных подложках (Ge, Si, Al₂O₃, SiO₂) методами магнетронного и ионно-лучевого распыления.
2. Получение легированных ионами Sb слоёв Ge в монокристаллических пластинах p-Ge при различных параметрах ионного облучения (энергия и доза ионов).
3. Моделирование процессов нагрева, плавления и кристаллизации объёмного Ge и тонких аморфных слоёв Ge на различных подложках (Ge, Si, Al₂O₃, SiO₂) при ИЛО и ИИО для определения их оптимальных режимов.
4. Моделирование процессов диффузии примеси Sb в расплаве Ge, который образуется при ИИО легированного Ge. Подбор оптимального режима ИИО.
5. Отработка режимов ИЛО и ИИО имплантированных и осажденных слоёв Ge.
6. Исследование морфологии поверхности, структуры слоёв, их оптических и фотоэлектрических свойств.

Научная новизна диссертационной работы

1. В результате моделирования ИЛО (нагрев, плавление, кристаллизация) и последующего экспериментального исследования динамики отражательной способности поверхности пленок Ge на различных подложках (Si, Al₂O₃, SiO₂) в процессе ИЛО, установлены предельные значения плотности энергии (W) лазерных импульсов, необходимые для плавления аморфного слоя Ge, при которых не наступает разрушение или эрозия поверхности плёнки Ge. Установлено, что оптимальные значения W лазерного излучения зависят от типа подложки и толщины плёнки.
2. На основе моделирования ИИО с различной W аморфного Ge, нелегированного и легированного примесью Sb, была установлена глубина расплава, температура на поверхности, а также концентрационное распределение примеси по глубине образца.
3. Установлена зависимость диффузионного перераспределения донорной примеси Sb в образцах Ge и степень её активации от величины W при ИИО.

4. Установлено, что ИИО имплантированных и осаждённых слоёв Ge:Sb приводит к усилению прямозонной ФЛ и расширению области фоточувствительности на диапазон 0.5-2 мкм при 300 К.

Теоретическая и практическая значимость диссертационной работы

Теоретическая значимость работы состоит в получении методом моделирования расчетных данных о нагреве и плавлении поверхности объемного кристалла Ge и пленки Ge на различных подложках (Si, Al₂O₃, SiO₂) в процессе ИЛО и ИИО, а также распределения по глубине примесных атомов Sb в образцах Ge под действием ИИО.

Практическая значимость работы заключается, во-первых, в разработке методики увеличения уровня легирования примеси Sb в Ge, более чем на порядок выше по сравнению с ее равновесным пределом растворимости, с использованием неравновесных методов (ионно-лучевое распыление и ИИО, ионная имплантация и ИИО). Во-вторых, в формировании тонкоплёночных структур, толщиной 100-500 нм на основе монокристаллических сильнолегированных слоёв Ge:Sb, светоизлучающих в диапазоне длин волн 1.5-1.7 мкм, и обладающих фоточувствительностью в области 0.5-2 мкм, функционирующих при комнатной температуре. Новые экспериментальные данные, полученные в настоящей работе, могут способствовать развитию технологии создания сильнолегированных Ge плёнок и их применению в оптоэлектронике.

Методология и методы исследования

Для оценки достигаемых температур на поверхности Ge, толщин расплавленных слоёв и глубин диффузии примеси Sb проводилось моделирование воздействия ИЛО и ИИО на объёмные кристаллы Ge и тонкие аморфные плёнки Ge на различных подложках. Для получения объектов исследований применялись методы вакуумного осаждения (магнетронное или ионно-лучевое распыление) тонких плёнок Ge и Ge:Sb, а также имплантация ионов Sb⁺⁺ в кристаллические подложки Ge. Для кристаллизации аморфных слоев применялись *термический отжиг* (ТО), ИЛО и ИИО.

Для исследования структурных, оптических, электрических и фотоэлектрических свойств полученных образцов применялись следующие методы: *сканирующая и просвечивающая электронная микроскопия* (СЭМ, ПЭМ) , *атомно-силовая микроскопия* (АСМ), *рентгеновская дифракция* (РД), *комбинационное рассеяние света* (КРС), *резерфордовское обратное рассеяние* (ROR), *вторичная ионная масс-спектрометрия* (ВИМС),

оптическая спектроскопия, *фотолюминесценция* (ФЛ), измерение электрофизических параметров, *вольт-амперных характеристик* (ВАХ) и *фотопроводимости* (ФП).

Положения, выносимые на защиту

1. Фотолюминесценция в области длин волн 1.4-1.6 мкм при $T = 77$ К (возбуждение 0.65 мкм) эпитаксиального SiGe, полученного магнетронным осаждением тонкого слоя Ge (толщина 115 нм) на подложку Si с последующим импульсным ионным ($W = 1.0$ Дж/см²) и термическим (800 °С, 20 мин) отжигом, обусловлена дислокациями.
2. Рабочее значение диапазона плотности энергии лазерного импульса (длина волны 0.694 мкм) для плавления структур Ge/Al₂O₃ и Ge/Si равно $W = 0.2-1.2$ Дж/см², тогда как для структуры Ge/SiO₂ составляет $W = 0.2-0.6$ Дж/см². Увеличение W приводит к испарению расплавленных структур.
3. Импульсный ионный отжиг ($W = 1.0$ Дж/см²) аморфного слоя Ge:Sb (толщина 300 нм) с концентрацией примеси Sb, превышающей 10^{20} см⁻³, полученного ионно-лучевым осаждением на подложку p-Ge, приводит к его плавлению и последующему образованию эпитаксиального монокристаллического слоя Ge:Sb с высоким значением деформации растяжения (0.8%) и концентрации электронов (1.5×10^{20} см⁻³). Данный слой демонстрирует прямозонную фотолюминесценцию на длине волны 1.66 мкм (возбуждение на 0.8 мкм) и фотопроводимость в спектральном диапазоне 0.5-2 мкм ($T = 300$ К).
4. Импульсный ионный отжиг ($W = 0.5$ Дж/см²) аморфного слоя Ge:Sb (толщина 150 нм) с концентрацией примеси Sb около 10^{21} см⁻³, полученного имплантацией ионами Sb подложки p-Ge, приводит к образованию расплава, эпитаксиальной кристаллизации и появлению монокристаллического слоя, в котором большая часть примеси Sb (>80%) встроена в решетку Ge и является электрически активной. Данный слой демонстрирует прямозонную фотолюминесценцию на длине волны 1.61 мкм (при возбуждении на 0.8 мкм; $T = 300$ К).

Степень достоверности и апробация результатов

Достоверность полученных результатов и выводов работы обеспечена проведением экспериментальных исследований набором взаимодополняющих методов на современном научном оборудовании, согласованностью полученных независимыми методами результатов, воспроизводимостью экспериментальных результатов и их обоснованностью теоретическими оценками, а также корреляцией с известными литературными данными.

Апробация работы. Полученные результаты неоднократно докладывались и обсуждались на всероссийских и международных конференциях: 17th International summer school on vacuum, electron and ion technologies (Bulgaria, Burgas, 2011), международная конференция «Опто-, наноэлектроника, нанотехнологии и микросистемы» (Россия, пос. Абрау-Дюрсо, 2011), IV, V, VII, VIII Всероссийские конференция «Физические и физико-химические основы ионной имплантации» (Новосибирск, 2012 и Н.Новгород, 2014, 2018, 2022), Asia-Pacific Conference on Green Technology with Silicides and Related Materials (Japan, Tsukuba, 2013), International conference on Advanced Optoelectronics and Lasers (Ukraine, Sudak, 2013), 10-я, 12-я и 13-я Международные конференции «Взаимодействие излучений с твердым телом» (Беларусь, Минск, 2013, 2017, 2019), IX Международная научно-техническая конференция «Квантовая электроника» (Беларусь, Минск, 2013), X Международная конференция «Кремний-2014» (Россия, Иркутск, 2014), XXIV и XXVII Международные конференции «Радиационная физика твердого тела» (Россия, Севастополь, 2014, 2017), 12-я Международная конференция «Пленки и покрытия-2015» (С.-Петербург, 2015), Third Asian School-Conference on Physics and Technology of Nanostructured Materials (Russia, Vladivostok, 2015), International Congress on Energy Fluxes and Radiation Effects (Russia, Tomsk 2016), Российская конференция «Фотоника-2017» (Новосибирск, 2017), 51-я международная Тулиновская конференция по физике взаимодействия заряженных частиц с кристаллами (Москва, 2022), III международная конференция «Газоразрядная плазма и синтез наноструктур», (Казань, 2022).

Публикации. Результаты диссертационной работы представлены в 28 печатных работах, из которых 7 – статьи, опубликованные в журналах, рекомендованных ВАК и индексируемых международными базами данных Web of Science и Scopus [A1-A7], журнальная статья [A8] и 21 – тезисы и труды конференций [A9-A29].

Работа по теме диссертации выполнялась диссертантом в рамках следующих научных проектов: «Исследование механизмов роста и оптоэлектронных свойств Si-Ge тонкопленочных структур, полученных сверхбыстрыми термическими воздействиями» (РФФИ, №13-02-00348, 2013-2015), «Модифицирование зонной структуры тонкопленочного германия и исследование его оптических и электрофизических свойств» (РФФИ-БРФФИ, № 16-52-00021, 2016-2017 гг.) и в рамках гос. задания КФТИ ФИЦ КазНЦ РАН.

Личный вклад автора в получение результатов

Основные эксперименты были спланированы автором совместно с научным руководителем. Автор принимал участие в моделировании нагрева и диффузии при импульсном отжиге. Автор самостоятельно проводил осаждение плёнок Ge методом

магнетронного распыления, участвовал в осаждении плёнок Ge методом ионно-лучевого распыления и в экспериментах по ионной имплантации Ge примесью Sb. Автор участвовал в работах по модернизации импульсного ускорителя ионов ТЕМП-2М, осуществлял на нём ИИО осаждённых и имплантированных образцов Ge в различных режимах. Автор участвовал в проведении измерений методами АСМ, СЭМ и РД, самостоятельно выполнял измерения ИК фотолюминесценции и фотопроводимости, электрофизических и вольт-амперных характеристик. Анализ и интерпретация полученных результатов выполнялись автором совместно с научным руководителем.

Соответствие диссертации научной специальности

Диссертация соответствует специальности 1.3.11. Физика полупроводников. Представленные в ней результаты соответствуют п.1 – Физические основы методов получения полупроводниковых материалов, композитных структур, структур пониженной размерности, п.2 – Структурные и морфологические свойства полупроводниковых материалов и композитных структур на их основе, п.3 – Примеси и дефекты в полупроводниках и композитных структурах, п.4 – Поверхность и граница раздела полупроводников, полупроводниковые гетероструктуры, контактные явления. Оптические и фотоэлектрические явления в полупроводниках и в композиционных полупроводниковых структурах, п.8 – Спонтанная и стимулированная люминесценция в полупроводниковых материалах и композитных структурах, полупроводниковые лазеры и светоизлучающие устройства.

Структура и объем работы

Работа изложена на 117 страницах, состоит из введения, пяти разделов, заключения, списка сокращений, списка публикаций автора, списка цитируемой литературы и раздела благодарности. В диссертации приведено 58 рисунков и 5 таблиц. Библиография содержит 117 наименований.

1. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ПРОБЛЕМЫ ПОЛУЧЕНИЯ СИЛЬНОЛЕГИРОВАННОГО И НАПРЯЖЕННОГО ГЕРМАНИЯ ДЛЯ МИКРО- И ОПТОЭЛЕКТРОНИКИ

1.1. Кристаллическая структура, зонная структура, оптические свойства и основные легирующие примеси объёмного германия

Германий (Ge) — это элемент IV-й группы периодической системы химических элементов Д.И. Менделеева, открыт в 1885 году. Атомный номер германия – 32, атомная масса основных изотопов – 70, 72, 73, 74. Кристалл Ge имеет серо-белый цвет, с металлическим блеском. Основные физические свойства кристаллического германия приведены в Таблице 1.1 [46]. Данный материал, по сравнению с наиболее распространенным в микроэлектронике кремнием (Si), характеризуется пониженной (на ~ 500 °C) точкой плавления, повышенной (на ~ 500 °C) точкой кипения, пониженной в 2.5 раза теплопроводностью, повышенной подвижностью носителей, более узкой шириной запрещённой зоны.

Таблица 1.1 – Основные физические свойства кристаллического германия [46].

Плотность при $T=298.1$ К, $г/см^3$	Температура плавления, К	Температура кипения, К	Постоянная решетки, Å	Теплопроводность, $Вт/(см \cdot К)$	Подвижность электронов/дырок (μ_n/μ_p), $см^2/(В \cdot с)$	Ширина запрещённой зоны при 300 К, эВ
5.32	1210.15 (937 °C)	3120.15 (2847 °C)	5.660	0.602	3900/1900	0.665

Германий имеет пространственную кристаллическую решётку типа алмаза (Рисунок 1.1) [64]. Элементарная ячейка германия представляет собой гранецентрированный куб, в котором атомы располагаются не только в вершинах и в центрах граней, но и в четырех из восьми тетраэдрических пустот. Таким образом, в элементарной ячейке содержится восемь атомов, каждый атом окружен четырьмя ближайшими соседями, следовательно, координационное число равно четырём. Изолированные атомы Ge в невозбуждённом состоянии имеют на внешних электронных оболочках по 4 неспаренных электрона в конфигурации $(4s)^2(4p)^2$ и могут участвовать в образовании 4-х гомеоплярных связей. Все 4 связи являются эквивалентными и располагаются тетраэдрически. Германий в твёрдом состоянии является ковалентным кристаллом.

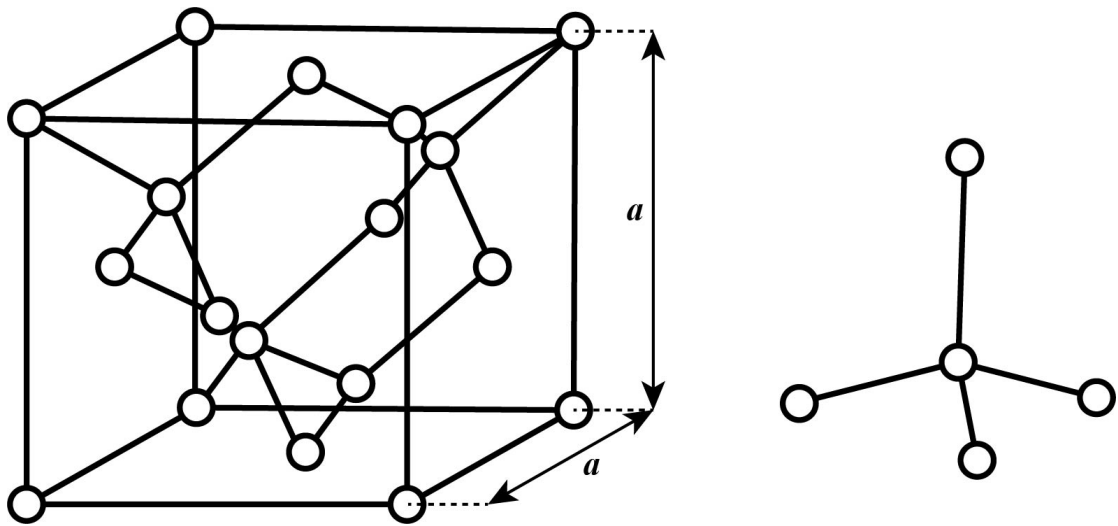


Рисунок 1.1 – Структура алмазоподобной кристаллической решетки германия [65].

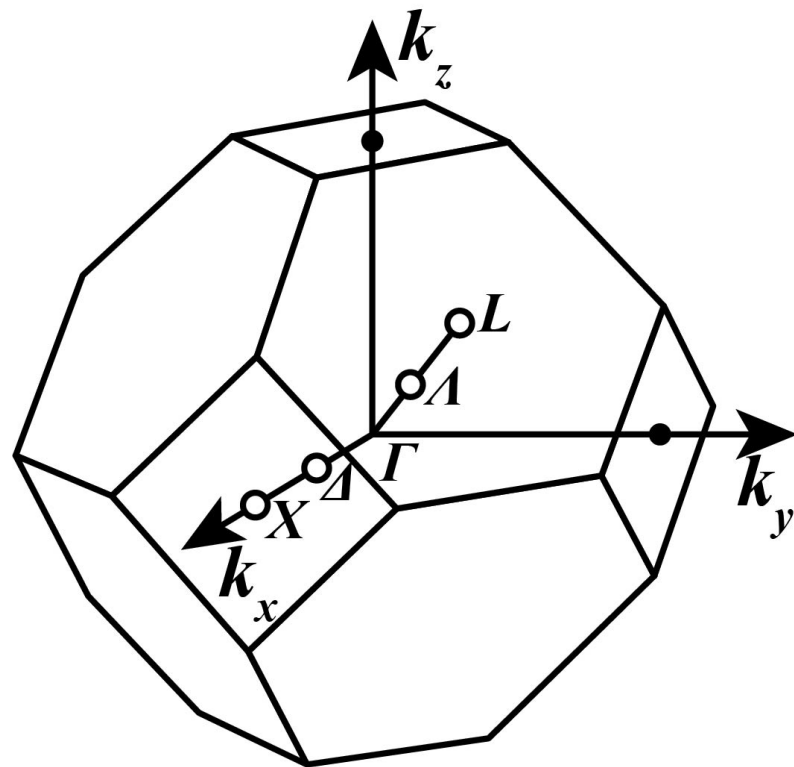


Рисунок 1.2 – Объёмно-центрированная решетка Браве [66]

На одну элементарную ячейку приходится по два атома, которые входят в решётку Браве, являющуюся гранецентрированной кубической решеткой для данных структур. Для построения зоны Бриллюэна германия необходимо рассмотреть его обратную решетку. Обратной решеткой Ge является объёмно-центрированная решетка, представляющая собой усечённый октаэдр (Рисунок 1.2) [65]. Общепринятыми являются следующие обозначения для точек высокой симметрии зоны Бриллюэна: центр зоны обозначается Γ . Точки, находящиеся

в центрах квадратных граней, обозначаются буквой X. Любая точка, находящаяся на отрезке Г-X, обозначается буквой Δ. Центры шестиугольных граней обозначаются буквой L. Очевидно, что имеется 6 X-точек и 8 L-точек. Отметим, что точки, находящиеся на противоположных гранях — эквивалентны. Г-точка обладает полной симметрией куба. Через X и Δ точки проходит ось четвертого порядка и четыре плоскости отражения. Через L точку проходит ось третьего порядка и три плоскости отражения.

Полупроводники у которых вершина валентной зоны и дно зоны проводимости совпадают в точке Г называются *прямозонными*, если же вершина валентной зоны и дно зоны проводимости находятся в разных точках зоны Бриллюэна, то такие полупроводники являются *непрямозонными*.

На Рисунке 1.3 изображены зонные структуры трёх основных полупроводников, используемых в микро- и оптоэлектронике на сегодняшний день. Это германий (Ge), кремний (Si) и арсенид галлия (GaAs) [67]. Параметр E_g — ширина запрещённой зоны. Из Рисунка 1.3 видно, что совпадение потолка валентной зоны и минимума зоны проводимости (долины) в Г точке имеет место только для GaAs, это означает, что GaAs является прямозонным полупроводником с $E_g = 1.4$ эВ. В полупроводниках Si и Ge наименьший зазор по шкале энергий имеется между: а) вершиной валентной зоны в Г точке и X долиной для Si

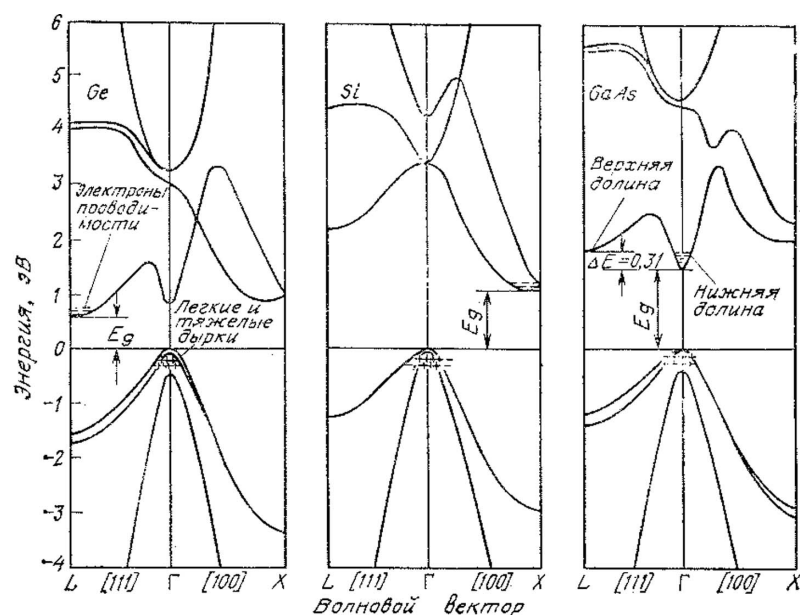


Рисунок 1.3 — Зонная структура Ge, Si и GaAs. Символы L, Γ, X на оси импульсов обозначают некоторые характерные точки (долины) первой зоны Бриллюэна: Γ - центр зоны, L и X — края зоны в направлениях (111) и (100) соответственно. E_g — ширина запрещённой зоны [67].

($E_g = 1.1$ эВ); б) между вершиной валентной зоны в Γ точке и L долиной для Ge ($E_g = 0.66$ эВ). То есть и Si, и Ge – непрямозонные полупроводники (непрямой переход с участием фонона). В зонной структуре Ge различие между энергией прямого перехода в Γ точке и энергией непрямого перехода из L долины составляет 0.13 эВ, в отличие от Si, где аналогичная величина перехода в Γ точки и из X долины значительно выше (свыше 2 эВ). Из-за своей не прямой зонной структуры германий и кремний практически не используются в качестве излучателя

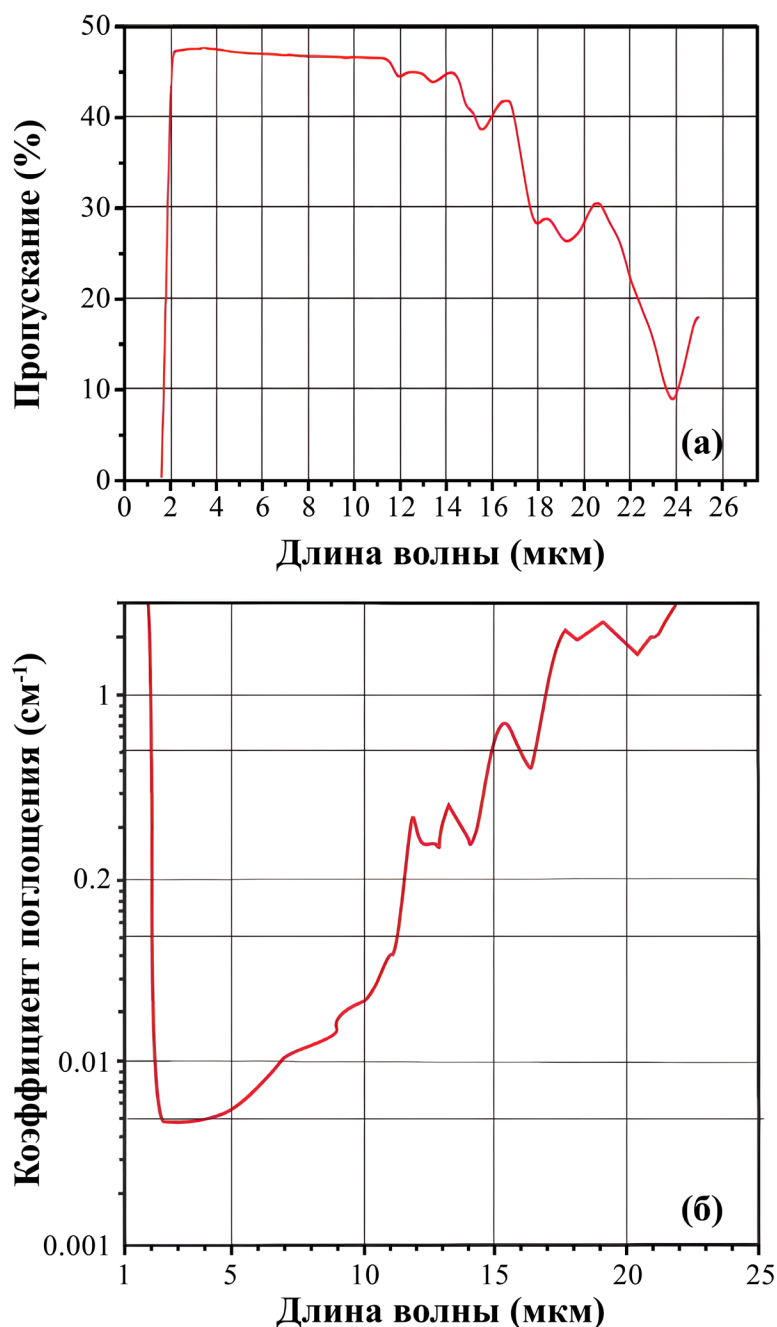


Рисунок 1.4 – (а) Типичный спектр пропускания чистого Ge оптического качества (толщина образца 2 мм); (б) Спектральная зависимость коэффициента поглощения чистого Ge в ИК-области. [64,67]

света, поскольку вероятность излучательных переходов в них крайне мала ($\leq 10^{-4} \%$). В связи с этим, одними из основных материалов при создании светодиодов и инжекционных лазеров в области длин волн 0.8 – 1.6 мкм являются прямозонный арсенид галлия (GaAs) (относится к классу веществ A3B5) и твердые растворы на его основе (InGaAs).

Далее перейдём к описанию базовых оптических свойств кристалла Ge. На Рисунке 1.4а приведён типичный спектр пропускания $T(\lambda)$, а на Рисунке 1.4б спектр поглощения кристалла германия толщиной 1 мм [67].

Видно, что в области длин волн от 0 до 1.5 мкм германий поглощает свет, начиная с 1.5 мкм пропускание резко возрастает до уровня $\sim 45\%$, и остается практически постоянным до ~ 11 мкм. Коэффициент поглощения чистого Ge в области 2-16 мкм составляет менее 1 см^{-1} .

Таким образом, Ge высоко прозрачен в диапазоне 2-11 мкм. Это свойство позволяет широко применять германий в инфракрасной оптике для изготовления различных оптических элементов.

На Рисунке 1.5 приведены (а) спектр отражения $R(h\nu)$, (б) спектр поглощения кристалла Ge в *ультрафиолетовой* (УФ), видимой и ИК областях [68]. Спектр отражения характеризуется двумя выраженными пиками при 2.1 эВ и 4.4 эВ, которые соответствуют энергетическим переходам в зонной структуре Ge. В спектре поглощения наблюдается один пик на энергии 4.4 эВ. Пики как в спектре отражения, так и в спектре поглощения находятся вне окна прозрачности Ge.

Важной характеристикой оптических свойств полупроводниковых материалов является их собственная излучательная способность или люминесценция, возникающая при их оптической (ФЛ) или электрической (ЭЛ) накачке. Первые работы по систематическому исследованию фотолюминесценции кристаллов Ge относятся к началу 50-х годов прошлого века [69], где изучалась ФЛ тонкой 0.12 мм пластинки Ge при освещении вольфрамовой лампой накаливания через поглощающую водяную ячейку, служившую светофильтром. Авторы работы наблюдали в спектре излучения два максимума, приходящиеся на 1.52 и 1.75 мкм, которые связывались с прямым и непрямым переходами, соответственно (Рисунок 1.6).

Намного позднее, в 2012 году, в свете возобновившегося интереса научного сообщества к проблеме получения ПФЛ на германии, авторы работы [70] проводили детальные исследования ФЛ различных подложек Ge, как собственных с концентрацией носителей $3 \times 10^{11} \text{ см}^{-3}$, так и легированных Sb, Al и Ga с концентрацией примеси $(1-6) \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$.

Измерения ФЛ выполнялись в диапазоне температур 4-400 К при накачке аргоновым лазером (514 нм) с плотностью мощности до 128 Вт/см². В данной работе авторами исследовалась спектральная область непрямого перехода через L-долину (0.6-0.75 эВ), поскольку авторам не удалось наблюдать ПФЛ в спектральной области 0.8–0.9 эВ (даже при $T = 4.3$ К). Причиной отсутствия сигнала ПФЛ, по мнению авторов, являются низкий уровень легирования, малая мощность накачки и отсутствие деформации растяжения. Такие факторы обычно обуславливают заполнение Г-долины электронами, что повышает интенсивность ПФЛ. На Рисунке 1.7а показаны спектры ФЛ различных подложек Ge, снятых при $T = 7$ К. Бесфононный (NP) пик Ge, проявляющийся в виде выступа с энергией 0.74 эВ, лучше всего

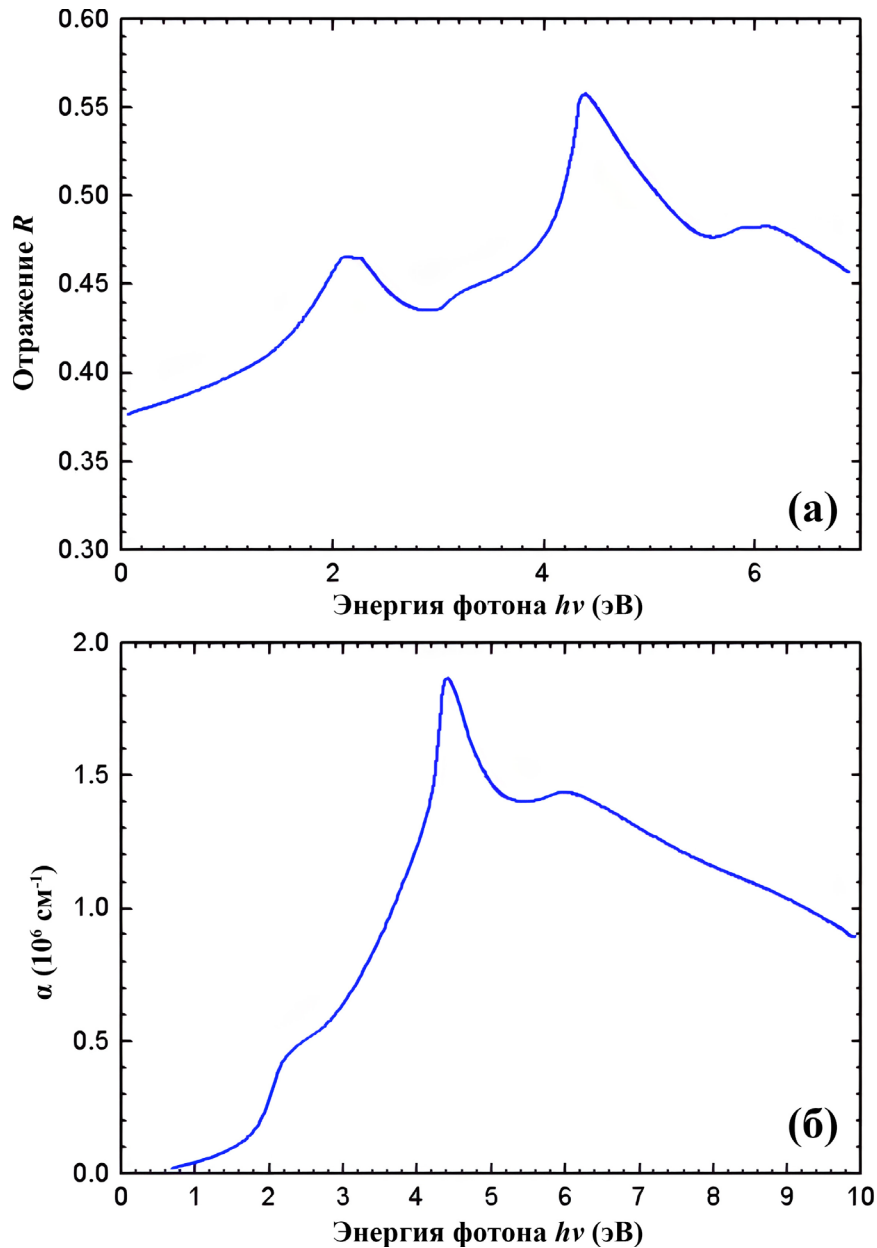


Рисунок 1.5 – (а) спектр отражения $R(h\nu)$ и (б) спектр поглощения для кристалла Ge в УФ, видимой и ИК областях [68].

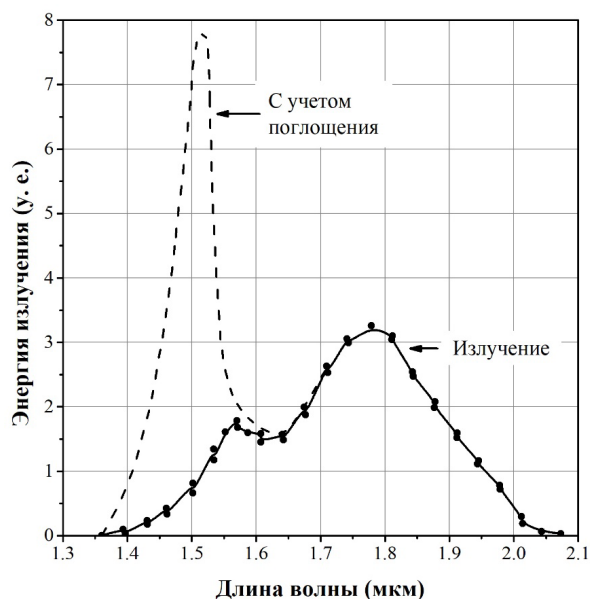


Рисунок 1.6 – Спектр люминесценции Ge пластины толщиной 120 мкм (точки и сплошная линия) и его корректировка на данные по поглощению [69]

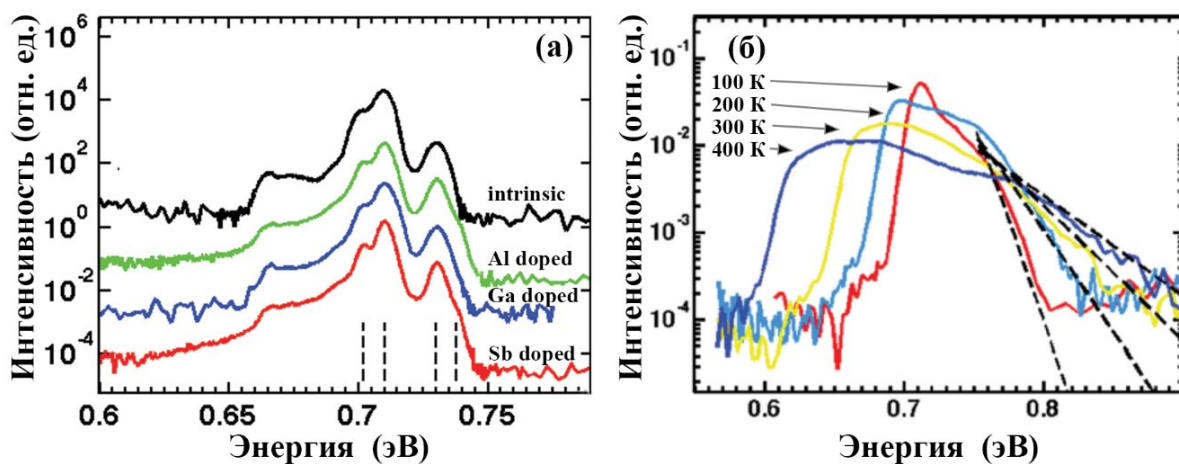


Рисунок 1.7 – (а) спектры ФЛ при $T=7$ К слаболегированного (intrinsic) монокристалла Ge ($3 \times 10^{11} \text{ см}^{-3}$) и Ge легированного различными примесями ($(1-6) \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$); (б) спектры ФЛ слаболегированного монокристалла Ge при различных температурах [70].

заметен в подложках с примесями Sb и Al. Более низкоэнергетичные пики относятся к фоновым и их сочетаниям. В целом спектральная форма кривых мало зависит от присутствия примесей (Al, Sb, Ga) до концентрации 10^{16} см^{-3} . Температурные измерения ФЛ при $T=100-400$ К показали, что с ростом температуры наблюдается сдвиг максимума полосы в длинноволновую сторону, её уширение и спад интенсивности (Рисунок 1.7б). При этом следует отметить, что пиковая интенсивность в спектре при $T = 300$ К снижается до уровня

12% от интенсивности пика при $T=19$ К, а интегральная интенсивность уменьшается только до 55%. Это свидетельствует об эффективной излучательной рекомбинации в Ge при 300 К в сравнении с низкими температурами.

Рассмотрим влияние повышенного уровня легирования Ge на его оптическое поглощение. Из рисунка 1.8 видно, как меняется величина коэффициента поглощения (α) с уровнем легирования Ge донорной примесью (As) в диапазоне 5×10^{18} - $6.2 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$ [71].

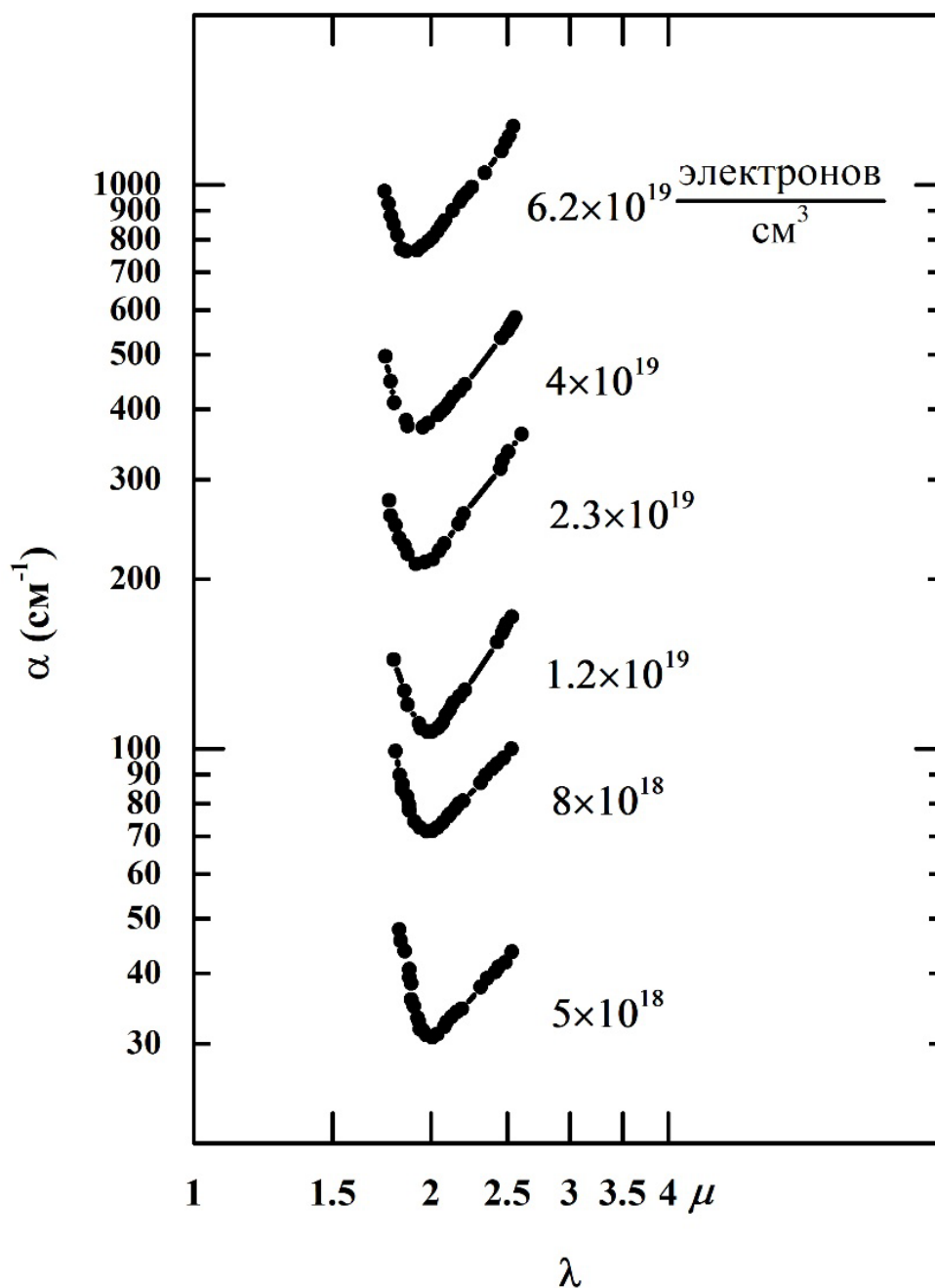


Рисунок 1.8 – Спектральная зависимость коэффициента поглощения (α) Ge, легированного донорной примесью мышьяка (As), в ИК-области (2-3.5 мкм) при различных концентрациях примеси [71].

Значение α вырастает от тысячных долей см^{-1} для чистого Ge (Рисунок 1.4б) до 10^3 см^{-1} при концентрации примеси $6.2 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$, что составляет шесть порядков величины.

В Таблице 1.2 приведены основные легирующие примеси Ge как донорного, так и акцепторного типа. Все эти примеси имеют энергию ионизации ~ 0.01 эВ. Энергия ионизации примеси — это энергия, которая необходима для освобождения электрона или дырки из примесного уровня. Для донорного полупроводника она отсчитывается от дна зоны проводимости до примесного уровня, а для акцепторного - от потолка валентной зоны до примесного уровня. Равновесную растворимость примесей в Ge можно видеть на Рисунке 1.9 [72,73]. Из Рисунка 1.9а следует, что наибольшей растворимостью в Ge обладают элементы 3-й группы периодической системы (Al, Ga), растворимость которых составляет 5×10^{-4} и 1.5×10^{-4} ат.%, соответственно. Для элементов 5-й группы периодической системы характерна меньшая растворимость в Ge; наилучшую растворимость показывает As с величиной 4×10^{-5} ат.% ($\sim 8 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$). Для сравнения, примесь Sb имеет растворимость на уровне 3×10^{-6} ат.% ($\sim 1 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$).

Рисунок 1.9б представляет максимальные значения твердофазной растворимости большего круга примесей в Ge в единицах ат/см³. Наименьшей растворимостью в Ge обладают благородные (Ag, Au) и 3d-металлы (Ni, Fe) со значениями в области 10^{15} - 10^{16} ат/см³. Таблица 1.3 конкретизирует значения максимальной равновесной растворимости примесей 3 и 5 групп наряду со значениями слоевого сопротивления для диффузионной глубины перехода около 100 нм [73].

При легировании Ge донорными или акцепторными примесями происходит увеличение сужения запрещённой зоны ΔE_g от 20 мэВ (концентрация 10^{18} ат/см^3) до 150 мэВ (концентрация 10^{20} ат/см^3), что показано на Рисунке 1.10 [75]. Точки соответствуют экспериментальным данным, полученным из результатов измерений оптического поглощения

Таблица 1.2 – Основные донорные и акцепторные примеси в Ge [72].

Энергия ионизации донорных примесей (эВ)				
As	P	Sb	Bi	Li
0.014	0.013	0.010	0.013	0.0093
Энергия ионизации акцепторных примесей (эВ)				
Al	B	Ga	In	Ti
0.011	0.011	0.011	0.012	0.013

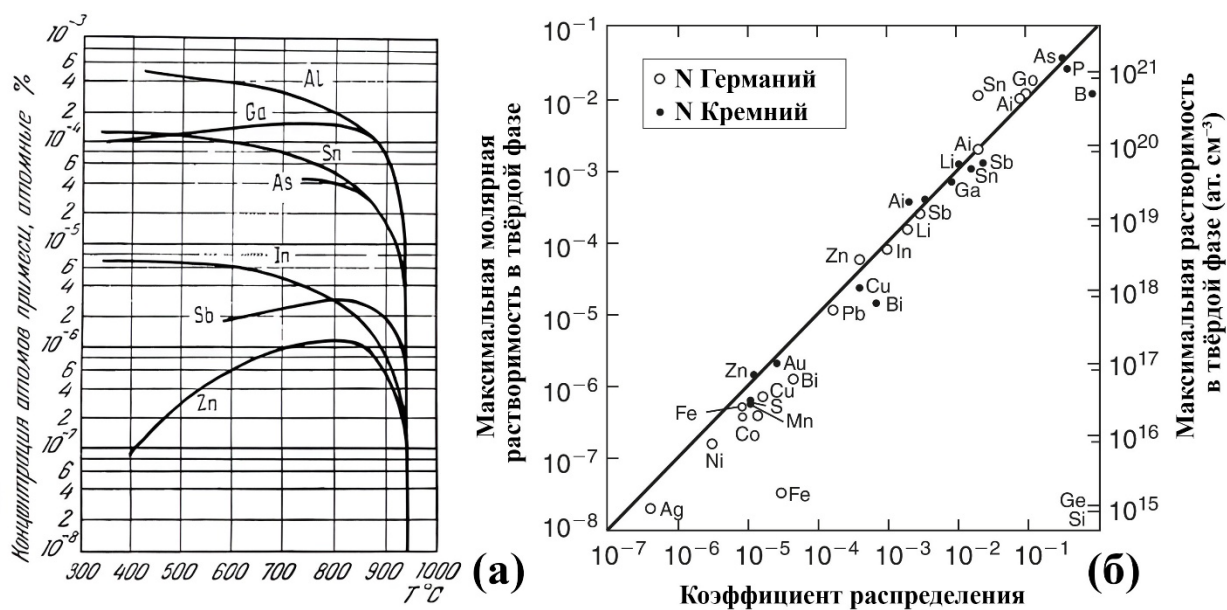


Рисунок 1.9 – (а) Расчётные кривые для растворимости некоторых примесей в Ge [72]; (б) Максимальная молярная твердофазная растворимость и максимальная твердофазная растворимость (в ат/см³) в зависимости от коэффициента распределения при точке плавления для примесей в Ge и Si [74].

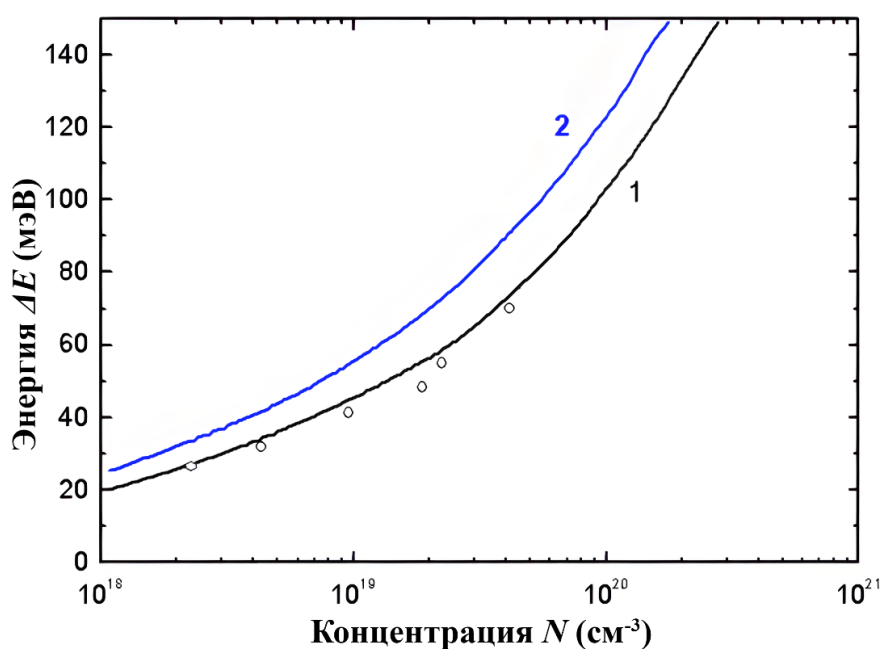


Рисунок 1.10 – Сужение запрещенной зоны Ge (ΔE_g) при его легировании донорными (точки и расчетная линия 1) и акцепторными (расчетная линия 2) примесями [75].

Ge допированного донорными примесями, линия 1 – расчётная кривая для такой системы. Линия 2 – расчётная кривая для Ge допированного акцепторными примесями

Таблица 1.3 – Максимальная равновесная растворимость наиболее распространённых примесей в Ge и соответствующие расчетные значения слоевого сопротивления для диффузионной глубины перехода около 100 нм [73].

внедряемый элемент	максимальная равновесная растворимость твердого вещества (ат./см ³)	Ожидаемое сопротивление (Ом/□.)	x_j (нм)
B	5.5×10^{18}	315	140
Ga	4.9×10^{20}	34	115
P	2.0×10^{20}	42	92
As	8.1×10^{19}	79	120
Sb	1.2×10^{19}	163	100

Ниже приведены формулы из указанной работы [75] для n-Ge и p-Ge, на основе которых строились расчётные кривые 1 и 2:

для n-Ge

$$\Delta E_g = 8.67 \left(\frac{N}{10^{18}} \right)^{1/3} + 8.14 \left(\frac{N}{10^{18}} \right)^{1/4} + 4.31 \left(\frac{N}{10^{18}} \right)^{1/2} ;$$

для p-Ge

$$\Delta E_g = 8.21 \left(\frac{N}{10^{18}} \right)^{1/3} + 9.18 \left(\frac{N}{10^{18}} \right)^{1/4} + 5.77 \left(\frac{N}{10^{18}} \right)^{1/2} .$$

И в заключении данного раздела кратко упомянем о способах получения германия. Монокристаллический германий получают из поликристаллического германия. На данный момент наиболее распространены два способа: это способ вытягивания из расплава (способ Чохральского, Cz-Ge) [76] и метод горизонтальной *зонной плавки* [77]. Первый способ наиболее распространен в силу своей дешевизны. Содержание фоновых примесей кислорода и углерода в монокристаллических слитках Ge составляет около 10^{18} ат./см³ и около 10^{16} ат./см³, соответственно. Второй способ (зонной плавки) получения монокристалла характеризуется более низким (до двух порядков величины) содержанием данных примесей, но стоимость полученных таким методом монокристаллов существенно выше. В отечественной промышленности налажен выпуск различных марок германия, которые используются в микроэлектронике и ИК-оптике. Например: германий марки ГДГ-40, что означает германий дырочный с примесью галлия с удельным сопротивлением 40 Ом×см; марки ГДЗ-0.7 –

германий дырочный с примесью золота с удельным сопротивлением $0.7 \text{ Ом} \times \text{см}$. Марки германия с электронной проводимостью имеют вид ГЭСЗ-0.16, что означает германий электронный с примесями сурьмы и золота с удельным сопротивлением $0.16 \text{ Ом} \times \text{см}$ [77].

1.2. Люминесценция объёмного и тонкопленочного германия

Непрямая зонная структура германия (Рисунок 1.3а) является серьёзным препятствием для получения интенсивной люминесценции на Ge при комнатной температуре, и, соответственно, для создания светоизлучающих приборов (светодиоды и инжекционные лазеры) на Ge. Как уже говорилось, в Ge разница в энергиях между Г- и L-долинами довольно мала (136 мэВ). Резонно предположить, что такая сравнительно небольшая разница в энергии между L- и Г-долинами может быть преодолена за счёт высоких уровней инжекции носителей, таким образом, чтобы некоторая часть носителей, заселяющих низколежащую L-долину, смогла перетечь в соседнюю более высоколежащую Г-долину. В одной из ранних работ по данной теме [78] авторы показали, что лазерная генерация на прямом Г-переходе может быть возможна в высококачественном Ge, выращенном на GaAs подложке, поскольку кристаллические решетки Ge и GaAs имеют наименьшее рассогласование решеток (0.7×10^{-3}). Позднее авторы работы [79] исследовали ФЛ от прямого Г-перехода в Ge при 300 К и обнаружили, что скорость излучательной рекомбинации прямого перехода на 4–5 порядков величины выше, чем у непрямого L-перехода. В работе [80] авторы исследовали ФЛ высокочистого кристалла Ge (111) с удельным сопротивлением $40 \text{ Ом} \times \text{см}$ при высоких уровнях инжекции носителей (до 10^8 Вт/см^2), получаемых накачкой импульсным лазером (200 мкс) на Nd стекле при $T = 174$ и 295 К (Рисунок 1.11). Они показали, что при $T = 295 \text{ К}$ с ростом интенсивности накачки наряду с пиком 1.76 мкм (непрямой переход) возникает и усиливается пик 1.54 мкм (прямой переход). При криогенной температуре второй пик не возникал. Также было показано, что инверсная заселенность наблюдалась при уровне оптической накачки $\sim 100 \text{ кВт/см}^2$.

В 1983 году Вагнер и др. [60,87], опубликовали работы в которых они описали исследование низкотемпературной ($T = 5 \text{ К}$) ФЛ сильно легированного Ge, полученного методами ионной имплантации (ионы P^+ и Al^+ , энергия ионов $E = 190 \text{ кэВ}$, дозы $\Phi = 2 \times 10^{15} - 6 \times 10^{16} \text{ ион/см}^2$) и лазерного отжига (наносекундный эксимерный XeCl-лазер, $\lambda = 308 \text{ нм}$, $W = 0.8 \text{ Дж/см}^2$). При этом уровни легирования (до 10^{21} см^{-3}) превышали предел равновесной растворимости данных примесей ($10^{19} - 10^{20} \text{ см}^{-3}$) (см. Таблицу 1.3). Для p^+ -Ge с внедрённой примесью фосфора они наблюдали ФЛ в видимой области спектра (460–660 нм) при температуре 77 К и в инфракрасной области (1100–1700 нм) при температуре 5 К . На

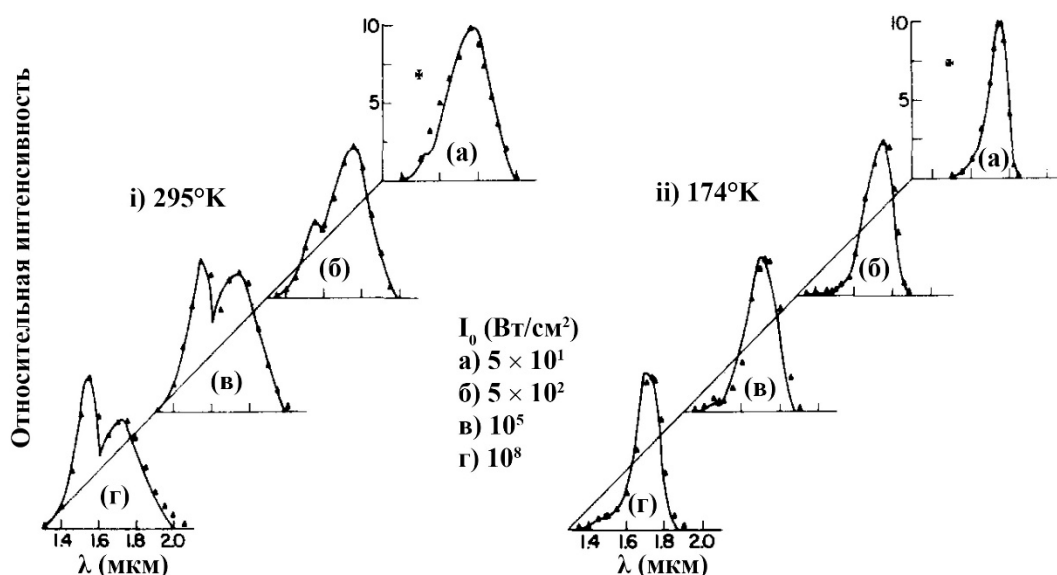


Рисунок 1.11 – Спектры ФЛ высокочистого кристалла Ge (111), полученные при температурах $T = 295$ К (i) и $T = 174$ К (ii) и при интенсивностях оптической накачки $I_0 = 50, 500, 10^5$ и 10^8 Вт/см² [81].

Рисунке 1.12а приведён ИК-спектр ФЛ в котором превалирует прямозонный вклад (~ 1500 нм). Из данного рисунка видно, что с ростом дозы имплантации фосфора до 1×10^{16} см⁻² происходит сдвиг высокоэнергетичного края полосы ФЛ и её максимума в сторону коротких длин волн. Для наибольшей дозы (4×10^{16} см⁻²) спектр ФЛ становится более симметричным и сильно уширенным. Авторы данной работы оценивали концентрацию электронов в имплантированных слоях Ge:P бесконтактным методом инфракрасного отражения по положению плазменного минимума, зондируя ИК-светом весь объём образца. Они установили, что рост концентрации носителей сопровождался до дозы фосфора 2×10^{16} см⁻² (насыщение), которая соответствует максимальной концентрации носителей $(1.5-2) \times 10^{20}$ см⁻³. Зондирование слоя Ge:P лазерами с различной длиной волны (Рисунок 1.12б) позволяет качественно оценить содержание примеси фосфора по глубине. Видно, что при накачке слоя с Nd-лазером с энергией фотона 1.16 эВ (1.064 мкм), проникающего на глубину до 0.6 мкм, в спектре ФЛ помимо основной полосы при 0.8 эВ, идущей от слоя Ge:P, возникает серия узких полос при 0.7 эВ (L-долина) от нелегированной фосфором подложки Ge, которую не видно на других спектрах, соответствующих глубинам проникновения 0.02 мкм (лазер 2.71 эВ) и 0.1 мкм (лазер 1.92 эВ).

Напомним, что разница в энергии Γ и L-долин составляет 136 мэВ или приблизительно 5kT при $T=300$ K (Рисунок 1.13а). В работе [49] было предложено уменьшить эту разницу до 115 мэВ за счёт введения растягивающей деформации величиной 0.25% в слой Ge, выращенный эпитаксиальной на подложке Si (Рисунок 1.13б). Такая величина деформации образуется за счёт разницы в коэффициентах теплового расширения Ge и Si на стадии роста. Величина энергии прямого перехода при этом составила 0.775 эВ (1.6 мкм). Для сохранения энергии прямого перехода авторы предложили вместо дальнейшего наращивания степени деформации осуществить легирования слоя Ge донорной примесью с концентрацией носителей близкой к 10^{20} см $^{-3}$ (Рисунок 1.13в). Предполагается, что носители заряда от донорной примеси будут заполнять L-долину, выравнивая её с Γ -долиной, что обеспечит условия для их перетекания в Γ -долину с дальнейшей их прямой излучательной рекомбинацией. На основе выращенной методом ГФЭ Ge/Si структуры с накопленной

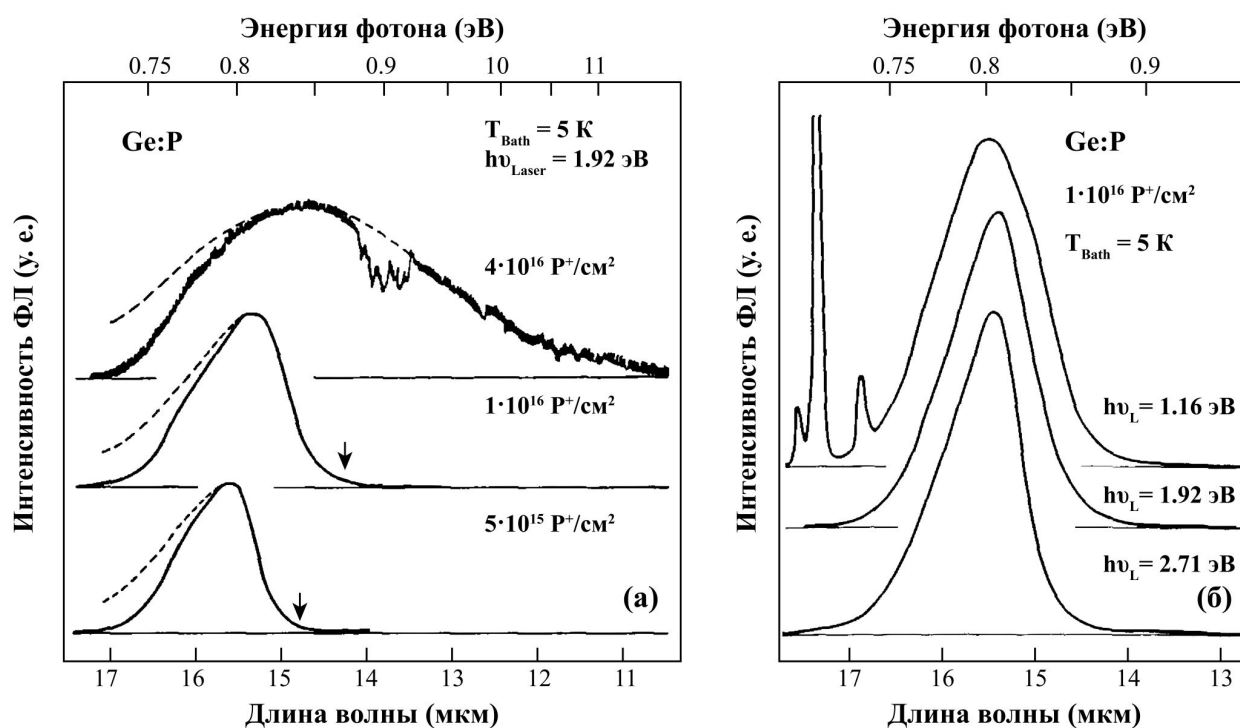


Рисунок 1.12 – (а) Спектры ИК ФЛ Ge при $T=5$ K, имплантированного фосфором, для указанных доз имплантации. Стрелки указывают на высокоэнергетический край E_{g1} (оптическая зонная щель) полосы люминесценции. Сплошные кривые - это спектры, полученные без коррекции на отклик детектора и спектрометра. Пунктирные линии показывают форму спектра после применения таких корректировок. Провал в верхнем спектре при ~ 1.4 мкм обусловлен линиями поглощения воды; (б) спектры ФЛ слоя Ge:P с внедрённой дозой 1×10^{16} см $^{-2}$, измеренные при оптической накачке тремя лазерами с различной энергией фотона [60].

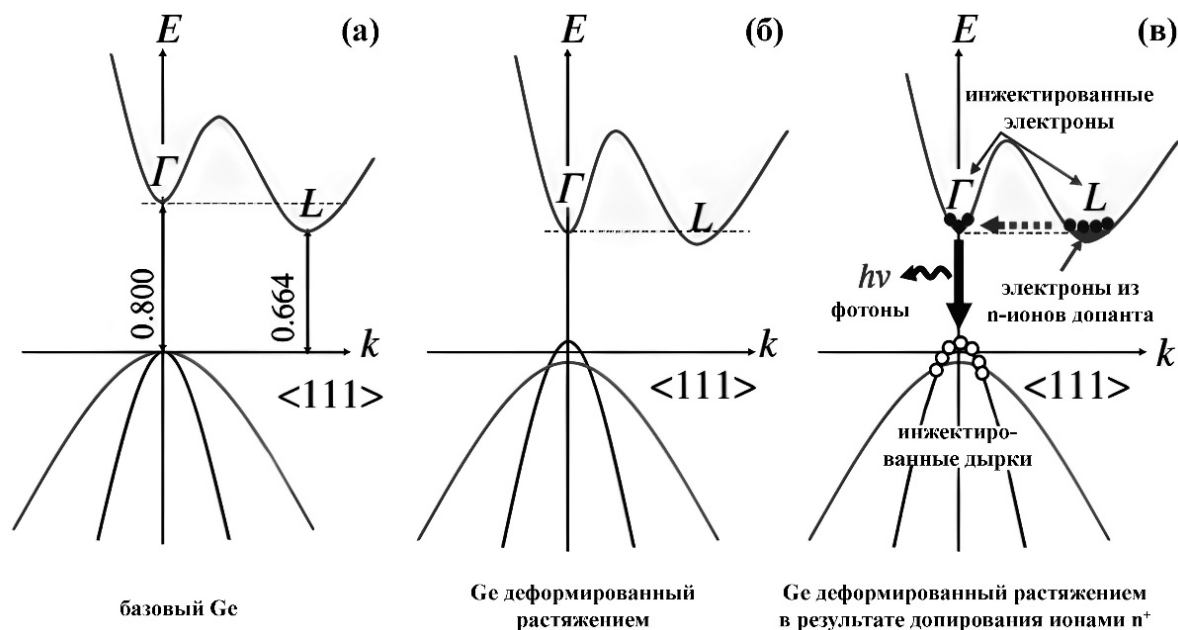


Рисунок 1.13 – (а) Схематическая зонная структура объемного Ge, демонстрирующая разницу в 136 мэВ между прямой (в Γ -долине) и непрямой (в L-долине) энергетическими щелями; (б) влияние термически-индуцированной деформации растяжения величиной 0.25% на зонную структуру Ge при его росте на подложке Si, (в) влияние дополнительного легирования донорной примесью до величины $7 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$ на зонную структуру деформированного Ge [42]. {здесь ссылка 42 – «по старому»}

деформацией 0.2-0.25%, авторы работы [45] изготовили ИК-фотодетектор, где слой напряжённого Ge был заключён между верхним слоем n^+ -Si и подложкой p^+ -Si. Измерения фотоотклика показали расширение области фоточувствительности. На длине волны 1550 нм величина фотоотклика возросла от 0.42 до 0.52 А/Вт. Также напряжённые слои показали рост коэффициента поглощения в области 1.55-1.65 мкм почти на порядок величины по сравнению с объёмным кристаллом Ge.

В последующих работах по напряжённому и легированному Ge были установлены отличительные особенности ФЛ и ЭЛ, не характерные для прямозонных полупроводников АЗВ5 [50,131]:

1. Интегральная интенсивность прямозонной люминесценции растёт с уровнем легирования примесью фосфора (P) в диапазоне 10^{17} - 10^{19} см^{-3} . Это связано с повышением заселённости Γ -долины электронами при повышении уровня Ферми.
2. При высоких уровнях инжекции интенсивность люминесценции растёт сверхлинейно с мощностью оптической накачки или инжекционного тока.

3. Интенсивность люминесценции растёт с температурой в диапазоне 200-300 К. Это связывается с термическом забросом носителей в Γ -долину.

Наряду с указанными особенностями, также наблюдается красный сдвиг пика ФЛ от 1600 нм до 1700 нм с ростом уровня легирования от 10^{19} до 10^{20} см^{-3} [42]. Следует отметить, что наблюдаемые данные по красному сдвигу ниже теоретического предсказания (Рисунок 1.10) из работы [75].

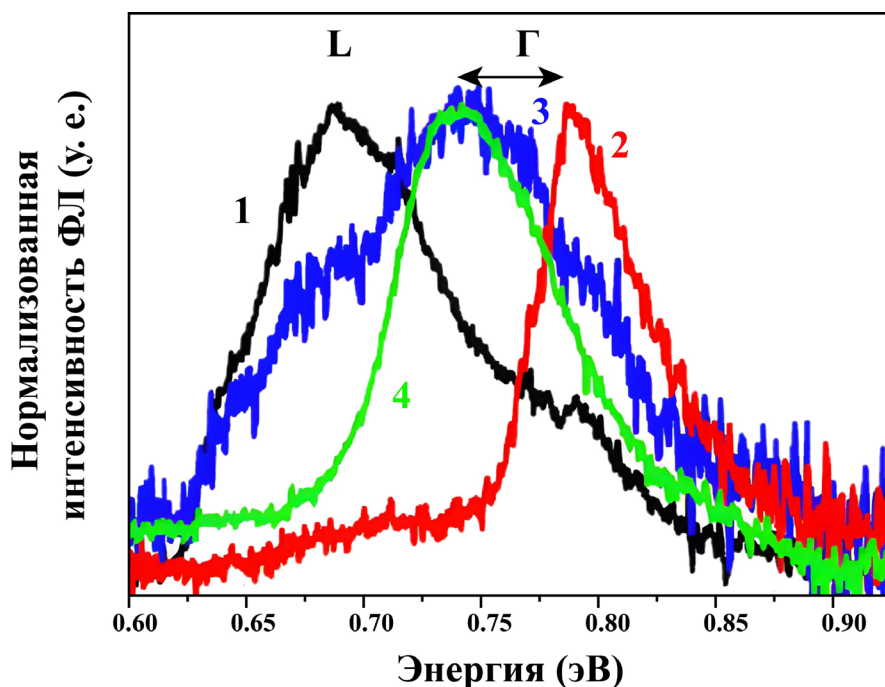


Рисунок 1.14 – Спектры ФЛ слоев Ge:Sb с $N_{\text{Sb}}=10^{19}$ см^{-3} (кривые 1, 2) и с $N_{\text{Sb}}=10^{20}$ см^{-3} (кривые 3,4), выращенных на подложке Ge (кривые 1,3) и на подложке Si (кривые 2, 4) [84].

В работе отечественных авторов из ИФМ РАН 2018 года [85] исследовались выращенные методом МЛЭ на подложке Si слои Ge с высокой концентрацией примеси Sb (от 2×10^{19} до 4.5×10^{20} см^{-3}). Следует заметить, что поскольку атом Sb имеет больший ковалентный радиус (~ 0.138 нм), чем атом Ge (~ 0.122 нм), то внедрение в Ge примеси Sb с высокой концентрацией вносит дополнительное растяжение решетки Ge. В результате этого постоянная решётки слоя Ge:Sb будет выше, чем у чистого Ge ($a_{\text{Ge}}=5.66$ Å). Было показано, что пик ФЛ при 300 К смещался от 1610 нм для наименьшей концентрации до 1720 нм для наибольшей концентрации Sb. При этом следует учитывать, что при высоких значениях концентрации донорных атомов (свыше 10^{20} см^{-3}) концентрация носителей насыщается на уровне $\sim 10^{20}$ см^{-3} .

В последующей работе 2020 года [48] была сравнена ФЛ слоёв Ge:Sb с различной концентрацией примеси, эпитаксиально-выращенных на подложках Si(001) и Ge(001). Было показано, что наряду с изменением относительных вкладов прямого (Γ) и непрямого (L) переходов в спектр ФЛ, увеличение концентрации сурьмы на порядок величины (от 10^{19} до 10^{20} см $^{-3}$) приводит к заметному красному сдвигу ФЛ (от ~ 0.8 до ~ 0.74 эВ) для обоих типов подложек (Рисунок 1.14).

В другой работе отечественных авторов 2019 года [86], где были выращены методом ГФЭ, с разложением германа на горячей проволоке, эпитаксиальные слои Ge с примесью фосфора (P) на подложке Si, было подтверждено усиление интенсивности ФЛ с ростом концентрации фосфора в диапазоне $(0.5-1) \times 10^{20}$ см $^{-3}$, а также после проведения быстрого термического отжига (800 °C, 15 с). Это усиление авторами было связано с возникновением в слое n^+ -Ge:P упругой деформации растяжения в ходе остывания образца до комнатной температуры.

В приведённых работах степень деформации выращенных слоёв Ge на подложке Si ограничена величиной 0.25%, а уровень легирования донорной примесью, как правило, ограничен величиной 10^{20} см $^{-3}$. В связи с этим, большой научный и практический интерес представляет поиск новых и более доступных подходов к повышению степени деформации и уровня легирования в слоях Ge до более высоких значений без ухудшения их кристаллического качества.

1.3. Импульсный лазерный и ионный отжиг германиевых структур

Альтернативным подходом к повышению концентрации электрически активной примеси и уровня деформации растяжения может быть импульсная наносекундная обработка осаждённых или имплантированных слоёв Ge мощными лазерными или ионными пучками. Такая неравновесная обработка сопровождается быстрым плавлением тонких слоёв на поверхности (до 1 мкм) с последующей кристаллизацией расплава со скоростями 1-10 м/с [54,55]. Следует заметить, что применительно к германию и, особенно к его оптическим свойствам, влияние импульсных обработок изучено сравнительно слабо.

Как уже упоминалось выше, первые работы по модификации германия методами ионной имплантации и импульсного лазерного отжига и исследованию их ФЛ проводились в начале 80-х годов в работах Вагнера с соавторами [60,82].

Примерно в те же годы, в середине 80 годов была проведена серия работ по имплантации кристаллов Ge ионами с различной атомной массой ($40 \leq M \leq 131$, верхний предел обусловлен техническими ограничениями того времени) и их термическому и лазерному отжигу. Работы проводились в Казанском физико-техническом институте в группе Хайбуллина И.Б. В одной из первых работ по данной теме [88] было установлено, что при внедрении в кристалл Ge (марки ГЭС-40) ионов с массой свыше 40 (напр. Mn^+ , Fe^+ , Cu^+) с энергией $E=30-180$ кэВ и дозами в области $\Phi=10^{14}-10^{17}$ ион/см² имплантированный слой приобретает ультрадисперсную (или нанокристаллическую) структуру, в которой размер кристаллитов составляет $\lesssim 0.1$ мкм. Характерной особенностью таких слоёв является низкий коэффициент отражения в ультрафиолетовом, видимом и инфракрасном диапазонах («чёрный германий»). На Рисунке 1.15 приведены спектры отражения Ge облученного различными дозами ионов Sb^{++} . Так если исходный кристалл Ge показывает отражение в видимой области на уровне 40-50% (спектр 7), то в имплантированном Ge уровень отражения падает до 3-5%, фактически становясь «чёрным» Ge (спектр 6). Причиной такого сильного падения отражения является пористая структура облучённого слоя, в которой свет испытывает многократные

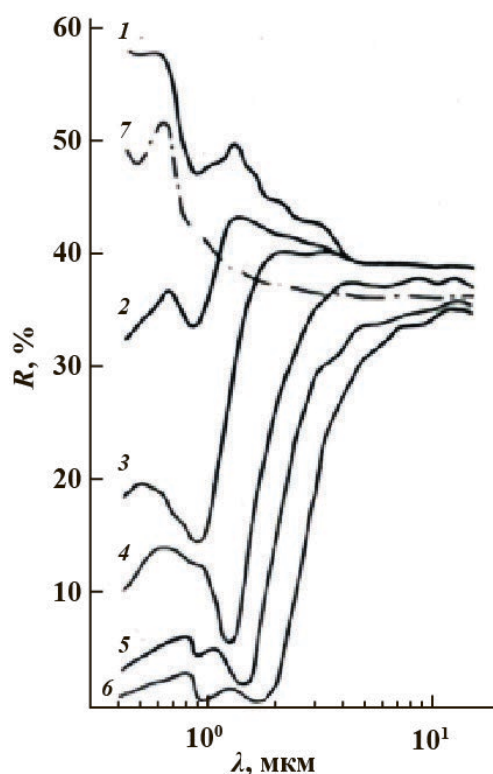


Рисунок 1.15 – Спектры отражения германия, облучённого ионами Sb^{++} с различной дозой. $E = 80$ кэВ, $j = 0.5$ мкА/см², $D \cdot 10^{-15}$ ион/см²: 1 – 0.624, 2 – 2.43, 3 – 4.06, 4 – 8.11, 5 – 24.3, 6 – 40.6, 7 – 0 [88].

отражения, поглощаясь в кристалле. В другой работе [89] проводилась имплантация In^+ в пластины Ge (111), марки ГЭС-40 $E = 30$ кэВ, при плотности тока $I \leq 2.5$ мкА/см² и дозе облучения $\Phi = 1.8 \times 10^{16}$ ион/см². С последующим термическим и лазерным отжигом. В статье показано, что ни один из режимов термического отжига доступного для германиевых структур (до 700 °С), не приводит к образованию монокристалла из разупорядоченных структур, возникших после имплантации. При лазерном отжиге с плотностью энергии 0.4 Дж/см², поверхность германия переходила в жидкофазное состояние с последующим застыванием в монокристаллическом состоянии.

Воздействие импульсного лазерного излучения на легированные слои Ge с целью повышения их излучательной способности исследовано достаточно слабо. В этом плане следует выделить работу итальянской группы 2017 года [64], в которой проводился ИЛО ($\lambda=308$ нм, $\tau=28$ нс, $W=1$ Дж/см²) слоёв Ge толщиной 500 нм на подложке Si, легированных в процессе роста примесью фосфора с концентрацией 1.1×10^{20} см⁻³. Деформация растяжения в выращенном образце Ge/Si составила 0.05%, а после ИЛО она возросла до 0.37%. По мнению авторов это связано с неодинаковым нагревом слоя Ge ($T_{\text{пл}}=937$ °С) и подложки Si ($T_{\text{пл}}=1420$ °С) в момент лазерного импульса и до их остывания до 300 К. Из ИК-спектров отражения было получено, что исходный образец (без ИЛО) имеет плазменную частоту $\omega_p \approx 970$ см⁻¹, что соответствует концентрации носителей $n_e \approx 2.1 \times 10^{19}$ см⁻³ (степень активации 19%). Образец после ИЛО адекватно описывался двумя слоями толщиной 350 и 150 нм с плазменными частотами 1850 и 1160 см⁻¹, соответствующих концентрации носителей 8.8×10^{19} (активация 80%) и 3.1×10^{19} см⁻³ (активация 28%). Исследования спектров ФЛ образца до и после ИЛО показали, что в исходном образце доминирует полоса с максимумом при 1.67 мкм, связанная с прямозонными переходами (Г), а выступ при 1.8-2.0 мкм связан с непрямыми переходами (L) (Рисунок 1.16а). После ИЛО прямозонный вклад сдвигается к 1800 нм и растёт в интенсивности, а непрямоzonный вклад сильно падает (Рисунок 1.16б).

В отличие от ИЛО, импульсная ионная обработка (ИИО) *мощными ионными пучками* (МИП, состав: H^+ , B^+ , C^+ , O^+ , Ba^+ , энергия 0.1-0.4 МэВ, длительность импульса 50-500 нс) является значительно менее распространенным способом отжига. Исторически она была предложена в 70-х годах как способ поджига термоядерной реакции сфокусированным ионным пучком, который может инициировать локальный нагрев до нескольких тысяч градусов, что соизмеримо с температурой на поверхности Солнца. Однако, позднее данный метод обработки нашел своё применение в материаловедении как способ модификации металлических и полупроводниковых материалов.

Для полупроводниковых материалов (Si, Ge) следует отметить пионерские работы американской группы из Корнельского университета в первой половине 80-х годов [56,57,90,91]. Ими проводилась ИИО как ионно-имплантированных слоёв Si:As^+ , так и вакуумно-осаждённых при 300 К слоёв a-Si(400 нм)/Si , a-Ge(200 нм)/Si , металлы/Si. Было показано, что ИИО является эффективным способом устранения аморфизации в имплантированных и в вакуумно-осаждённых слоях, приводя к их эпитаксиальной рекристаллизации, а в случае осаждённых плёнок металлов – к образованию силицидов (NiSi_2 , Pd_2Si , PdSi и др.).

По сравнению с ИЛО, ИИО не сопровождается потерей энергии пучка на отражение от поверхности, не требуется области поглощения, снижается окисление поверхности за счёт её проведения в вакууме. При ИИО выделение энергии в материале более однородное в пределах пробега ионов (Рисунок 1.17) [90], что уменьшает температурные градиенты и нарушение

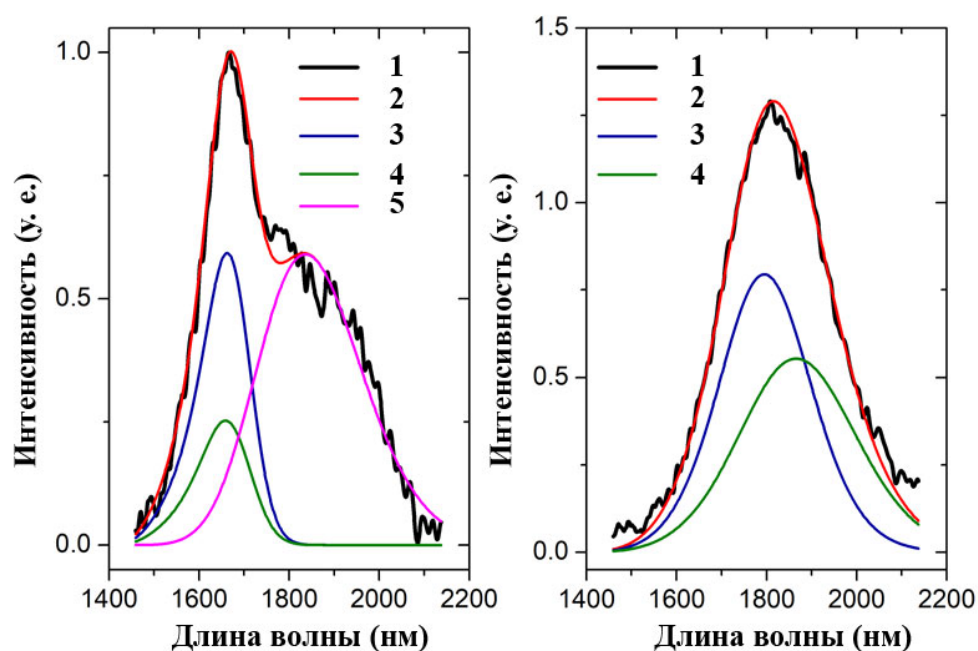


Рисунок 1.16 – Спектры ФЛ при 300 К для выращенного образца Ge/Si (а) и образца Ge/Si после ИЛО (б). Экспериментальные спектры (черный цвет/1) подгонялись суммой вкладов (красный цвет/2) от двух прямых переходов (из Г-долины с тяжелыми/3 и легкими дырками/4) и непрямого перехода (розовый цвет/5)[64].

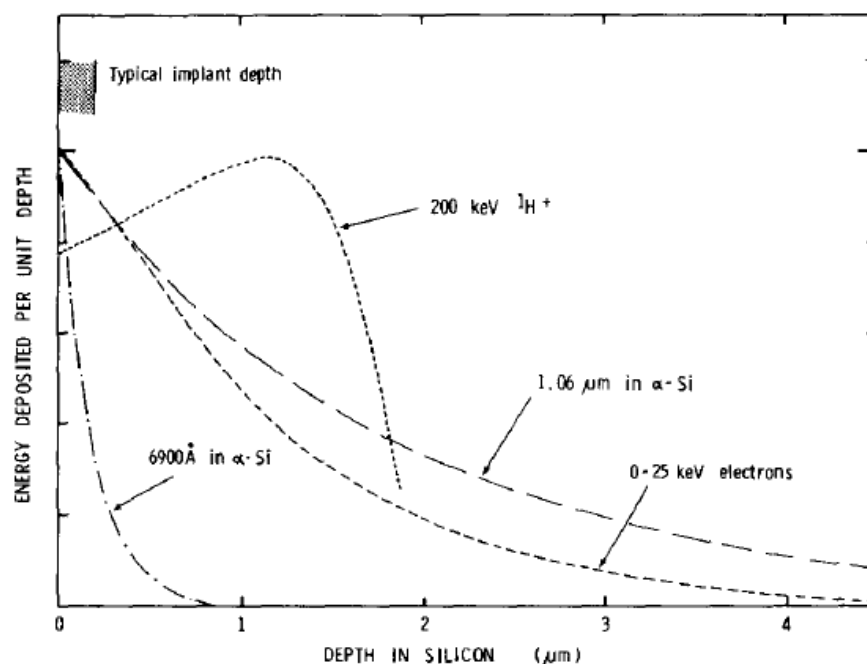


Рисунок 1.17 – Глубинные профили выделения энергии в Si различными источниками нагрева: лазеры с длиной волны 0.69 и 1.06 мкм, пучок протонов с энергией 200 кэВ и полиэнергетичный пучок электронов с энергией до 25 кэВ [90].

поверхности. Площадь пятна ионного пучка (диаметр 2-4 см) значительно больше лазерного (~0.5 см), что повышает производительность обработки.

Следует отметить, что к началу диссертационной работы в современной мировой литературе не было публикаций о применении методики ИИО в отношении имплантированных монокристаллов Ge или вакуумно-осаждённых слоёв Ge с донорными примесями (P, As, Sb) для создания светоизлучающих или фотодетектирующих структур. То есть в этом плане имеется определённый пробел. Его устранение является целью настоящей диссертационной работы.

Выводы

В Главе 1 на основе анализа мировой научной литературы рассмотрено современное состояние проблемы получения сильно легированного и напряжённого германия в виде объёмных кристаллов и тонких пленок для микро- и оптоэлектроники. Первоначально были рассмотрены кристаллическая и зонная структура кристалла германия, его основные оптические свойства и легирующие примеси. Затем проанализированы публикации по фото- и электролюминесценции, в основном при комнатной температуре, на легированных

кристаллах и тонких пленках германия, полученных методами ионной имплантации, газофазной и молекулярно-лучевой эпитаксии. Показано, что в нелегированном кристалле Ge вклад прямозонной люминесценции вблизи 1.5 мкм возрастает с интенсивностью оптического возбуждения, а в легированном кристалле Ge – возрастает с уровнем легирования донорной примесью за счет повышения заселенности прямой Г-долины электронами.

Эпитаксиальные слои Ge, выращенные на подложке Si, обладают деформацией растяжения величиной до 0.25% благодаря разнице в коэффициентах теплового расширения пленки и подложки. Их легирование до 10^{20} см^{-3} также сопровождается усилением прямозонной люминесценции и её красным сдвигом к 1700 нм.

Показано, что традиционные эпитаксиальные методы роста имеют ограничения по степени деформации и уровню легирования. В этом плане перспективным подходом является применение импульсных (наносекундных) термических воздействий лазерными или ионными пучками, способных преодолеть указанные ограничения. При этом воздействие мощных ионных пучков на имплантированные или осаждённые слои Ge является мало изученной темой, что стимулировало проведение данного диссертационного исследования.

2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

В данной Главе рассмотрены методы получения нелегированных слоев Ge на различных подложках (магнетронное и ионно-лучевое распыление), а также легированных сурьмой слоев Ge (ионно-лучевое распыление и ионная имплантация). Описаны методы импульсного наносекундного отжига (ИЛО, ИИО) и методы исследований структуры, состава, оптических и электрических свойств образцов Ge, описана методика моделирования ИЛО и ИИО аморфных и кристаллических слоев Ge.

2.1. Методы получения и исследования слоёв германия

2.1.1. Метод магнетронного распыления

Для осаждения нелегированных плёнок Ge на подложки монокристаллического Si и плавленого кварца (SiO_2) использовался метод магнетронного распыления [92] на установке ВУП-5М (КФТИ). Схема магнетрона представлена на Рисунке 2.1.

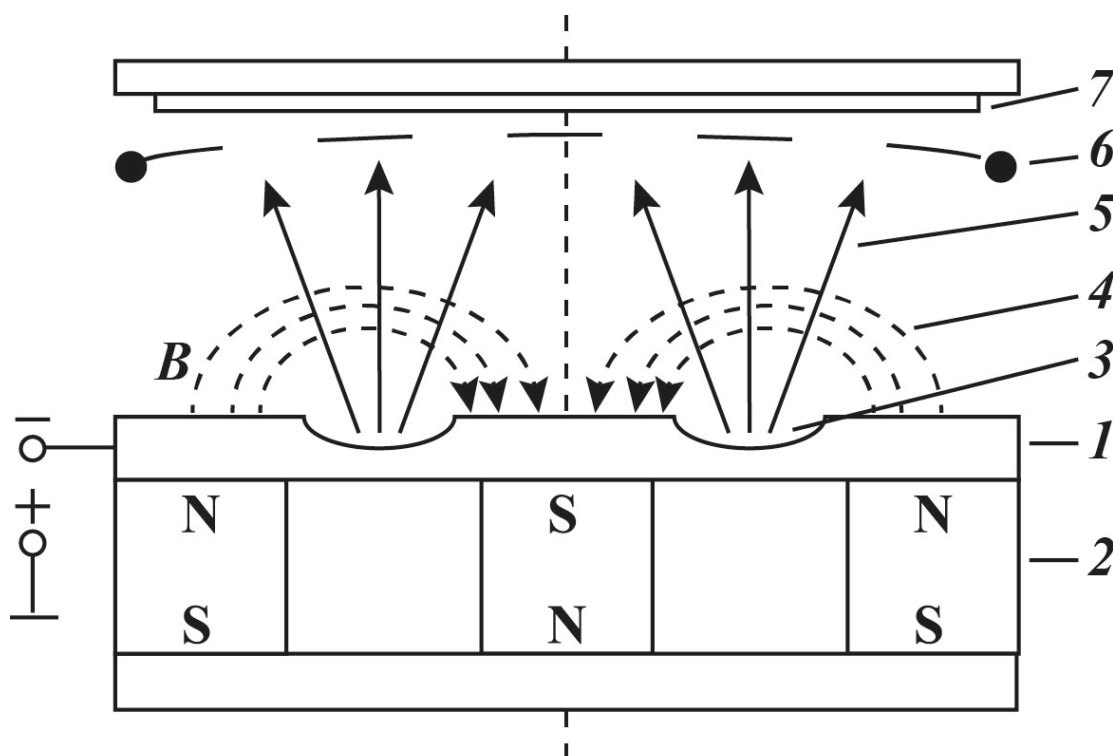


Рисунок 2.1 – Схема магнетронной распылительной системы (1 – распыляемый катод, 2 – магнитная система, 3 – кольцевая канавка возникающая при распылении материала, 4 – линии магнитной индукции, 5 – направление потока ионов, 6 – анод, 7 – подложка на которую происходит осаждение).

Магнетронное распыление проводится в вакуумной камере. Изначальное давление в вакуумной камере составляет 5×10^{-5} Торр. Непосредственно перед напылением в вакуумную камеру напускается чистый Ag до давления $\sim 10^{-3}$ Торр. Основными элементами магнетрона являются катод – мишень (1), анод – кольцевой электрод (6) и магнитная система (2). Поверхность мишени, расположена между местами входа и выхода силовых линий магнитного поля (4). Подложку (7) располагают над катодом на расстоянии порядка 5 см. Подача постоянного напряжения ($U \sim 1$ кВ) между катодом и анодом приводит к эмиссии электронов из катода, которые двигаясь в магнитном поле по замкнутым траекториям ионизируют рабочий газ Ag, что приводит к формированию аномального тлеющего разряда (плазмы). Магнитная система устроена таким образом, чтобы максимальная плотность ионов Ag формировалась у поверхности катода. Ионы Ag под действием электрического поля бомбардируют поверхность мишени, выбивая при этом атомы распыляемого вещества и электроны, которые усиливают ионизацию Ag. Выбитые из мишени ионы летят в направлении подложки (7) и осаждаются на ней. Место распыления мишени имеет вид замкнутой дорожки, геометрия которой определяется формой полюсов магнитной системы.

В качестве мишени использовался кристалл Ge в форме диска, диаметром 40 мм и толщиной 4 мм. Подложкой служили монокристаллы Si *n*- или *p*-типа проводимости толщиной 350 мкм, либо пластина плавленого кварца (SiO_2) толщиной 1 мм. Подложки Si очищались от естественного окисла в водном растворе *плавиковой кислоты* (HF) и промывались в деионизованной воде. Пластины кварца промывались в этаноле и деионизованной воде. Осаждение слоёв Ge толщиной 100-1000 нм на указанные подложки проводилось при разнице потенциалов между катодом и анодом ~ 1 кВ, в атмосфере аргона. Температура подложек во время осаждения составляла от 20 °C до 300 °C.

2.1.2. Метод ионно-лучевого распыления

Осаждение плёнок нелегированного Ge, а также сильнолегированных донорной примесью сурьмы (Sb) пленок Ge:Sb проводилось методом ионно-лучевого распыления с помощью установки, собранной в КФТИ на базе ионного источника Кауфмана. Установка состоит из вакуумной камеры и системы вакуумной откачки, состоящей из форвакуумного насоса и диффузионного насоса с азотной ловушкой. Внутри вакуумной камеры находятся: ионный источник Кауфмана, распыляемая мишень и образец (Рисунок 2.2).

Ионный источник Кауфмана (Рисунок 2.2, схема установки [92]) представляет собой устройство для получения направленных потоков ионов. В камеру ионного источника подаётся инертный газ (Ar, Kr, Xe) высокой чистоты. Через термокатод (1), выполненный из

вольфрамовой проволоки, пропускается ток накала 10-20 А. Между термокатоде и анодом (2) прикладывается напряжение $\sim 100\text{В}$. Электроны, эмитируемые термокатодом, ускоряются в электрическом поле термокатод-анод и в магнитном поле, которое создается электромагнитом (6), производя ионизацию инертного газа. Между анодом и термокатодом зажигается тлеющий разряд и образуется плазма.

На ускоряющую сетку (3) подаётся высокий положительный потенциал ($\sim 1\text{ кВ}$). В результате между ускоряющей сеткой (3) и сеткой с потенциалом земли (5) возникает электрическое поле, которое вытягивает и ускоряет поток плазмы. Испускаемые катодом электроны ускоряются полем катод-сетка и отсекаются отражающей сеткой с отрицательным потенциалом (4). Забираемые из плазмы ионы получают энергию равную $E = (V_{\text{уск}} + V_{\text{отр}}) \cdot e$ (где e -заряд электрона). Затем ионы замедляются в поле между отражающей (4) и заземлённой (5) сетками. Источник Кауфмана создаёт поток ионов, который имеет высокую однородность энергии ионов ($\Delta E/E \sim 10^{-4}$) и направленность при угле расходимости пучка менее 2° . Для получения более интенсивного потока ионов вместо заземленной сетки (5) применяется кольцевой электрод, однако это приводит к повышению угла расходимости пучка

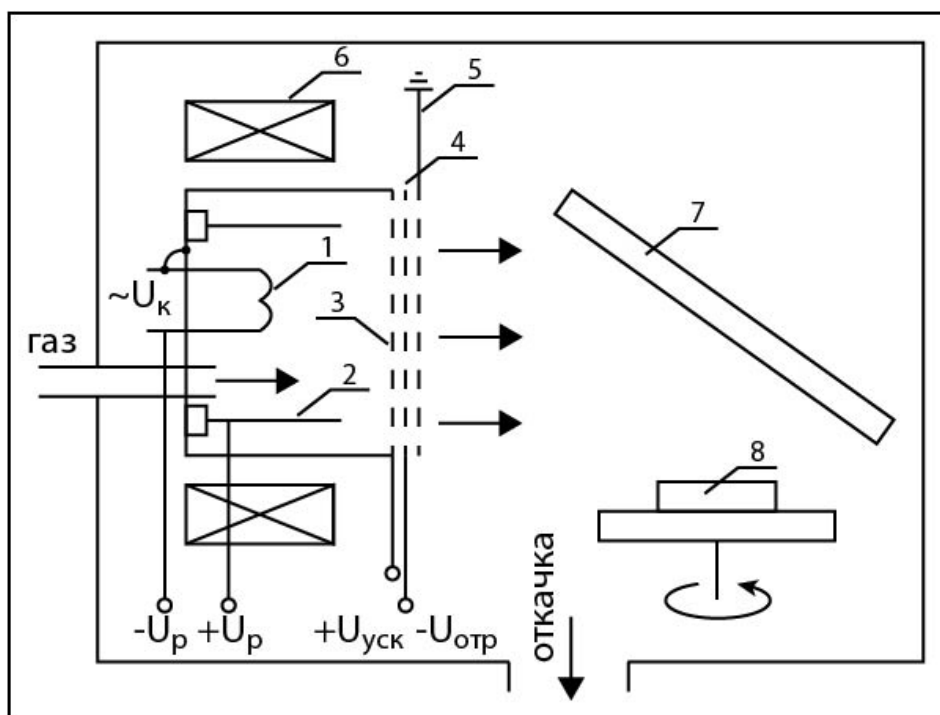


Рисунок 2.2 – Схема установки для осаждения тонких плёнок методом ионно-лучевого распыления (1 – термокатод, 2 – цилиндрический анод, 3 – ускоряющая сетка, 4 – отражающая сетка, 5 – заземлённая сетка, 6 – электромагнит, 7 – распыляемая мишень, 8 – образец-подложка).

до 20° . На Рисунке 2.3 также показаны распыляемая мишень (7) и образец-подложка (8), более подробно.

В нашем случае в качестве инертного газа применялся газ-ксенон (Xe) чистотой 99.99%. В конструкции ионного источника вместо заземленной сетки был применен кольцевой электрод, что приводило к генерации ионного пучка Xe^+ с энергией $E \sim 1$ кэВ при плотности ионного тока $j = 100\text{--}150$ мкА/см². Облучаемая мишень представляла собой пластину из полированного монокристалла p-Ge толщиной 6 мм. Для получения легированных сурьмой пленок Ge:Sb на пластину Ge крепились таблетки металлической сурьмы. Для повышения однородности осаждаемого на подложку слоя применялось вращение держателя подложки со скоростью 2 об/мин. Кроме того конструкция держателя позволяла наклонять его по отношению к ионному пучку на 15° , для реализации режима ионной очистки (травления) поверхности.

В качестве подложек применялись пластины монокристалла Si *p*-типа проводимости с ориентацией (111) (марка КДБ-20), монокристалла германия (Ge) *p*-типа проводимости с ориентацией (111) (марка ГДГ-40), монокристалла сапфира (Al_2O_3) и плавленого кварца (SiO_2). Перед загрузкой в камеру подложки Si и Ge очищались от естественных окислов в водном растворе HF и промывались в деионизованной воде. Перед началом процесса распыления подложки подвергались ионной очистке.

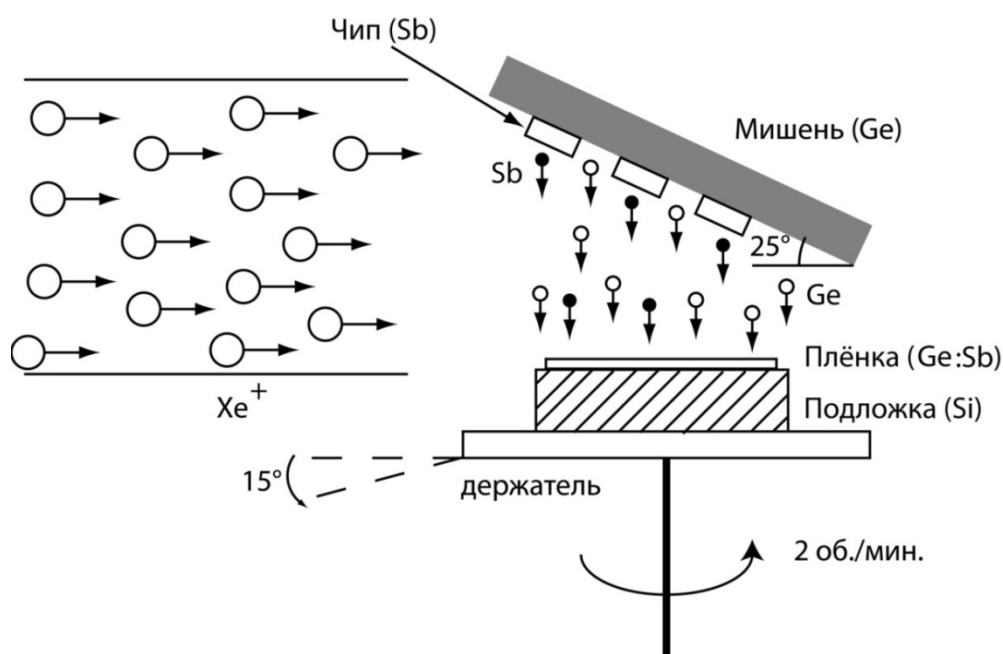


Рисунок 2.3 – Схема осаждение плёнок методом ионно-лучевого распыления.

Уровень вакуума в камере до начала распыления составлял 10^{-6} Торр. Осаждение пленок путем ионно-лучевого распыления проводилось в вакууме 10^{-4} Торр. Время распыления составляло 5-15 мин, что соответствовало толщине пленок 200-600 нм при плотности ионного тока 150 мкА/см^2 . Толщина пленок оценивалась на поперечном сколе образца, на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) “CarlZeissEVO 50 xvp” со встроенным элементным микроанализатором “OxfordIncaEnergy-350” (КФТИ).

2.1.3. Метод непрерывной ионной имплантации

Другим методом получения сильнолегированных слоев Ge было использование ионной имплантации донорной примеси Sb. Ионному легированию подвергались двусторонне-полированные пластины монокристаллического германия, выращенного по методу Чохральского (Cz-Ge) марки ГДГ-40, с диаметром 30 мм и толщиной 380 мкм р- типа проводимости с ориентацией (111). Для ионной имплантации пластин Ge донорными примесями (преимущественно однозарядной - Sb^+ или двухзарядной Sb^{++}) был применён ионно-лучевой ускоритель непрерывного действия (ИЛУ-3) (КФТИ). Такой ускоритель предназначен для получения моноизотопных ионных пучков разнообразных элементов (от водорода до урана) с энергией до 100 кэВ при ионном токе пучка в несколько микроампер.

Схема ионного имплантера ИЛУ-3 показана на Рисунке 2.4. Рабочим веществом (1) для получения ионов служит газ (напр. азот, кислород, аргон), напускаемый в газоразрядную камеру, или твёрдое вещество в виде химического соединения (напр. хлориды металлов) с низкой температурой возгонки, загружаемое в тигель (2). Тигель располагается внутри нагревателя (3). Выпариваемое из тигля рабочее вещество поступает в газоразрядную камеру (4) источника. Температура тигля контролируется термопарой и может изменяться от комнатной до 900°C путем изменения мощности, подводимой к нагревателю. Между катодом косвенного накала (5) и анодом (6) разрядной камеры поддерживается дуговой разряд. Для предотвращения конденсации паров рабочего вещества на стенках газоразрядной камеры ее боковая поверхность нагревается излучением специального проволочного обогревателя (сухопарника). Рабочая температура тигля должна обеспечивать давление паров в камере порядка $(2-5) \times 10^{-2}$ Торр, которое необходимо для стабильного поддержания дугового разряда. Плазменный газоразрядный шнур (7) с ионами рабочего вещества расположен вертикально вдоль магнитных силовых линий. Газоразрядная камера имеет выходную щель, через которую ионы вытягиваются из плазмы разряда ионно-оптической системой (8) источника. Далее ионы ускоряются до необходимой энергии (до 50 кэВ) и поступают в дрейфовую камеру секторного типа с углом поворота 60° . Эта камера расположена в зазоре магнита сепаратора (анализатора).

В зазоре сепаратора ионов, между его полюсами, создается однородное магнитное поле до 500 Э. При этом ионы движутся по круговым траекториям, радиус которых зависит от энергии, массы иона и величины магнитного поля. Для охлаждения обмотки электромагнита применяется проточная вода. Ионы, разделенные по массе, направляются в камеру приемника и фокусируются на заземленном приемном устройстве (в нашем случае – пластина Ge).

Для имплантации ионов сурьмы применялись как однозарядные ионы (Sb^+) с энергией $E = 30$ кэВ, так и двухзарядные ионы (Sb^{++}) с энергией до 80 кэВ, полученные нагревом чистой сурьмы в тигле. Доза внедряемых ионов менялась в пределах $\Phi = 10^{15} - 10^{17}$ ион/см². Для набора указанных доз плотность ионного тока составляла $j = 2-5$ мкА/см². Подложки Ge

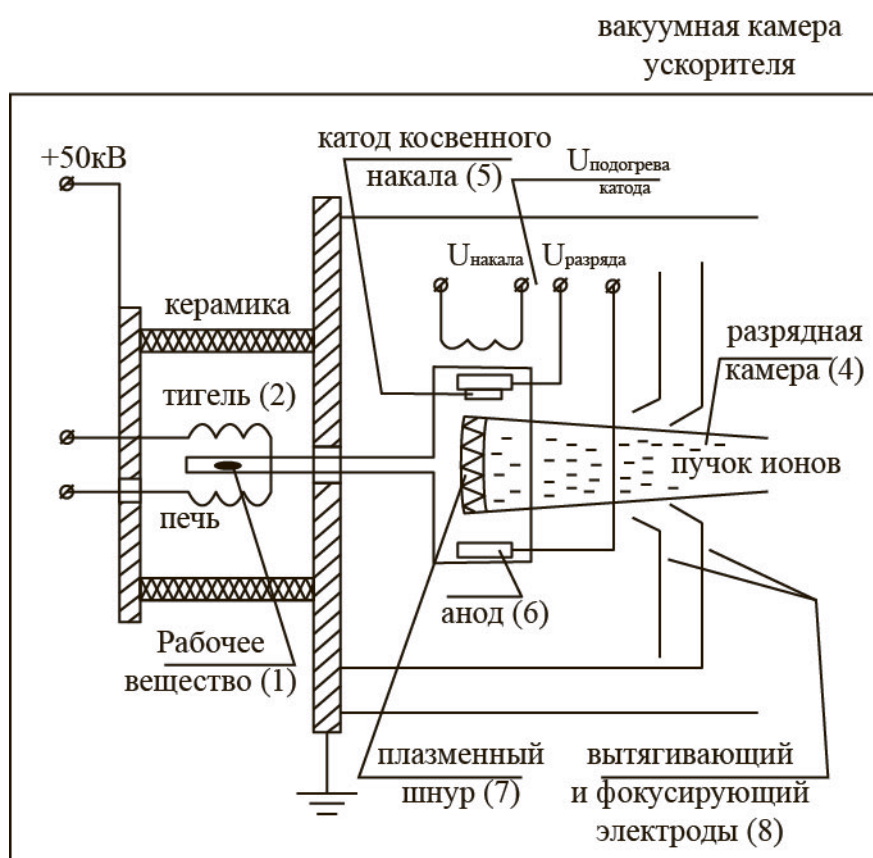


Рисунок 2.4 – Схема ионного источника ускорителя (имплантера) ИЛУ-3.

крепилась к охлаждаемому проточной водой держателю.

2.1.4. Импульсный лазерный отжиг вакуумно-осажденных и ионно-имплантированных слоев германия

Для импульсного (наносекундного) лазерного отжига (ИЛО) вакуумно-осажденных и ионно-имплантированных слоев германия и диагностики *in-situ* отражательной способности

$R(t)$ их поверхности была применена экспериментальная установка (БГУ, Минск, Беларусь), схема которой приведена на Рисунке 2.5.

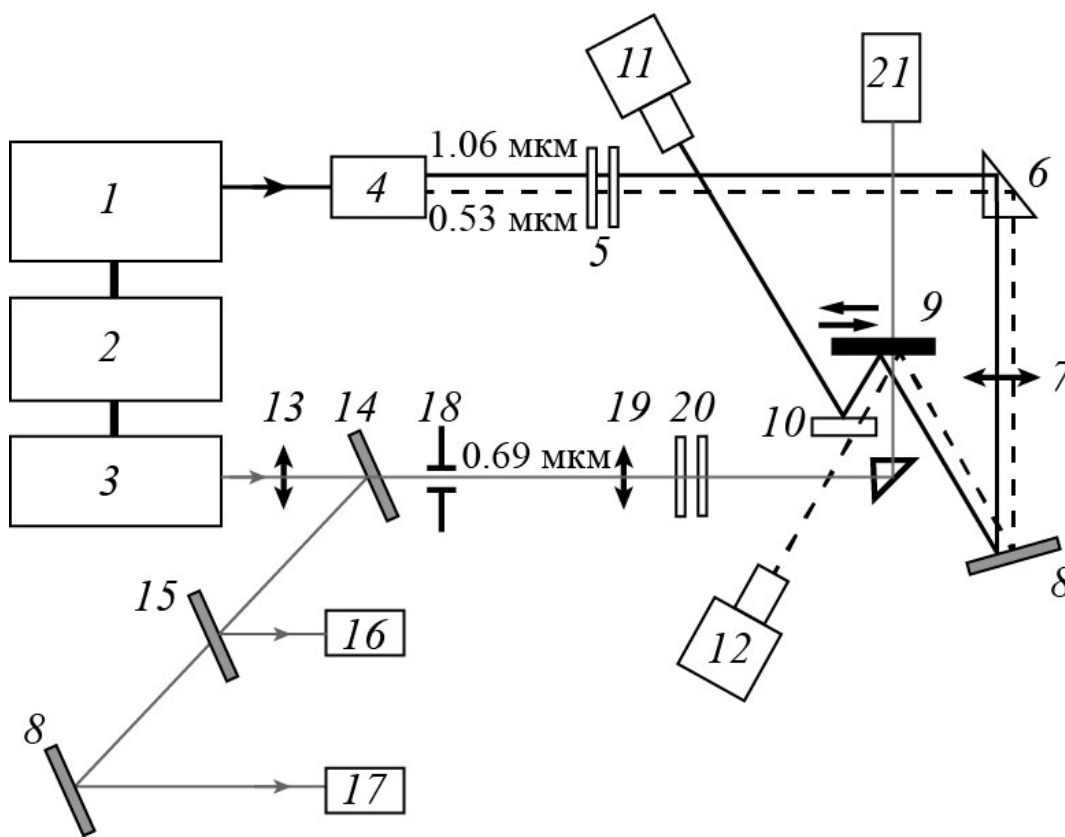


Рисунок 2.5 – Схема установки лазерного отжига и оптического зондирования: 1 — неодимовый лазер ($\lambda = 1.06$ мкм), 2 — БП, 3 — рубиновый лазер ($\lambda = 0.69$ мкм), 4 — удвоитель частоты на кристалле KDP, 5 — светофильтр СЗС, 6 — призма внутреннего отражения, 7 — фокусирующая линза, 8 — поворотное зеркало, 9 — образец на подвижном держателе, 10 — светоделитель, 11 — фотоумножитель ЭЛУ-ФТК, 12 — фотоумножитель ЭЛУ-ФТС, 13 — коллимирующая линза, 14 — отклоняющая пластина, 15 — светоделитель, 16 — фотоприемник ФЭК-29КПУ, 17 — фотометр ФПМ-02, 18 — ограничивающая диафрагма, 19 — проекционная линза, 20 — светофильтр НС, 21 — измеритель энергии ИКТ-1Н.

Лазер на неодимовом стекле (1) генерирует зондирующее импульсное излучение миллисекундной длительности с длиной волны 1.06 мкм. Это излучение проходя через удвоитель частоты (4), частично преобразуется в излучение второй гармоники с длиной волны 0.53 мкм. Интенсивность основной гармоники луча ослабляется на несколько порядков величины пропусканием через светофильтр марки СЗС (5). Далее зондирующий луч обеих гармоник, проходя через призму полного внутреннего отражения (6), фокусируется линзой (7) в пятно диаметром 1 мм и с помощью поворотного зеркала (8) направляется на образец (9) под

углом 33° . В этот же участок образца направляется излучение рубинового лазера (3) на длине волны 0.694 мкм (длительность импульса 80 нс) с размером пятна 4 мм . Образец располагается на подвижном держателе, что позволяет проводить отжиг его различных участков. Зондирующее излучение на длинах волн 0.53 и 1.06 мкм , отраженное от поверхности образца, разделяется светоделителем (10) и направляется для регистрации на фотоумножители ЭЛУ-ФТК (11) и ЭЛУ-ФТС (12), которые имеют необходимые светофильтры.

Отжиг образцов проводился наносекундными импульсами рубинового лазера (3) на воздухе. При этом стабильность энергии лазерного излучения в пятне диаметром 4 мм составляла $\pm 5\%$. Излучение рубинового лазера сначала проходит через коллимирующую линзу (13), после чего попадает на отклоняющую пластину (14), где раздваивается. Первый пучок направляется на светоделитель (15) и поворотное зеркало (8), затем на фотоприемник ФЭК-29КПУ (16) для синхронизации импульсов отжигающего рубинового и зондирующего неодимового лазеров. Также излучение лазера попадает на фотометр ФПМ-02 (17), служащий для контроля генерации излучения. Основной луч рубинового лазера проходит через ограничивающую диафрагму (18), проекционную линзу (19) и набор нейтральных светофильтров НС (20), которые ослабляют излучение до необходимой плотности энергии ($W = 0.2\text{--}2.0 \text{ Дж/см}^2$). С помощью прибора ИКТ-1Н (21), устанавливаемого вместо образца, измеряется энергия лазерного импульса. Сигналы с фотоприемников поступают на входы цифрового осциллографа, соединенного с ЭВМ.

Методика оптического зондирования поверхности образца в процессе его лазерного отжига позволяет судить о его структурном состоянии, поскольку имеется различие в отражательной способности полупроводникового образца в аморфном, кристаллическом и расплавленном состоянии. Так кристаллический Ge имеет величину отражения $R \sim 30\text{--}35\%$, аморфный Ge характеризуется величиной отражения $R \sim 35\text{--}40\%$, тогда как расплавленный Ge имеет значительно более высокий уровень отражения, достигающий 70% . Во временных зависимостях $R(t)$ эти структурные состояния хорошо различимы.

2.1.5. Импульсная ионная обработка вакуумно-осажденных и ионно-имплантированных слоев германия

Наряду с ИЛО осаждённых и имплантированных образцов германия проводилась модификация их поверхности путём обработки *мощным (наносекундным) ионным пучком* (МИП). Такой способ воздействия, в отличие от ИЛО, мало распространён в полупроводниковой технологии. Пучок ионов, генерируемый ускорителем ТЕМП-2М [93], состоит из ионов углерода (C^+ , $70\text{--}80\%$) и протонов (H^+ , $20\text{--}30\%$), что обусловлено

конструкцией ускорителя. Энергия ионов в пучке составляет $E = 300$ кэВ, длительность импульса $\tau = 100$ нс, плотность энергии ионного пучка за импульс (W) до $3\text{--}4$ Дж/см², плотность ионного тока (j) до 200 А/см², флюенс (доза) ионов C^+/H^+ , вводимых за импульс в образец (Φ), от 10^{13} до 2×10^{14} ион/см².

Такая импульсная ионная обработка (ИИО), в отличие от традиционной непрерывной ионной имплантации, сопровождается интенсивным выделением энергии при торможении ионов в образце, приводящим к разогреву поверхности до плавления и даже испарения. Скорость нагрева и последующего остывания поверхностного слоя составляет $10^7\text{--}10^9$ °С/с [93]. Воздействие МИП даёт возможность создавать твердые растворы и сплавы, которые не характерны для диаграмм равновесных фазовых состояний [94,95]. МИП обеспечивает модификацию тонкого поверхностного слоя в области пробега ионов (до нескольких микрон) без существенного изменения свойств основного объёма материала. В отличие от ИЛО, при обработке МИП отсутствуют потери энергии на отражение от поверхности образца и нет зависимости от его оптических свойств.

Импульсная обработка МИП проводилась на ионном ускорителе ТЕМП-2М (КФТИ), фотография которого приведена на Рисунке 2.6, разработанном в Томском политехническом университете [93].

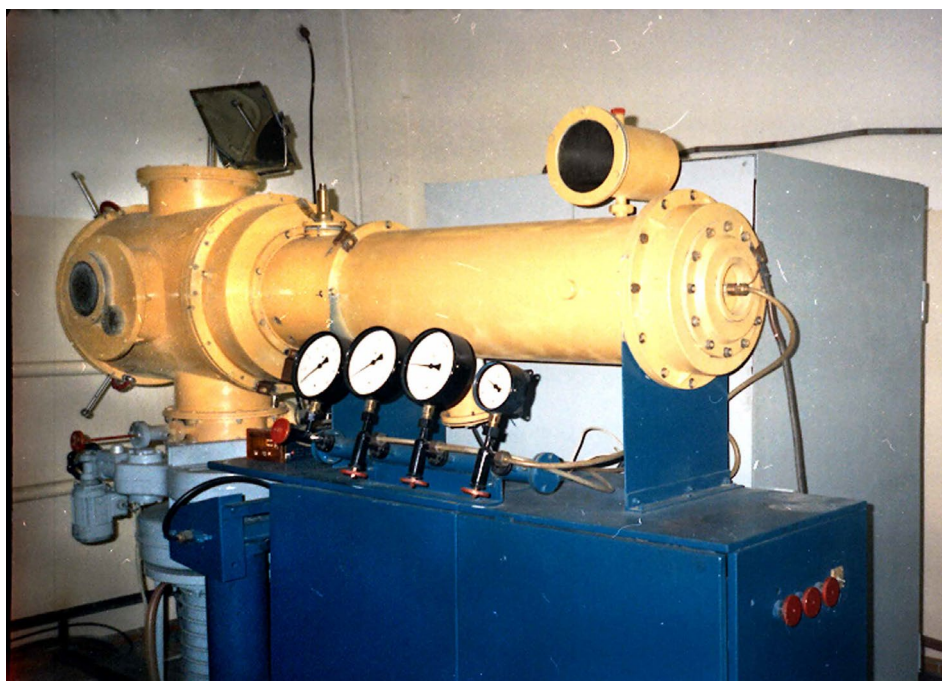


Рисунок 2.6 – Фотография ионного ускорителя ТЕМП-2М.

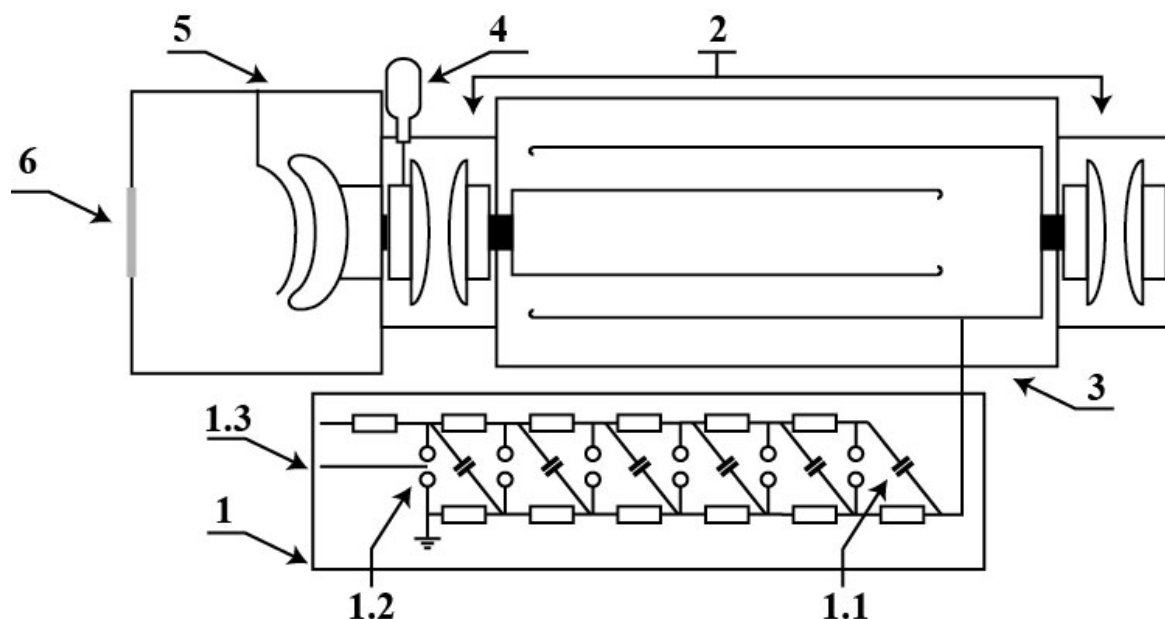


Рисунок 2.7 – Схема основных блоков ускорителя ТЕМП-2М: 1 – ГИН (1.1 – конденсатор; 1.2 – разрядник; 1.3 – пусковой электрод); 2 – газовые разрядники; 3 – ДФЛ; 4 – делитель напряжения; 5 – Вакуумная камера с взрывоэмиссионным диодом; 6 – окно для снятия тепловизионных данных.

На Рисунке 2.7 показана схема ускорителя ТЕМП-2М [93,96], состоящая из следующих основных блоков:

1. генератор импульсного напряжения Аркадьева-Баклина-Маркса (ГИН);
2. газовые разрядники, первый (слева) и второй (справа);
3. двойная формирующая линия (ДФЛ) состоящая из внутренней, средней и внешней (корпус) линий;
4. жидкостной делитель напряжения служащий для снятия осциллограмм контроля качества импульса;
5. вакуумный взрывоэмиссионный фокусирующий диод серповидной формы.

Ускоритель ТЕМП-2М работает в двух импульсном режиме. Конденсаторы ГИН (1, 1.1) заряжаются от высоковольтного блока питания до 60 кВ (ёмкость одного конденсатора составляет 0.4 мкФ), одновременно, поскольку подключены параллельно друг другу (Рисунок 2.7). К каждому конденсатору подключен разрядник (1.2). По окончании заряда конденсаторов на пусковой электрод (1.3) подаётся импульс напряжения, который вызывает пробой в разряднике первого конденсатора, что вызывает рост напряжения на втором конденсаторе и, в свою очередь, вызывает пробой на втором разряднике. Таким образом все конденсаторы последовательно разряжаются через свои разрядники и достигается суммарное напряжение до

350 кВ. Это напряжение подается на среднюю линию ДФЛ (3), что вызывает появление отрицательного напряжения на внутренней линии. При достижении определенного напряжения происходит пробой первого газового разрядника (2), в результате чего на диод (5) в вакуумной камере подаётся импульс отрицательного напряжения (300-600 нс, 100-150 кВ). Конструкция диода такова, что при подаче импульса отрицательного напряжения происходит эмиссия ионов из графитовой части диода, что визуально заметно в виде образования плазменного облака в зазоре. Когда напряжение на средней линии ДФЛ достигает 300 кВ происходит пробой во втором разряднике (2), что приводит к появлению импульса положительного напряжения на диоде (100 нс, 250-300 кВ), что, в свою очередь, приводит к разгону и фокусировке имеющегося ионного облака в направлении образца. Регистрация сигнала на делителе напряжения (4) позволяет оценивать форму и длительность импульсов. На Рисунке 2.8 (Линия 1) приведена типичная осциллограмма двух импульсов напряжения. Качество МИП контролировалось установкой в фокус коллимированного цилиндра Фарадея и регистрацией появления и исчезновения напряжения на нём во время МИП. Линия 2 на Рисунке 2.8 показывает пересчет сигнала с цилиндра Фарадея в плотность ионного тока МИП. Видно, что максимум ионного тока наступает приблизительно через 100 нс после пика положительного ускоряющего напряжения.

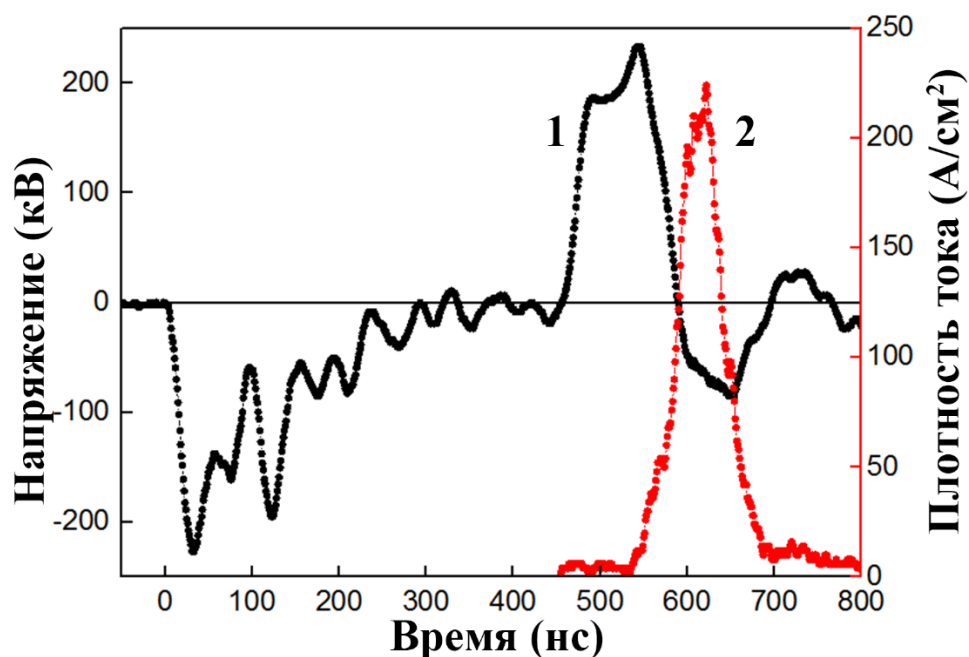


Рисунок 2.8 – Осциллограммы ускоряющего напряжения (1) и плотности ионного тока (2).

Определение плотности энергии МИП проводилось с использованием тепловизора марки Fluke Ti10. Тепловизор располагался снаружи вакуумной камеры у выходного окна в

крышке камеры, изготовленного из CaF_2 -стекла, имеющего высокую прозрачность в ИК области (1–10 мкм) (Рисунок 2.7 (б)). В качестве облучаемой мишени выступала фольга из нержавеющей стали, толщиной 0.1 мм, тыльная сторона которой была покрыта черной матовой краской для улучшения визуализации распределения температуры по площади образца. На Рисунке 2.9 приведены термограмма МИП и распределение плотности энергии МИП в фокусной плоскости в горизонтальном и вертикальном направлениях. Из рисунка видно, что пятно имеет симметричную форму, а поперечный размер пучка составляет около 40 мм, что значительно больше типовых размеров лазерных пятен при ИЛО (5-10 мм). Это позволяет проводить отжиг всего образца сразу. Также виден значительный градиент температуры и плотности энергии от центра пятна к периферии [94].

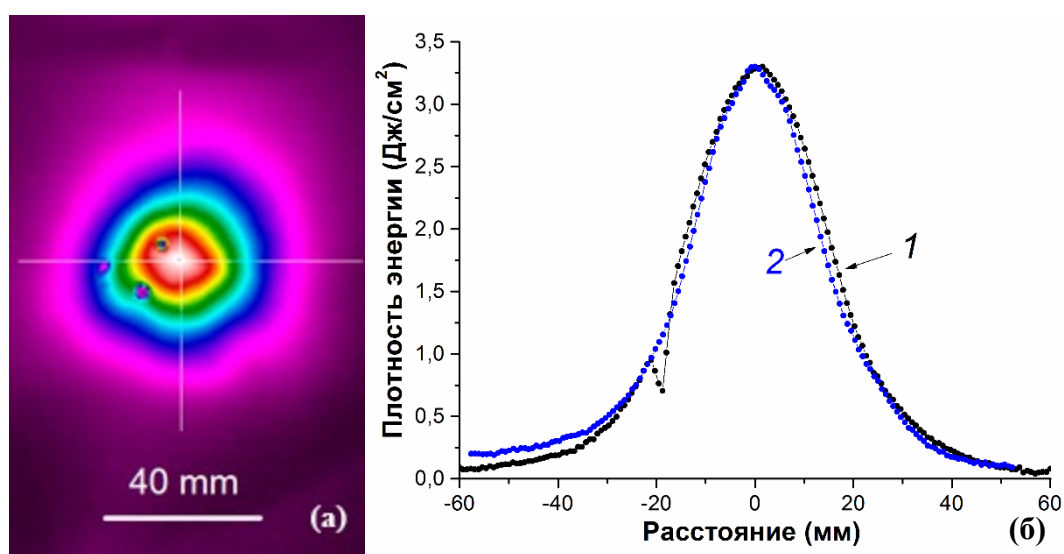


Рисунок 2.9 – (а) термограмма пластины из нержавеющей стали после МИП (точки на термограмме – отверстия в фольге используемые для определения размеров); (б) распределение плотности энергии МИП в фокусной плоскости по вертикальной (1) и горизонтальной (2) линиям, проходящем через центр теплового пятна (белые линии на левой части рисунка).

Параметр плотности энергии пучка рассчитывался из термограммы следующим образом. Количество энергии E , Дж, выделяемое в мишени при облучении, равно:

$$E = c_v m \Delta T = c_v d \rho S \Delta T(x, y),$$

где c_v – удельная теплоемкость мишени, Дж/(г×град); S – площадь мишени, см^2 ; d – толщина мишени, см; ρ – плотность материала мишени, г/см^3 ; ΔT – нагрев мишени, градус.

Тогда плотность энергии МИП $W(x, y)$, Дж/см², при регистрации термограммы будет равна:

$$W(x, y) = E/S = K_1 c_v d\rho \Delta T(x, y),$$

где K_1 – коэффициент ослабления теплового излучения в оптическом окне [117].

Обработка осажденных и имплантированных образцов Ge проводилась с плотностью энергии $W = 0.5 - 1.5$ Дж/см². Уменьшение величины плотности энергии создавалось помещением образца в расфокусированную область пучка.

2.2. Методы исследования структуры, фазового и элементного состава, морфологии поверхности и глубинного распределения примесей в легированных слоях германия

Морфология поверхности и элементный состав приготовленных образцов Ge были исследованы с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Структурные исследования проводились на **двух** микроскопах: **1)** фирмы «Carl Zeiss» модели «EVO 50xvp» с приставкой для элементного анализа «Inca Energy 350» от «Oxford Instruments» (КФТИ); **2)** «Merlin», имеющий приставку для дифракции отраженных электронов, которая позволяет дополнительно получать информацию о структуре слоев (аморфная, поли- или монокристаллическая) (КФУ).

Морфология поверхности осажденных и имплантированных образцов германия исследовалась методом атомной силовой микроскопии (АСМ), который позволяет получать трёхмерное изображение поверхности. Перед измерениями образцы очищались этиловым спиртом и, затем, в дистиллированной воде. Измерения были выполнены на приборе «Solver P47» фирмы NT-MDT в полуконтактном режиме (КФТИ) [97,98].

Для исследований структурно-фазового состава тонких осажденных и имплантированных образцов Ge применялся метод *рентгеновской дифракции в скользящих лучах* (РДСЛ). Измерения образцов Ge были выполнены на дифрактометре ДРОН-7 (АО Буревестник, Россия) (КФТИ). В отдельных случаях измерения имплантированных и импульсно-отожженных слоёв Ge:Sb в области пика Ge(004) проводились на дифрактометре Bruker D8 Discover (BrukerAXS, Германия), на базе Института физики микроструктур РАН (г. Н. Новгород). В этих измерениях по положению пика Ge:Sb, обусловленного искажением решетки Ge примесью Sb, оценивалась концентрация электрически активной Sb.

Метод вторичной ионной масс-спектропии (ВИМС) позволяет послойно определить элементный состав приповерхностной области кристалла. В данной работе изучалось распределение внедрённых атомов Sb по глубине, до и после импульсного облучения лазерными и ионными пучками. Для этого использовались масс-спектрометры TOF.SIMS⁵ (IONTOF, Германия), расположенные в ЦКП в г. Ярославль и в г. Н. Новгород. Значение вакуума во время измерений было $\sim 10^{-10}$ Торр. Глубинный анализ образцов проводился субнаносекундным зондирующим пучком ионов Bi^+ (25 кэВ, 0.3 пА), травление поверхности образца проводилось пучком ионов Cs^+ (1 кэВ, 75 нА) микросекундной длительности. Глубину протравленной области измеряли профилометром Talystep (Taylor-Hobson).

Для оценки состава и кристалличности вакуумно-осажденных слоев Ge/Si до и после импульсного отжига, применялся метод резерфордского обратного рассеяния (РОР) ионов гелия на базе БГУ (Минск).

2.3. Методы исследования оптических и фотоэлектрических свойств легированных слоёв германия

Оптическая спектроскопия (измерения пропускания и отражения) – наиболее распространенный метод для определения оптических и структурных параметров материалов, таких как край фундаментального поглощения, энергии межзонных и примесных переходов, тип кристаллической структуры материала, концентрация носителей и т.д. В данной работе проводилось исследование осажденных и имплантированных образцов на пропускание (Т) и отражение (R) проводилось в области энергий фотонов 0.1–6 эВ с помощью нескольких приборов: спектрофотометра Hitachi 330 (КФТИ, Казань), Фурье-спектрометра IFS 125HR фирмы Bruker (ИФМ РАН, г. Н. Новгород) и Bruker Vertex 80v (ИАПУ ДВО РАН, г. Владивосток).

Метод комбинационного рассеяние света (КРС) даёт информацию о структуре образца, уровне механических напряжений, фазовом составе. Образцы Ge, полученные методами ионно-лучевого распыления и ионной имплантации, были исследованы при помощи КРС. В данной работе спектры КРС на образцах Ge измерялись при 300К на конфокальном спектрометре Nanofinder High End (LOTIS ТП) с использованием излучения зеленого лазера (532 нм) в Белорусском государственном университете (г. Минск), а также на спектрометре NTEGRA SPECTRA (NT-MDT) на базе ИАПУ ДВО РАН (г. Владивосток).

Измерения фотолюминесценции (ФЛ) с применением *синхронного детектирования* (СД) на имплантированных и осажденных образцах Ge при $T=300$ К проводились на

собранной в лаборатории установке (Рисунок 2.10), включающей автоматизированный монохроматор МДР-206 (ЛОМО-Фотоника) с дифракционной решёткой 600 штр/мм, рассчитанной на спектральный диапазон длин волн 360-2500 нм. В качестве источника возбуждения использовалась линейка лазеров, от УФ (405 нм), зеленого (532 нм), красного (650 нм) и до инфракрасного (980 и 1310 нм). Луч лазера направлялся на образец таким образом, чтобы отражённый от образца луч не попадал ни в конденсор, ни на входную щель монохроматора. Люминесценция, возникшая вследствие взаимодействия луча лазера и поверхности образца, попадает на линзу, собирающую свет и фокусирующую его на входную щель монохроматора. Между линзой и монохроматором расположен модулятор, вращающийся с частотой 500 Гц, сигнал с которого поступает на синхронный детектор в качестве опорного. На выходной щели монохроматора установлен полупроводниковый InGaAs-фотоприёмник «LMS25PD» (LED Micro Sensor), рассчитанный на диапазон длин волн 900–2500 нм. Сигнал ФЛ, получаемый с фотоприёмника, поступает на синхронный детектор в качестве детектируемого, детектированный сигнал оцифровывается *аналогоцифровым преобразователем* (АЦП) и затем записывается программой на ЭВМ. Вычитая из данного сигнала фоновый темновой сигнал (полученный при отсутствии освещения) получаем фактический уровень сигнала.

ФЛ слоёв Ge:Sb измерялась в ИФМ РАН (г. Н. Новгород) на установке использующей монохроматор АСТОН 2300i и охлаждаемый фотоприёмник ОМА-V, состоящего из матрицы фотодиодов InGaAs с рабочим диапазоном чувствительности $\lambda = 0.8\text{-}2.1$ мкм. Для возбуждения ФЛ применялся ИК-лазер с длиной волны 808 нм и мощностью до 0.8 Вт.

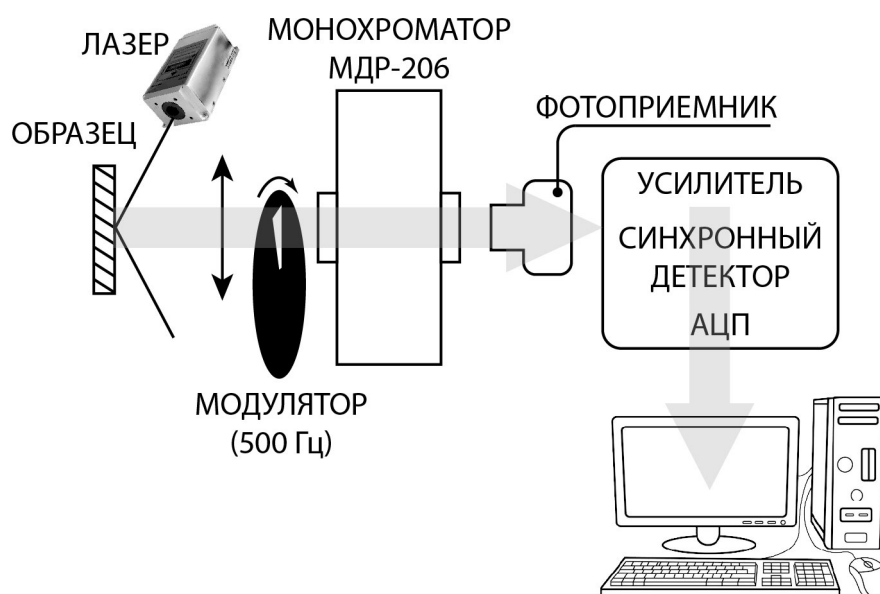


Рисунок 2.10 – Схема спектрометра регистрации фотолюминесценции.

Фотопроводимость (ФП) – это явление увеличения электрической проводимости материала под действием электромагнитного излучения (света). Измерения ФП проводились на самостоятельно-собранный установке, схема которой дана на Рисунок 2.11а. Основу данной установки составляет монохроматор МДР-206 (ЛОМО) с решеткой 600 штр/мм. Источник света, представляющий собой лампу накаливания мощностью 150 Вт, устанавливался перед линзой, фокусирующей световой поток от лампы на входную щель монохроматора. Напротив выходной щели монохроматора установлена линза, фокусирующая свет определенной длины волны на образец в пятно диаметром 4 мм. Мощность светового пучка на образце составляла ~ 1 мВт в зависимости от длины волны ($\lambda=0.4 - 1.2$ мкм). Свет лампы проходил сквозь модулятор с частотой вращения 500 Гц. Исследуемые образцы Ge с примесью Sb, представляющие собой двухслойную систему пленка-подложка (n-Ge:Sb/p-Ge) (Рисунок 2.11б), располагались на стойке-держателе из текстолита со слоем меди. Для обеспечения надёжного электрического контакта между образцом и медным слоем наносили пасту на основе эвтектического сплава In-Ga. Второй электрический контакт с образцом

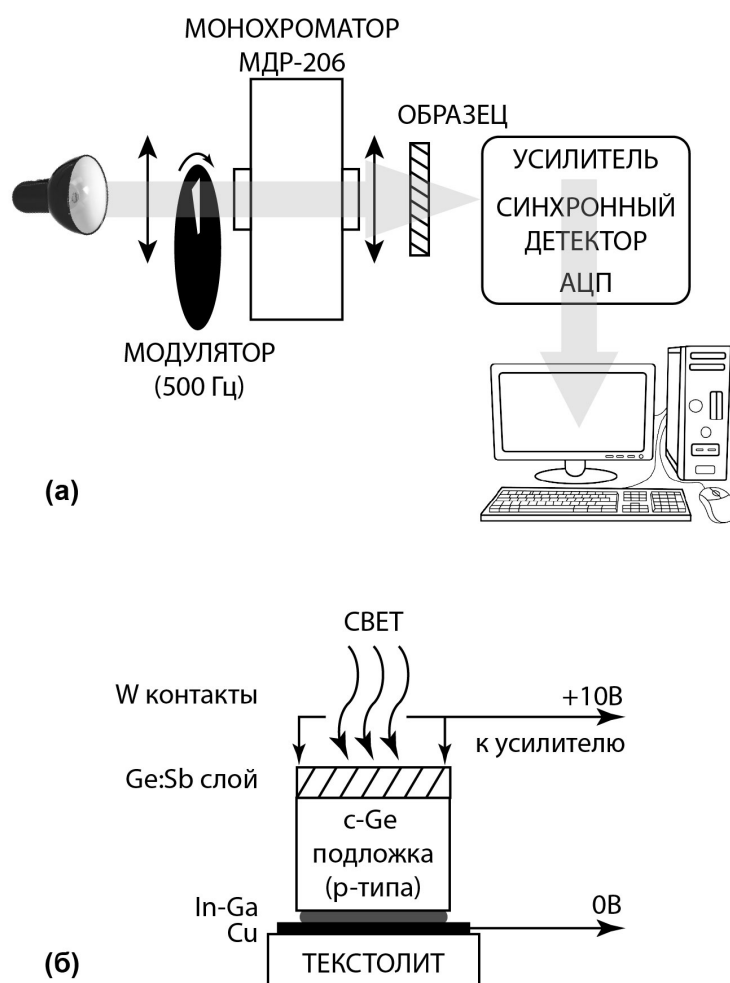


Рисунок 2.11 – (а) блок-схема установки для измерения фотопроводимости образцов; (б) схема измерения фотопроводимости на образце.

осуществлялся двумя заострёнными вольфрамовыми электродами. Измерения ФП выполняли как при обратном смещении U до 10 В, так и без смещения ($U = 0$ В). Сигнал фотонапряжения усиливался малошумящим усилителем и вместе с сигналом от модулятора регистрировался с помощью синхронного детектора, результат работы детектора передавался в ЭВМ через 24-разрядный АЦП. Результирующий спектр ФП получался путём вычитания спектра темнового тока из полученного. Наряду с образцом на стойке-держателе располагался типовой Ge-фотодиод марки ФД-2 либо ФД-10ГБ (исследуемый по тому-же протоколу), служащий для сравнения результатов измерений фотопроводимости исследуемых структур с коммерческими.

Для исследования диодных свойств р-п-переходов проводились измерения их *вольт-амперных характеристик* (ВАХ). Измерения ВАХ проводились по стандартной четырехконтактной методике для чего был создан аппаратно-программный комплекс, схема которого приведена на Рисунке 2.12, состоящий из держателя образца, двух мультиметров Mastech MS8050, программно-управляемого *блока питания* (БП) Corad и собственного программного обеспечения на языке Python.

Держатель образца представлял собой металлическое основание (1), на которое устанавливался образец (2), к основанию и образцу подводились токовые контакты (6 и 9), и контакты для измерения напряжения (7 и 8). С управляемого ЭВМ блока питания Corad (3), подавалось ступенчато изменяющееся напряжение с шагом 0.1 В, в диапазоне ± 10 В, после стабилизации напряжения на БП производилось измерение тока текущего через образец (амперметром 4) и падение напряжения на образце (вольтметром 5). Данные записывались в

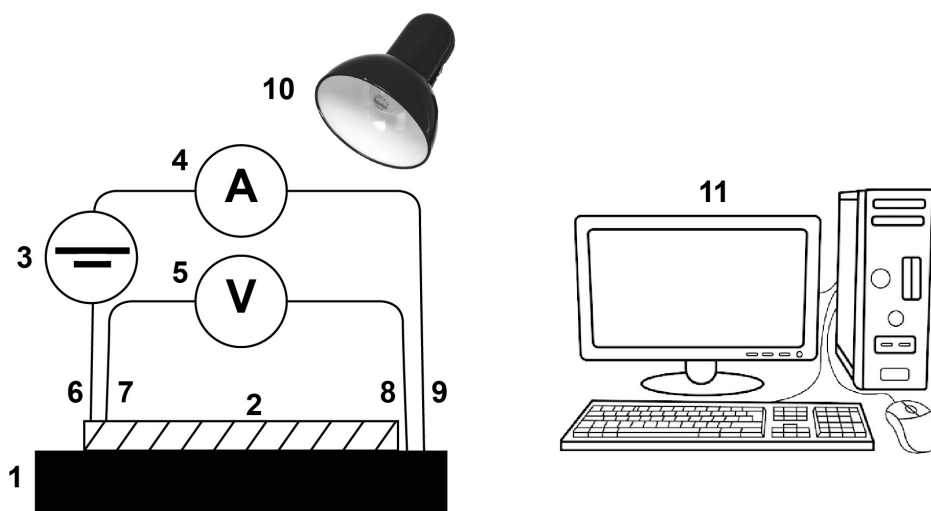


Рисунок 2.12 – Схема установки проведения измерений ВАХ. 1 – металлическое основание; 2 – образец; 3 – управляемый ЭВМ источник напряжения; 4 – амперметр; 5 – вольтметр; 6 и 9 – токовые контакты; 7 и 8 – контакты для измерения напряжения; 10 – лампа; 11 – ЭВМ управляющая БП и считывающая показания амперметра и вольтметра.

файл для дальнейшей обработки и анализа. Ток пропускался через p-n переход в прямом и обратном направлении как в темноте, так и при освещении лампой (10) мощностью 100 Вт, что позволило оценить величину фототока.

2.4. Методика моделирования импульсного нагрева германия и диффузии примеси сурьмы в германии при импульсном воздействии лазерных и ионных пучков

Для оценки взаимодействия лазерного импульса или импульсного ионного пучка с образцами Ge различной структуры, было проведено математическое моделирование процессов нагрева, плавления и кристаллизации, протекающих при импульсных обработках. Моделирование проводилось с использованием программы, написанной на языке Фортран, разработанной д.ф.-м.н. Р.М. Баязитовым (КФТИ) [99]. Воздействие лазерных и ионных импульсов на материал различается характером выделения тепла. При лазерной обработке интенсивность излучения максимальна на поверхности и падает с глубиной по экспоненте (закон Бугера-Ламберта). При импульсной ионной обработке максимум выделения тепла при торможении ионов приходится на глубинную область, соответствующую проективному пробегу ионов. Это уменьшает температурные градиенты и перегрев поверхности, наблюдающийся при лазерной обработке.

Решалось одномерное уравнение теплопроводности в Ge, на который воздействует излучение:

$$\rho C(T) \frac{\partial T(x,t)}{\partial t} - \frac{\partial}{\partial x} \left(K(T) \frac{\partial T(x,t)}{\partial x} \right) = Q(x,t,T) \quad (1)$$

здесь T_0 – это температура окружающей среды, $K(T)$ - коэффициент теплопроводности, ρ - плотность, C - удельная теплоемкость, $Q(x,t,T)$ - плотность источников тепла.

Начальные, а также граничные условия на поверхности пластины германия Ge толщиной h :

$$T(x,0) = T(h,0) = T_0, \quad \frac{\partial T(0,t)}{\partial x} = \frac{\partial T(h,t)}{\partial x} = 0 \quad (2)$$

Введём величину $l(t)$ как границу раздела твердой и жидкой фазы. Температура плавления (T_m) задается как для аморфного (a-Ge), так и для кристаллического германия (c-Ge). Из разности тепловых потоков определяется скорость движения границы раздела с теплотой плавления материала H .

$$l(t) = 0 \text{ для } t < t_{m1} \text{ и } t > t_{m2} \quad (3)$$

$$T(l(t), t) = T_m \text{ для } t_{m1} < t < t_{m2}$$

$$K(T) \frac{\partial T(x, t)}{\partial x} \Big|_{x=l(t)+0} - K(T) \frac{\partial T(x, t)}{\partial x} \Big|_{x=l(t)-0} = H\rho \frac{\partial l(t)}{\partial t} \quad (4)$$

t_{m1} , t_{m2} – время начала и окончания плавления.

Уравнение теплопроводности решалось численно, методом конечных разностей [100]. При этом использовались хорошо известные теплофизические и оптические параметры монокристаллического Ge и их зависимости от температуры (от комнатной до точки плавления) [101]. Для аморфных плёнок, нанесённых на монокристаллический Ge, использовалась пониженная теплопроводность ($K = 0.02$ Вт/см×К) и пониженная температура плавления и кристаллизации ($T_m = 700$ °С) [100] как наиболее сильно влияющие на нагрев параметры.

Различием между лазерным и ионно-импульсным нагревом, является пространственно-временное распределение поглощенной энергии. При поглощении лазерного излучения количество выделяемой энергии, в единицу времени, в единице объема (плотность источников тепла) имеет вид:

$$Q(x, t) = I_0(t)(1 - R)\alpha e^{-\alpha x} \quad (5)$$

где $I_0(t)$ - плотность мощности излучения, R - коэффициент отражения и α - коэффициент поглощения света.

В расчетах использовалась экспоненциально-степенная зависимость плотности мощности лазерного излучения от времени:

$$I_0(t) = W \frac{128}{3\tau_p^*} \left[\frac{t}{\tau_p^*} \exp\left(-\frac{t}{\tau_p^*}\right) \right]^4 \quad (6)$$

Данное отображение формы лазерного импульса характерно для импульсных световых источников и имеет более резким передний фронт импульса, в отличии от Гаусовой формы. Форма лазерного импульса выражена через измеряемые параметры пучка – плотность энергии импульса (W) и передний фронт импульса (τ_p^*), связанный с длительностью импульса (τ_p) на полувысоте соотношением $\tau_p = 1.19 \tau_p^*$.

В отличие от ИЛО, передача тепла от ионного импульса при ИИО, не зависит от отражательной способности материала и слабо зависит от изменения его фазового состояния. При взаимодействии ионного пучка с веществом меняется энергия ионов, по мере их

торможения в веществе, и плотность потока ионов. Потери энергии ионов также зависят от их распределения по глубине. Плотность источников тепла может быть записана в виде:

$$Q(x,t) = N(t)f(x,E(t)) = \frac{j(t)}{e} f(x,E(t)) \quad (7)$$

здесь $N(t)$ - плотность потока ионов, $j(t)$ – плотность тока ионов, e – заряд электрона (иона), $f(x,E(t))$ - пространственная функция распределения энергетических потерь ионов, функция зависит от энергии ионов достигающих поверхности $E(t)$.

При расчетах температурных полей считалось, что пучок ионов, состоит из ионов C^+ (содержание 80%) и H^+ (20%), отсюда

$$f(x,E(t)) = 0.8f_c(x,E(t)) + 0.2f_H(x,E(t)) \quad (8)$$

где f_c и f_H - функции распределения энергетических потерь ионов C^+ и H^+ в зоне их пробегов. Вид функции f_c и f_H был рассчитан методом Монте-Карло с применением программы SRIM [102]. Как показывают оценки функций распределения f_c и f_H , максимум выделенной энергии находится в глубине и с увеличением энергии импульса смещается вглубь кристалла. Причем характер распределения энергетических потерь определяется массой иона. Для упрощения задачи распределение потерь ионов полагалось равномерным в области пробега ионов R_c и R_H :

$$f(x,t)_{C,H} = \frac{E(t)}{R_{C,H}} \text{ для } x \leq R_{C,H} \text{ и } f(x,t)_{C,H} = 0 \text{ для } x > R_{C,H}. \quad (9)$$

Зависимость пробега ионов C^+ и H^+ в германии (Ge) ($R_{C,H}$ в см, E в эВ) зависит от энергии ионов, записывалась выражением: $R_c = 2.1 \times 10^{-10} \times E(t)$, $R_H = 8.8 \times 10^{-10} \times E(t)$. Для максимальной энергии в импульсе $E_{\max} = 300$ кэВ пробеги ионов составляют: $R_c = 0.6$ мкм и $R_H = 2.6$ мкм, что согласуется с расчетами программой SRIM.

Временная форма плотности ионного тока и энергии ионов аппроксимировалась экспоненциально-степенными функциями $j(t)$, $E(t) \sim t^2 \exp(-2t)$. Временная форма энергии ионов выражается через экспериментально определяемые параметры $t_o = t_p/1.696$, где t_o - длительность переднего фронта импульса, t_p - длительность импульса на полувысоте и максимальное значение энергии ионов $E_{\max} = E(t_o)$:

$$E(t) = \frac{E_{\max}}{\exp(-2)} \left[\frac{t}{t_o} \exp\left(-\frac{t}{t_o}\right) \right]^2 \quad (10)$$

Плотность тепловых источников находится из условия нормировки к экспериментально измеряемой плотности энергии ионного импульса $W = \int_0^{\infty} N(t)E(t)dt$:

$$Q(x,t) = \frac{128 \exp(-2)W}{3t_0 E_{\max}} \left[\frac{t}{t_0} \exp\left(-\frac{t}{t_0}\right) \right]^2 \times [0.8f_c(x, E(t)) + 0.2f_H(x, E(t))] \quad (11)$$

Моделирование диффузии примеси в Ge при импульсных обработках. Задача диффузионного перераспределения примеси под действием импульсных лазерных и ионных пучков решалась лишь для области, находящейся в расплавленном состоянии, поскольку диффузионная длина для большинства примесей в твердой фазе значительно меньше толщины нагреваемых слоев $(Dt_p)^{0.5} \ll L$, где D – коэффициент диффузии примеси [A8].

Распределение примеси из осаждённой плёнки Ge:Sb было получено путем решения одномерного дифференциального уравнения диффузии при отсутствии потока примеси с поверхностей. В качестве начального условия взято равномерное распределение Sb в осаждённой аморфной пленке толщиной d_a : $C = C_0$ для $x \leq d_a$ и $C = 0$ для $x > d_a$. Величина $C_0 = 1.5 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$ бралась из данных ВИМС измерений. В отдельных случаях учитывалась модуляция профиля атомов Sb по глубине пленки Ge, обусловленная неравномерностью примеси на поверхности распыляемой мишени и вращением подложки во время осаждения плёнки. В этом случае начальный профиль распределения примеси Sb задавался синусоидальной функцией вида:

$$C(x) = C_0 \left(1 + M \sin\left(\frac{2\pi Nx}{d_a}\right) \right) \quad (12)$$

для $x \leq d_a$, где M – глубина модуляции (процент отклонения от C_0), N – число максимумов в аморфном слое толщиной d_a . В случае равномерного исходного распределения примеси в пленке и диффузии в полубесконечной среде задача имеет аналитические решения. Однако, в нашем случае координата границы расплава изменяется во времени – при плавлении толщина расплава растет, а при затвердевании расплава – уменьшается. Поэтому данная задача решалась методом конечных разностей с учетом подвижной границы раздела твёрдой и жидкой фаз. При этом поток примеси на границе расплав-кристалл не учитывался, коэффициент распределения примеси полагался равным единице (отсутствие сегрегации), что характерно для быстрой кристаллизации из расплава слоёв с хорошо растворимыми примесями. Временные зависимости толщины расплава определялись из предварительно проведенного моделирования температурных полей при импульсном нагреве.

3. МИКРОСТРУКТУРА И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕЛЕГИРОВАННЫХ ТОНКИХ ПЛЁНОК ГЕРМАНИЯ, ПОЛУЧЕННЫХ ВАКУУМНЫМ ОСАЖДЕНИЕМ И ИМПУЛЬСНЫМИ ОБРАБОТКАМИ, МОДЕЛИРОВАНИЕ ИМПУЛЬСНОГО НАГРЕВА В РЕЗУЛЬТАТЕ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ

3.1. Результаты моделирования нагрева плёнок германия на различных подложках при импульсном лазерном или ионном отжиге

Рассмотрим результаты расчетов импульсного нагрева германиевых структур на основе математической модели, рассмотренной в предыдущей главе. Нагрев поверхностных слоев Ge, представляющих собой аморфную плёнку различной толщины (150 и 300 нм) на Ge монокристаллической подложке, после воздействия ИЛО показан на Рисунке 3.1 [A5]. Рассчитана толщина расплава (l) и температура на поверхности структуры от времени. Длительность импульса рубинового лазера ($\lambda = 0.694$ мкм) принята $\tau_p = 80$ нс, а плотность энергии $W = 0.8$ и 1.0 Дж/см². Из Рисунка 3.1а видно, что плавление Ge возникает с момента времени $t \sim 40$ нс. С увеличением плотности энергии, увеличивается и толщина расплава. При $W = 0.8$ Дж/см² толщина расплава соизмерима с толщиной осаждённой пленки Ge ($d_1 = 150$ нм). Согласно расчётам (Рисунок 3.1б), температура на поверхности образца выше температуры плавления аморфного Ge (710 °C). Расчётное время жизни расплава составляет $\tau_m \sim 200$ нс. При повышении плотности энергии (W) до 1.0 Дж/см² начинается плавление нижележащей монокристаллической подложки Ge, толщина расплава повышается до $l \sim 200$ нм, а температура на поверхности вырастает до ~ 1100 °C, что превышает точку плавления кристаллического Ge (940 °C). При этом время жизни расплава сохраняется таким же. Оценка скорости кристаллизации расплава дает величину ~ 1.7 м/с.

В том случае, когда толщина осажденной пленки больше ($d_2 = 300$ нм) моделирование показывает, что при плотности энергии $W = 0.8$ Дж/см² аморфная плёнка Ge не расплавляется полностью ($l \sim 270$ нм), а длительность расплава составляет $\tau_m \sim 230$ нс. При $W = 1.0$ Дж/см² толщина расплава сравнима с толщиной аморфного слоя (~ 300 нм), а расчётная температура несколько превышает температуру плавления кристаллической подложки. Из расчётных данных можно сделать вывод, что эпитаксиальный рост осаждённой пленки Ge на монокристаллической подложке Ge, возникающий при проникновении расплава в подложку, служащую затравкой для эпитаксии, возможен для указанных толщин при плотности энергии лазерного импульса $W \geq 1.0$ Дж/см².

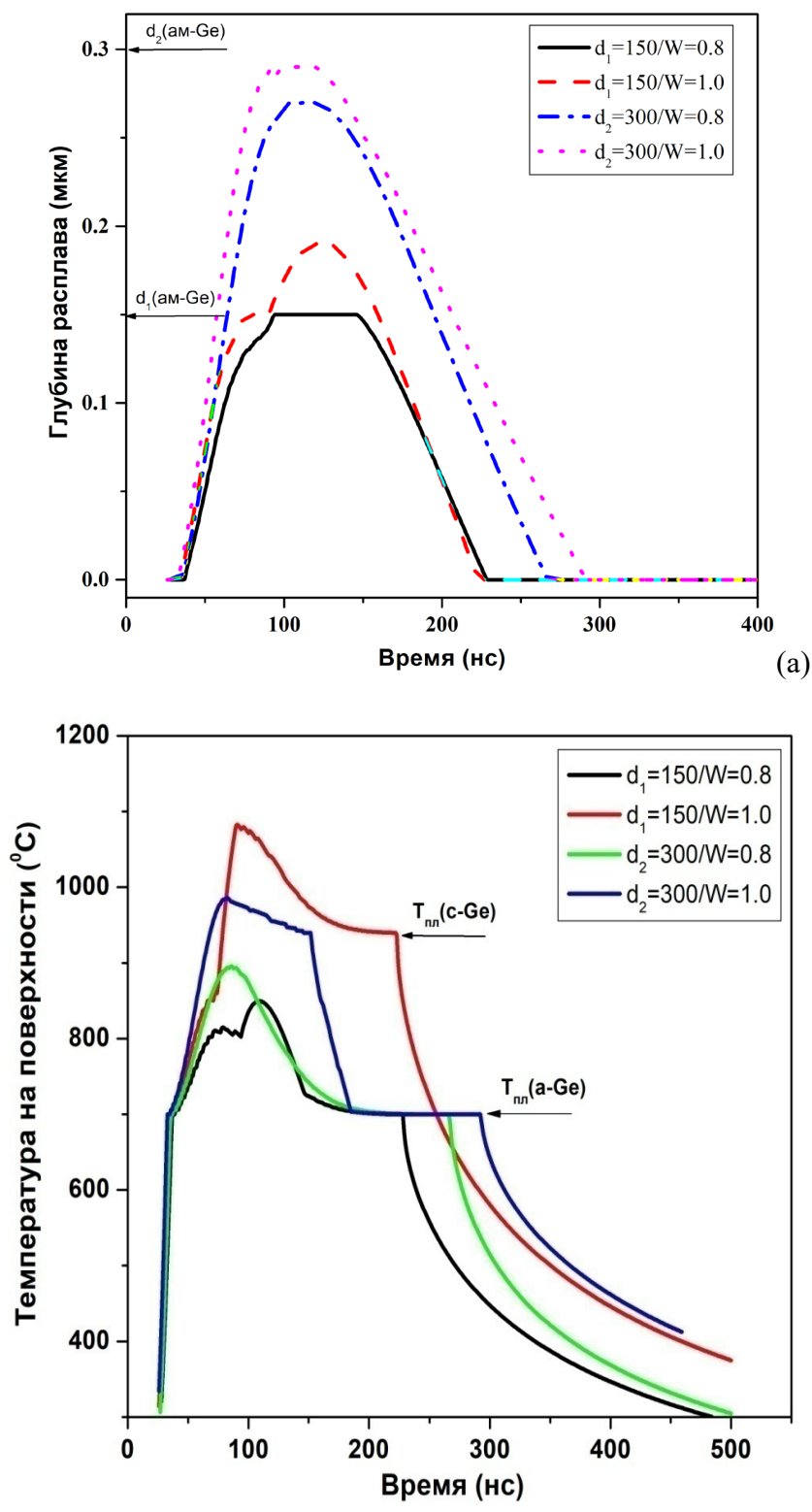


Рисунок 3.1 – Зависимость расчётной толщины расплава в структуре, состоящей из плёнок аморфного Ge различной толщины ($d_1 = 150$ нм и $d_2 = 300$ нм) на подложке Ge (а) и температуры на поверхности плёнок (б) от времени при ИЛО с плотностью энергии $W = 0.8$ – 1.0 Дж/см². Стрелки, указывают на толщину осажденных слоев и температуру плавления аморфного и кристаллического Ge.

В качестве альтернативы ИЛО, проводилось моделирование ИИО при воздействии мощного импульсного ионного пучка (длительность $\tau = 80$ нс), состоящего из ионов углерода и водорода с энергией $E = 300$ кэВ, на осаждённые аморфные слои Ge толщиной $d_2 = 300$ нм (Рисунок 3.2). Из данного рисунка видно, что плотности энергии $W = 0.4$ Дж/см² уже достаточно, чтобы расплав распространился на всю толщину аморфного слоя. При этом температура на поверхности достигает точки плавления кристаллического Ge (940 °C). Как показывает моделирование, при ИИО толщина расплава значительно больше, чем при ИЛО. Так, глубина расплава Ge доходит до $l \sim 1.4$ мкм при $W = 1.0$ Дж/см², а температура на поверхности приближается к точке кипения Ge (2830 °C). Кроме того, расплав существует дольше при ИИО, чем при ИЛО, достигая значений $\tau_m \sim 1.5$ мкс при $W = 1.0$ Дж/см². При этом скорость движения фронта кристаллизации оказывается несколько меньше, чем при ИЛО (около 1 м/с).

Рассмотрим результаты моделирования лазерного нагрева аморфных плёнок германия, осажденных на другие подложки, такие как монокристаллический кремний (Si), монокристаллический сапфир (Al₂O₃) и плавленый (аморфный) кварц (a-SiO₂). Эти подложки были выбраны исходя из возможности получения напряжённых слоёв Ge за счёт различия параметров решётки и теплофизических свойств пленки Ge и указанных подложек. Моделирование проводилось аналогичным способом путём численного решения методом конечных разностей одномерного уравнения теплопроводности для двухслойной структуры. При моделировании учитывались температурные зависимости оптического отражения и поглощения, а также теплофизические параметры аморфной плёнки Ge и подложек, такие как скрытая теплота плавления (при нагреве) и кристаллизации (при охлаждении). За основу были взяты данные из работы [102], в которой было проведено сравнение расчетов с экспериментальными данными по динамике отражения от тонких плёнок аморфного Ge на Si подвергнутых импульсному ($\tau = 12$ нс) УФ-лазерному облучению ($\lambda = 193$ нм). Наилучшее согласие расчётов с экспериментальными данными испанскими авторами [102] было получено при теплопроводности аморфного германия $k = 0.01-0.025$ Вт/см×К, жидкого Ge $k = 0.3$ Вт/см×К и кристаллического германия $k(T) = 180 \cdot T^{-1}$ Вт/(см×К), что послужило отправной точкой наших расчетов. Для теплопроводности аморфного Ge принято значение $k = 0.02$ Вт/см×К. Температура плавления аморфного Ge была выбрана $T_{\text{плав}} = 965$ К, то есть ниже по сравнению с равновесной точкой плавления кристаллического Ge (1210 К). Также предполагалось, что кристаллизация жидкого Ge из переохлажденного расплава идет при той же температуре $T_{\text{плав}} = 965$ К. Наконец, при расчетах учитывалось поглощение скрытой теплоты плавления аморфного Ge ($H = 350$ Дж/г), а при последующей кристаллизации –

выделение скрытой теплоты плавления при переходе из жидкого состояния в кристаллическое ($H = 510 \text{ Дж/г}$) [102].

На Рисунке 3.3 представлены результаты моделирования в виде зависимости температуры на поверхности образца от времени с начала действия лазерного импульса ($\lambda = 694 \text{ нм}$, $\tau = 80 \text{ нс}$). На Рисунке 3.3а приведены данные для плёнки Ge толщиной 200 нм на

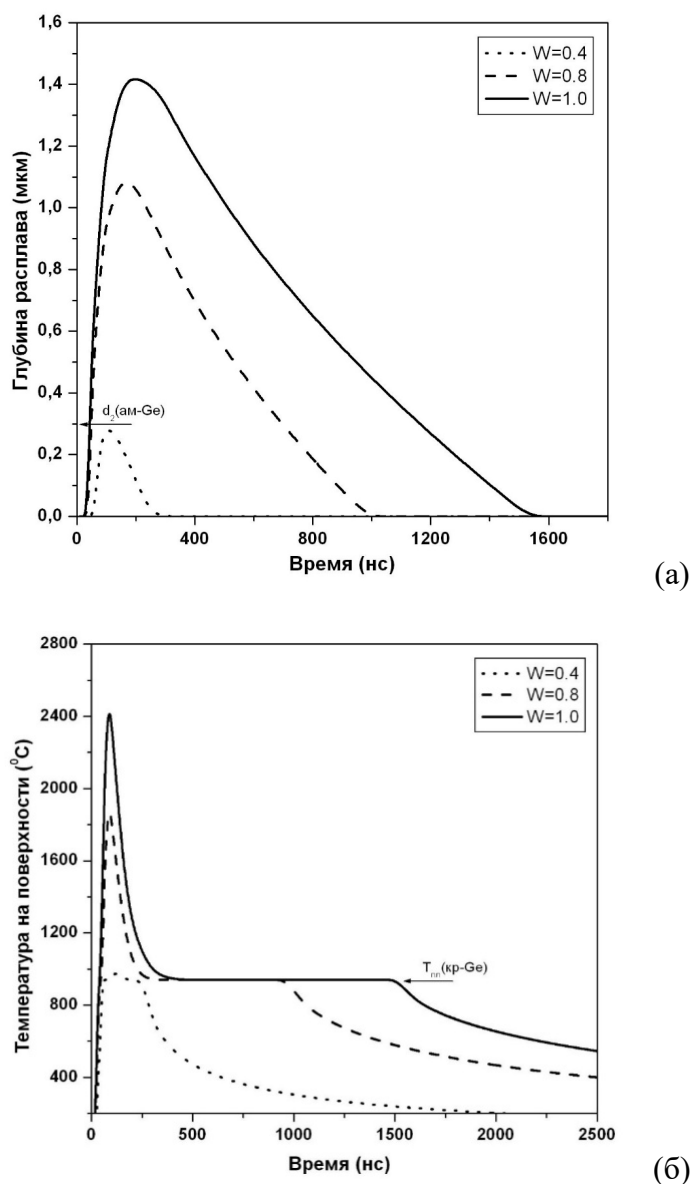


Рисунок 3.2 – Зависимость расчётной толщины расплава в аморфной плёнке и кристалле Ge (а) и температуры на её поверхности (б) от времени при ИИО с плотностью энергии $W = 0.4\text{--}1.0 \text{ Дж/см}^2$. Стрелки указывают на толщину осажденной пленки и температуру плавления кристаллического Ge.

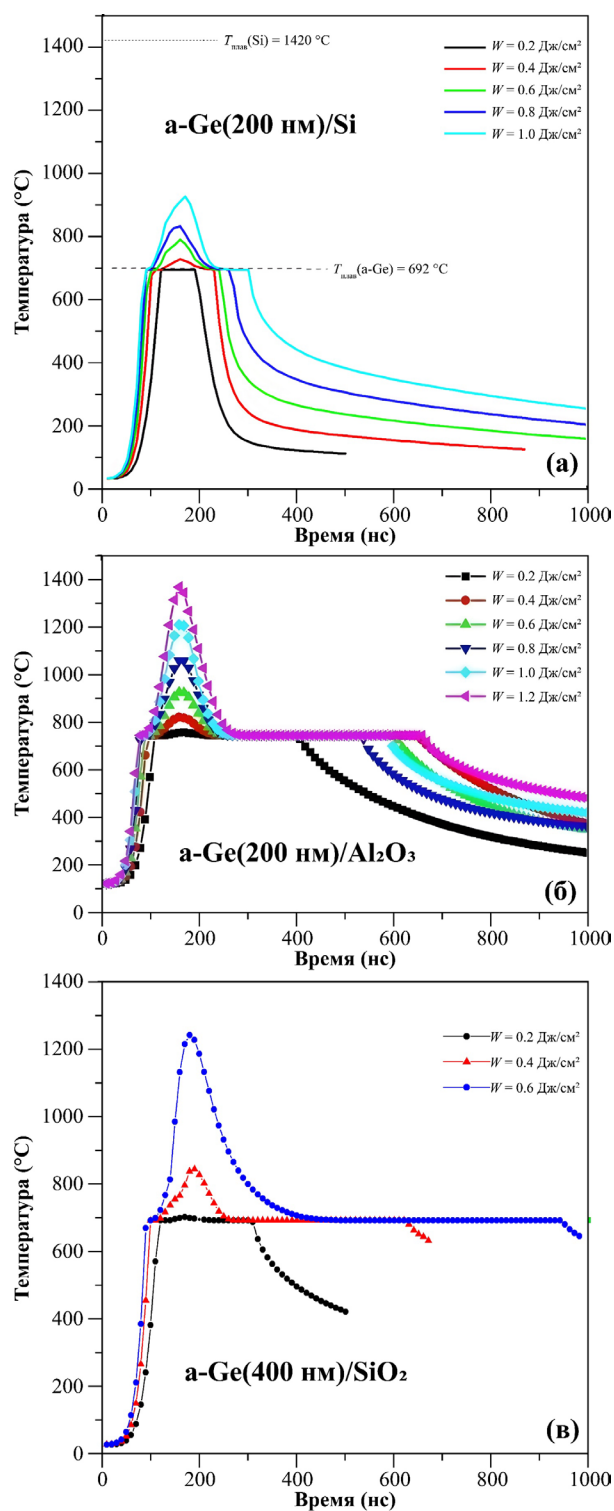


Рисунок 3.3 – Моделирование нагрева аморфной Ge плёнки, осаждённой на подложки из кремния (а), сапфира (б) и плавленого кварца (в) при облучении импульсом рубинового лазера с разной плотностью энергии.

кремниевой подложке. Из рисунка видно, что уже при плотности энергии $W = 0.2 \text{ Дж/см}^2$ [A8] появляется «полка», соответствующая температуре 692°C (точка плавления аморфного Ge), которая свидетельствует об образовании расплава, время жизни которого составляет 70 нс. С повышением плотности энергии импульса температура на поверхности растёт, а время жизни

расплава увеличивается. При плотности энергии $W = 1.0 \text{ Дж/см}^2$ время жизни расплава становится равным 210 нс. На Рисунке 3.3б приведены данные для системы Ge/Al₂O₃, теплопроводность которого (0.42 Вт/см×К) меньше, чем у Si (1.4 Вт/см×К), поэтому с возрастанием плотности энергии лазерного пучка температура на поверхности растёт быстрее, чем для плёнки Ge на Si подложке, за счёт более медленного оттока тепла вглубь. Начиная с плотности энергии $W = 0.6 \text{ Дж/см}^2$ температура на поверхности начинает уже сильно отличаться от системы Ge/Si при той же величине W . При этом время жизни расплава становится значительно больше с наименьших значений плотности энергии лазерного импульса (0.2 Дж/см²)

Для системы Ge/a-SiO₂ (Рисунок 3.3в) результаты моделирования показали, что для плотности энергии $W = 0.2 \text{ Дж/см}^2$ длительность фазы расплава составляет 180 нс, что значительно больше, чем для системы Ge/Si (Рисунок 3.3а), что связано с низкой теплопроводностью a-SiO₂ (0.014 Вт/см×К). При плотности энергии лазерного импульса $W = 0.4 \text{ Дж/см}^2$ температура на поверхности достигает 850 °С, а время жизни расплава существенно возрастает до величины 520 нс. При максимальной величине $W = 0.6 \text{ Дж/см}^2$ температура на поверхности растёт до 1240 °С, а длительность расплава достигает 840 нс.

Для более наглядного представления расчётных данных на Рисунке 3.4 приведены зависимости длительности расплава от плотности энергии лазерных импульсов для двух

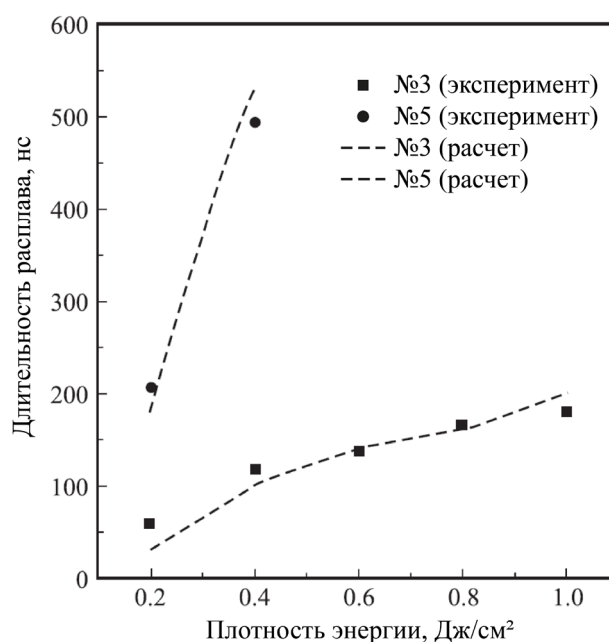


Рисунок 3.4 – Экспериментальные (точки) и расчетные (пунктир) зависимости длительности расплава пленки Ge от плотности энергии лазерного облучения для образцов №3 (Ge(200 нм)/Si) и №5 (Ge(400 нм)/SiO₂). [A3]

крайних случаев – систем Ge/Si (№3) и Ge/SiO₂ (№5) (номера образцов согласно Таблице 3.1 из раздела 3.3) в виде пунктирных линий (нижняя кривая для Ge/Si, верхняя кривая для Ge/SiO₂). Здесь же приведены экспериментальные данные (точки), обсуждение которых будет приведено в разделе 3.3.

3.2. Исследование структуры и оптических свойств нелегированных слоёв германия, полученных методами магнетронного распыления и импульсных воздействий

В данном разделе приведены результаты исследований тонкопленочных структур Ge/Si, осаждённых магнетронным распылением германиевой мишени и подвергнутых импульсному воздействию ионными и лазерными пучками. Вакуумное напыление пленок Ge на подложки Si осуществлялось методом магнетронного распыления на постоянном токе в плазме газа Ar на установке ВУП-5М. Для ИЛО применялось излучение рубинового лазера ($\lambda = 694$ нм, $\tau = 80$ нс) с плотностью энергии $W = 0.5-1.5$ Дж/см². Для ИИО применялся импульсный ускоритель ТЕМП-2М, генерирующий сильноточные ионные пучки (C⁺, H⁺, $E = 300$ кэВ, $\tau = 50-100$ нс) с плотностью тока $J \leq 150$ А/см². Исследована зависимость структурных и оптических свойств пленок Ge/Si от параметров магнетронного распыления и импульсной обработки.[A1]

В качестве подложек для осаждения плёнок Ge использовались пластины Si, выращенным методом Чохральского, n- и p-типа проводимости с ориентацией (100) и (111) с удельным сопротивлением 5-10 Ом×см. Перед загрузкой подложек в вакуумную камеру они очищались от естественного окисла SiO₂ в растворе плавиковой кислоты (HF) и промывались в дистиллированной воде. В качестве мишени для распыления использовалась пластина p-Ge (диаметром 40 мм). Расстояние между Ge-мишенью и кремниевыми подложками составляло 30 мм. Длительность распыления составляла $t = 3-20$ мин, температура подложки кремния выставлялась индивидуально для каждого образца в диапазоне 20-300 °С. Толщины осаждаемых плёнок Ge составляли $d = 90-600$ нм в зависимости от рабочих параметров напыления и измерялись на поперечных сколах образцов методом СЭМ. Полученные образцы характеризовались методами электронного микроанализа, АСМ, СЭМ/ПЭМ, РОР, РДСЛ, ФЛ при 77 К.

Элементный состав образца Ge/Si, полученного методом магнетронного распыления ($T = 300$ К, $t = 20$ мин, что соответствует толщине слоя Ge $d \approx 600$ нм) исследован методом электронного микроанализа на СЭМ Carl Zeiss EVO50 (энергия электронного пучка 10 кэВ,

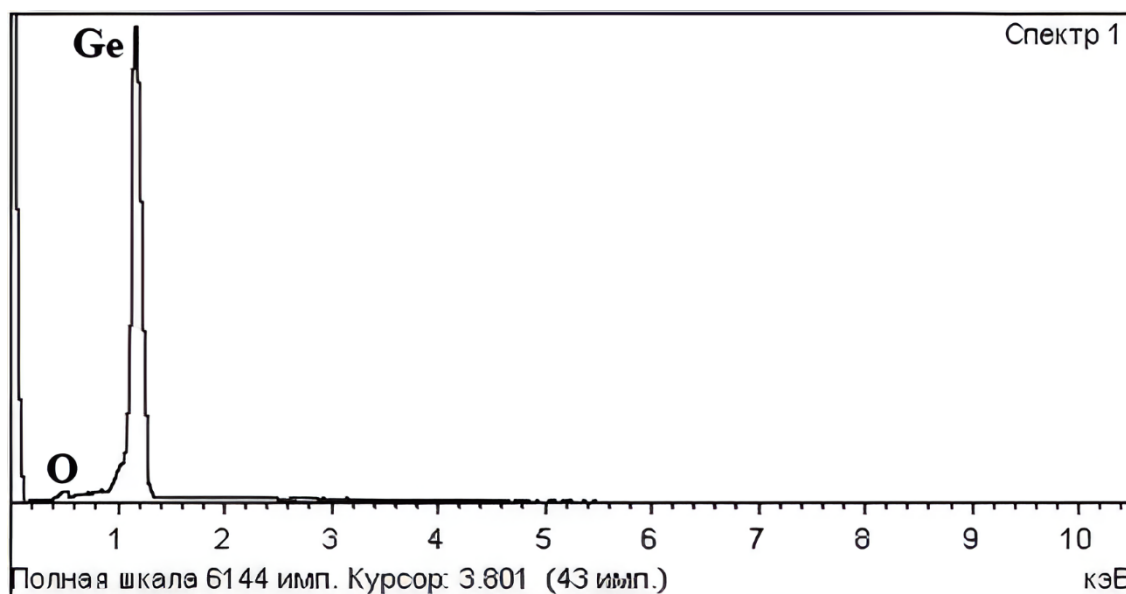


Рисунок 3.5 – Спектр EDX слоя Ge толщиной ≈ 600 нм на подложке Si, осаждённого методом магнетронного распыления.

предел обнаружения для данного микроскопа составляет около 1 ат.%) (Рисунок 3.5). При такой энергии глубина анализа ограничена толщиной ~ 0.5 мкм.

Видно, что в EDX-спектре присутствует два пика, относящихся к германию и кислороду, их содержание составляет ≈ 92 ат.% и ≈ 8 ат.%, соответственно. Отсутствие пика Si свидетельствует о том, что глубина проникновения электронного пучка меньше толщины пленки Ge. Присутствие следов кислорода обусловлено остаточной атмосферой в камере и его адсорбцией на воздухе.

Исследование морфологии поверхности осаждённых на подложку Si плёнок Ge до и после ИЛО проводилось методом АСМ. Измерения осаждённой при $T = 20$ °C плёнки Ge толщиной 600 нм показали, что она имеет плотно упакованную островковую структуру с размерами частиц 40-100 нм, а *среднеквадратическая шероховатость* (RMS) составляет 1.6 нм (Рисунок 3.6а). Осаждение плёнки Ge на подложку Si, нагретую до $T = 200$ °C, приводит к размытию границ островков и их частичному слиянию (не показано). При этом величина RMS снижается до 1.2 нм. ИЛО рубиновым лазером с плотностью энергии $W = 1.2$ Дж/см² плёнки Ge/Si ($T = 20$ °C, $d = 600$ нм), сопровождавшийся плавлением слоя Ge, привёл к увеличению как размеров островков Ge (200-500 нм), так и параметра RMS до 25 нм (Рисунок 3.6б).

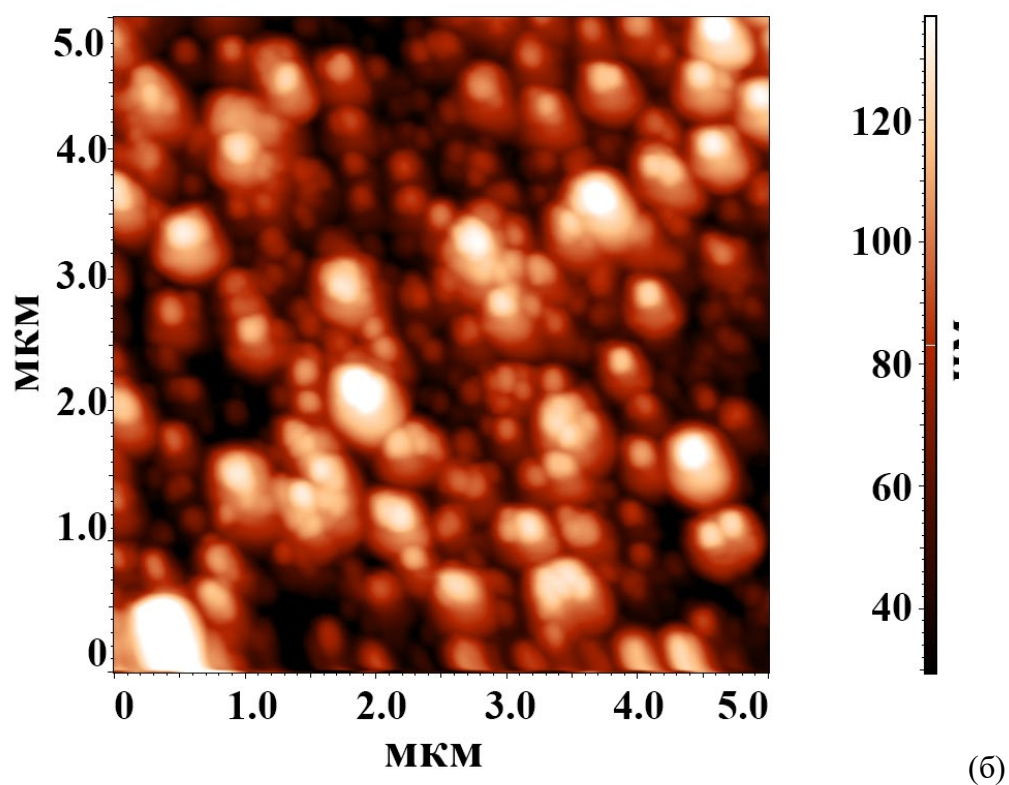
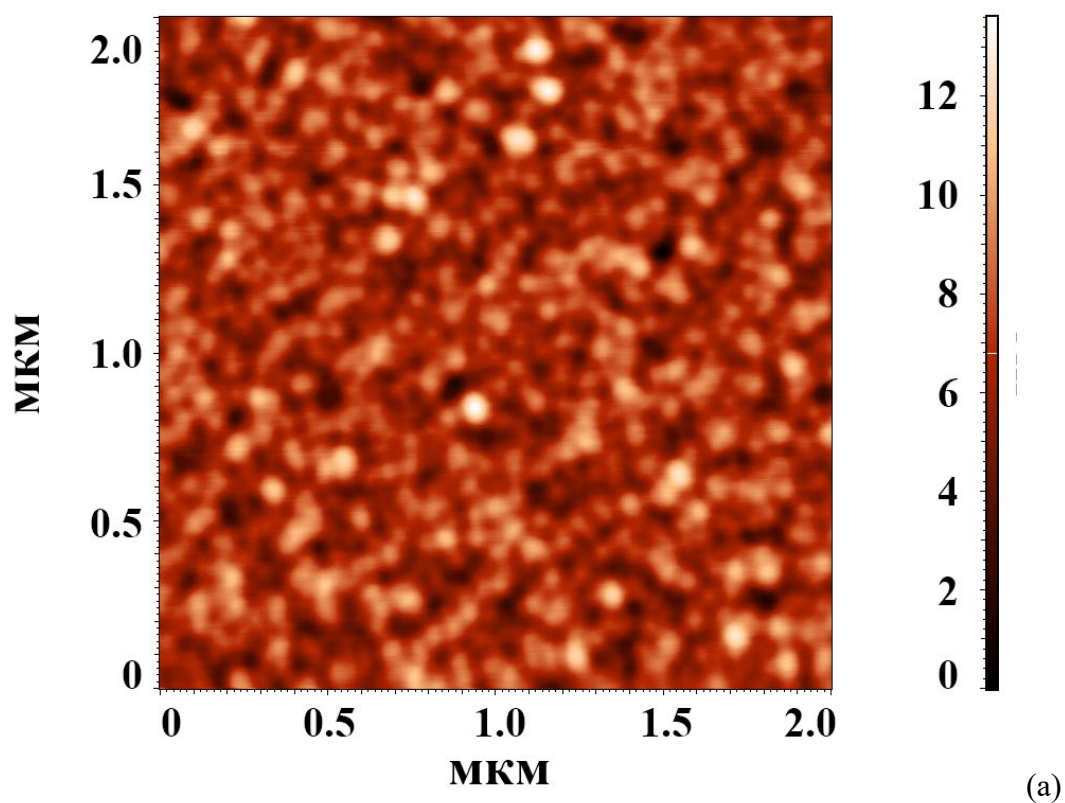


Рисунок 3.6 – АСМ-изображения поверхности пленки Ge ($d \approx 600$ нм, $T = 20$ °C) (а) до ИЛО и (б) после ИЛО рубиновым лазером с плотностью энергии $W = 1.2$ Дж/см² двумя импульсами ($N = 2$). Значения RMS составляют 1.6 нм (а) и 25.7 нм (б). Области сканирования составляют 2×2 и 5×5 мкм.

На Рисунке 3.7 показаны рентгеновские дифрактограммы в скользящих лучах, угол скольжения луча составлял $\varphi = 2^\circ$, для образца Ge/Si ($T = 20^\circ\text{C}$, $d = 600\text{ нм}$) до ($W = 0$) и после ИЛО с плотностью энергии $W = 1.2\text{ Дж/см}^2$. Видно, что спектр исходного образца соответствующий $W = 0$ (нижняя кривая), состоит из двух широких пиков с углами $2\theta = 26^\circ$ и 49° . Отсутствие ярко выраженных рефлексов означает аморфность пленки Ge, что обусловлено отсутствием нагрева подложки Si в процессе осаждения Ge. Дифрактограмма образца Ge/Si после ИЛО ($W = 1.2\text{ Дж/см}^2$) имеет серию узких пиков, соответствующих поликристаллической фазе Ge. Приведённые дифрактограммы коррелируют с укрупненной структурой зерен в слое Ge, наблюдаемой АСМ (Рисунок 3.6).

Глубинное распределение элементов в осаждённой структуре Ge/Si до и после ИЛО было получено методом ROP при облучении образца неориентированными (random) пучками ионов гелия (He^+) с энергией $E = 1.3\text{ МэВ}$ и регистрацией рассеянных ионов He^+ под углом $\alpha = 165^\circ$ (Рисунок 3.8). Спектр с $W = 0$ (черные квадраты) соответствует осаждённому слою Ge (область каналов 200–360) толщиной 500 нм. ИЛО с $W = 1.2\text{ Дж/см}^2$ (красные кружки)

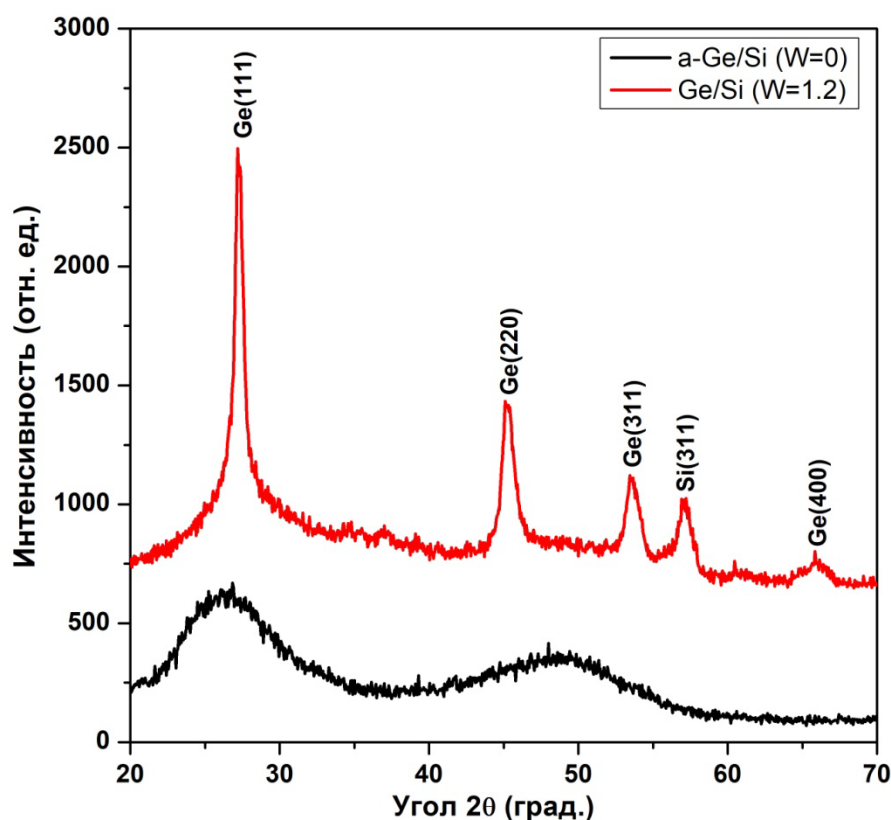


Рисунок 3.7 – Дифрактограммы (угол падения $\varphi = 2^\circ$) осаждённого слоя Ge/Si ($d \approx 600\text{ нм}$, $T = 20^\circ\text{C}$) до ИЛО ($W = 0$, черн.) и после ИЛО ($W = 1.2\text{ Дж/см}^2$, красным). Наблюдается переход из аморфного состояния Ge в поликристаллическое.

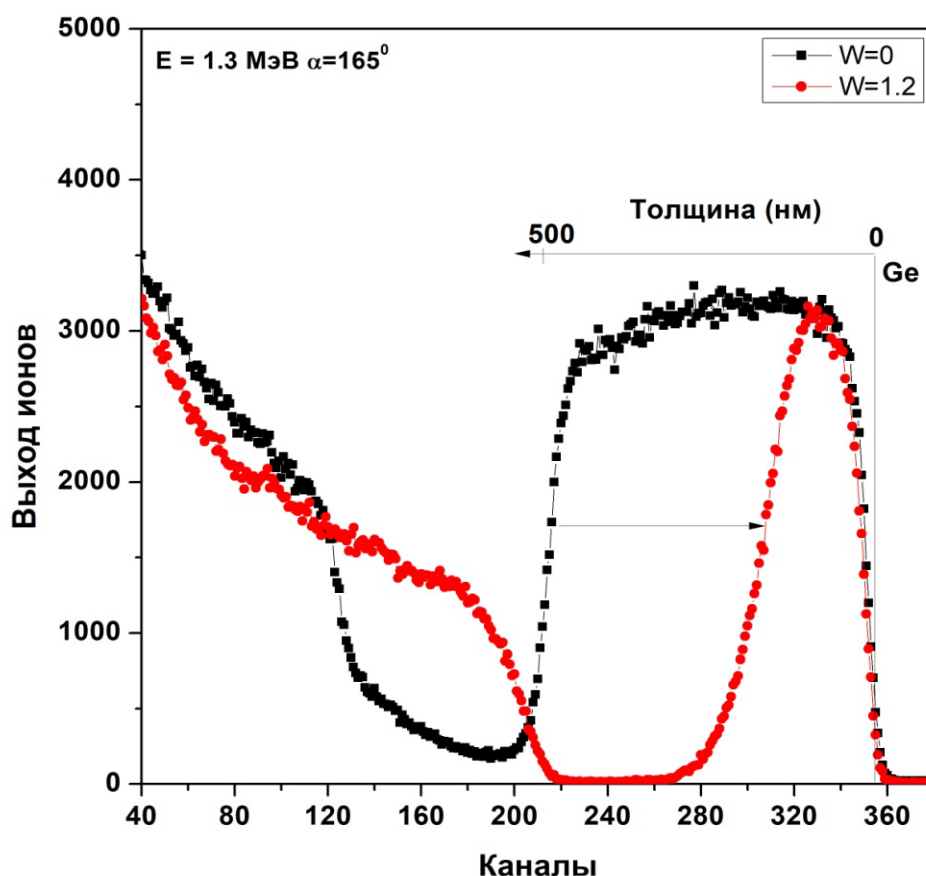


Рисунок 3.8 – Неориентированные спектры РОР осаждённого слоя Ge/Si до ИЛО ($W = 0$, черная) и после ИЛО ($W = 1.2 \text{ Дж/см}^2$, красная). Имеется сильная потеря толщины слоя Ge в результате ИЛО.

приводит к сужению пика Ge, что говорит о сокращении толщины Ge до 200 нм (указано стрелкой, область каналов 270–360), вероятно, за счёт его испарения.

Дополнительная информация по микроструктуре осаждённого слоя Ge до и после ИЛО была получена методом ПЭМ в планарном сечении в сочетании с микродифракционным анализом (БГУ, Минск). На рисунке 3.9 приведены светлопольные ПЭМ изображения осаждённого слоя Ge/Si до и после ИЛО. До ИЛО (Рисунок 3.9а) структура слоя нанокристаллическая с размерами зёрен 15–30 нм, а картина микродифракции содержит два размытых кольца от плоскостей Ge(111) и Ge(220), что говорит об аморфной структуре слоя Ge. После ИЛО размеры зёрен укрупняются до 30–50 нм, а картина микродифракции содержит три хорошо различимых узких кольца (Ge(111), (220) и (311)), что говорит о поликристаллической структуре слоя Ge. Наблюдаемые точечные рефлексы принадлежат монокристаллической Si подложке, проявляющей себя за счёт уменьшения толщины слоя Ge по причине его испарения во время ИЛО.

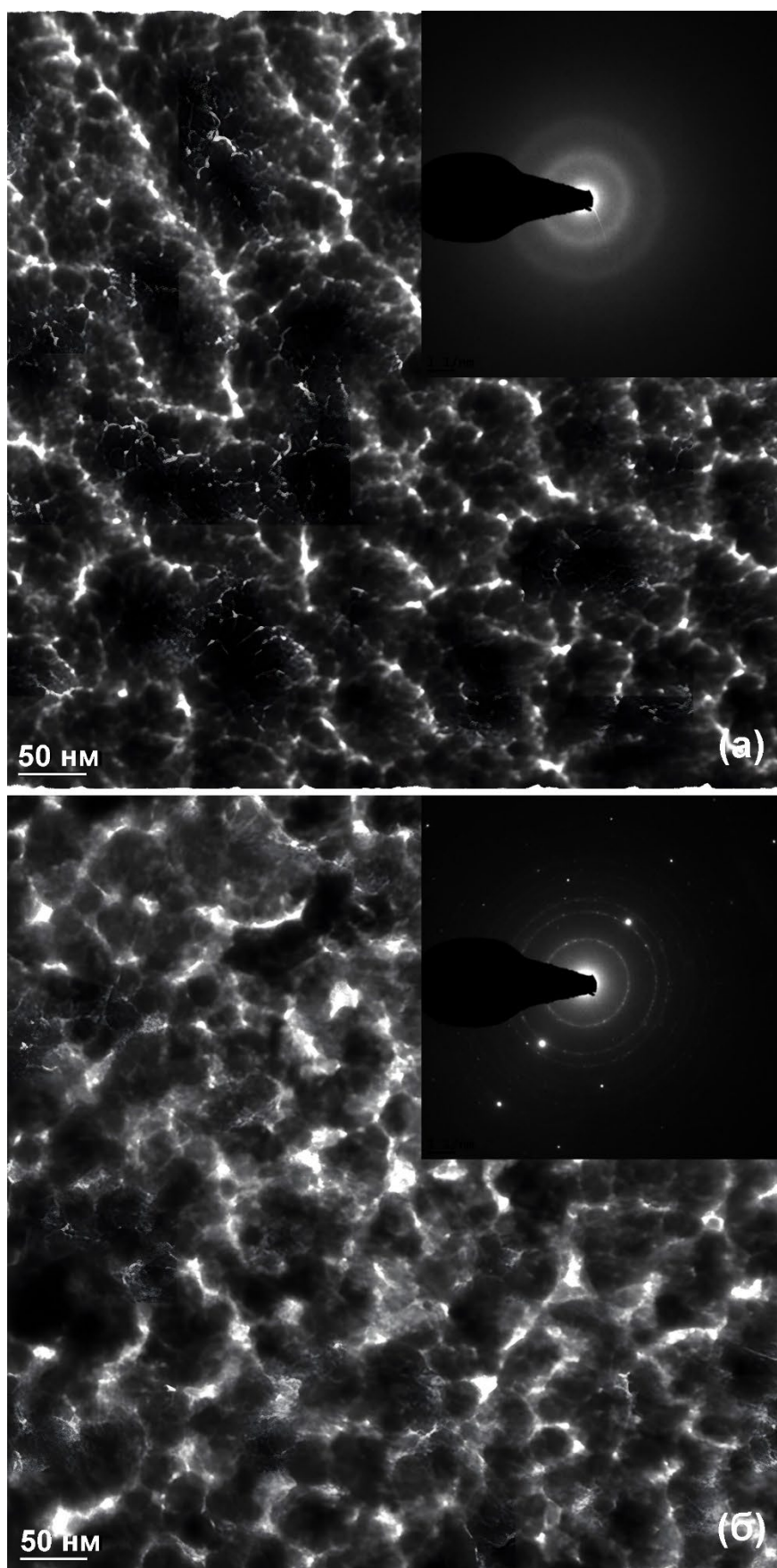


Рисунок 3.9 – Светлопольные ПЭМ-изображения в плане и картины микродифракции (вставки) осаждённого слоя Ge/Si до ИЛО (а) и слоя Ge/Si после ИЛО с $W = 1.2 \text{ Дж/см}^2$ (б).

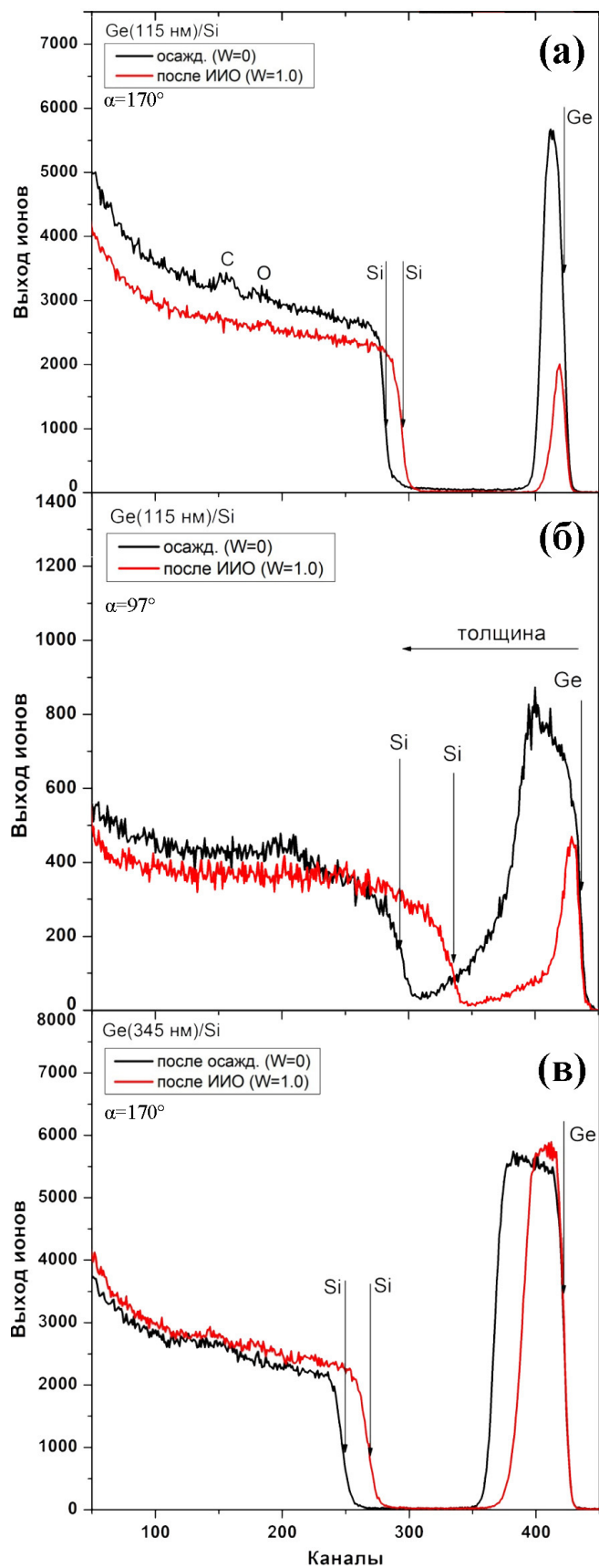


Рисунок 3.10 – Спектры неориентированного РОР, осажденного на подложку Si слоя Ge толщиной 115 нм (а, б) и 345 нм (в) до и после ИИО ($W = 1.0 \text{ Дж/см}^2$). Спектры в (а,в) измерены под углом 170° , в (б) – под углом 97° .

Наряду с ИЛО также проводился ИИО осаждённых слоёв Ge на Si подложке. Осаждение проводилось в течение $t = 3.5$ и 10 мин, что соответствовало толщинам 115 и 340 нм, при подогреве Si подложки до 300 °C. На Рисунке 3.10 показаны неориентированные РОР-спектры до и после ИИО: (а,б) толщина слоя Ge с $d = 115$ нм; (в) $d = 340$ нм. Спектры (а,в) сняты при угле рассеяния ионов гелия 170°, а спектр (б) снят при угле 97° для лучшего разрешения распределения элементов по глубине. Из данных для пленки Ge $d = 115$ нм, показанных на Рисунке 3.10а и их моделирования в программе RUMP следует, что ИИО привел к существенному уменьшению количества Ge, примерно в три раза (с 60 до 25 ат.%). Более детальное изучение по глубине (Рисунок 3.10б) позволило увидеть несимметричность пика Ge (каналы 300-450) и его перекрытие с пиком Si, что можно объяснить взаимодиффузией Ge и Si в процессе осаждения из-за нагрева Si.

На спектрах РОР, измеренных на более толстом слое Ge (340 нм) (Рисунок 3.10в), также видно уменьшение количества Ge после ИИО, однако в этом случае оно не такое большое. Моделирование спектра РОР программой RUMP показало, что количество Ge падает с 75 ат.% до 70 ат.%.

Исследования методом ПЭМ, осаждённого Ge толщиной 115 нм ($T_{\text{подложки}} = 300$ °C) показало его мелкозернистую структуру (размеры зерен 20-50 нм) (Рисунок 3.11а). Размытое гало, наблюдаемое при исследовании методом микродифракции, означает аморфную структуру пленки (Рисунок 3.11а, правая панель). Очевидно, что для получения кристаллического слоя Ge необходимо провести отжиг. Импульсное воздействие на осаждённый слой Ge мощным ионным пучком сильно изменяет структуру слоя – зернистая структура исчезает полностью, картина напоминает крупный монокристалл, в котором видны протяжённые дефекты в виде пронизывающих дислокаций и дислокационных петель (Рисунок 3.11б). Их образование связано с релаксацией упругих напряжений, на стадии кристаллизации расплава слоя Ge и Si подложки. Данные микродифракции подтверждают образование монокристалла $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ ($x \approx 0.25$), что следует из отсутствия кольцевых рефлексов и наличия точечных рефлексов.

ИИО более толстого слоя Ge (345 нм) приводит к образованию скоплений частиц или островков с размерами до 0.5 мкм, а картина микродифракции показывает кольцевые рефлексы, характерные для поликристалла. Измерения методом РДСЛ данного образца показали наличие серии пиков Ge, характерных для порошкового образца, что указывает на

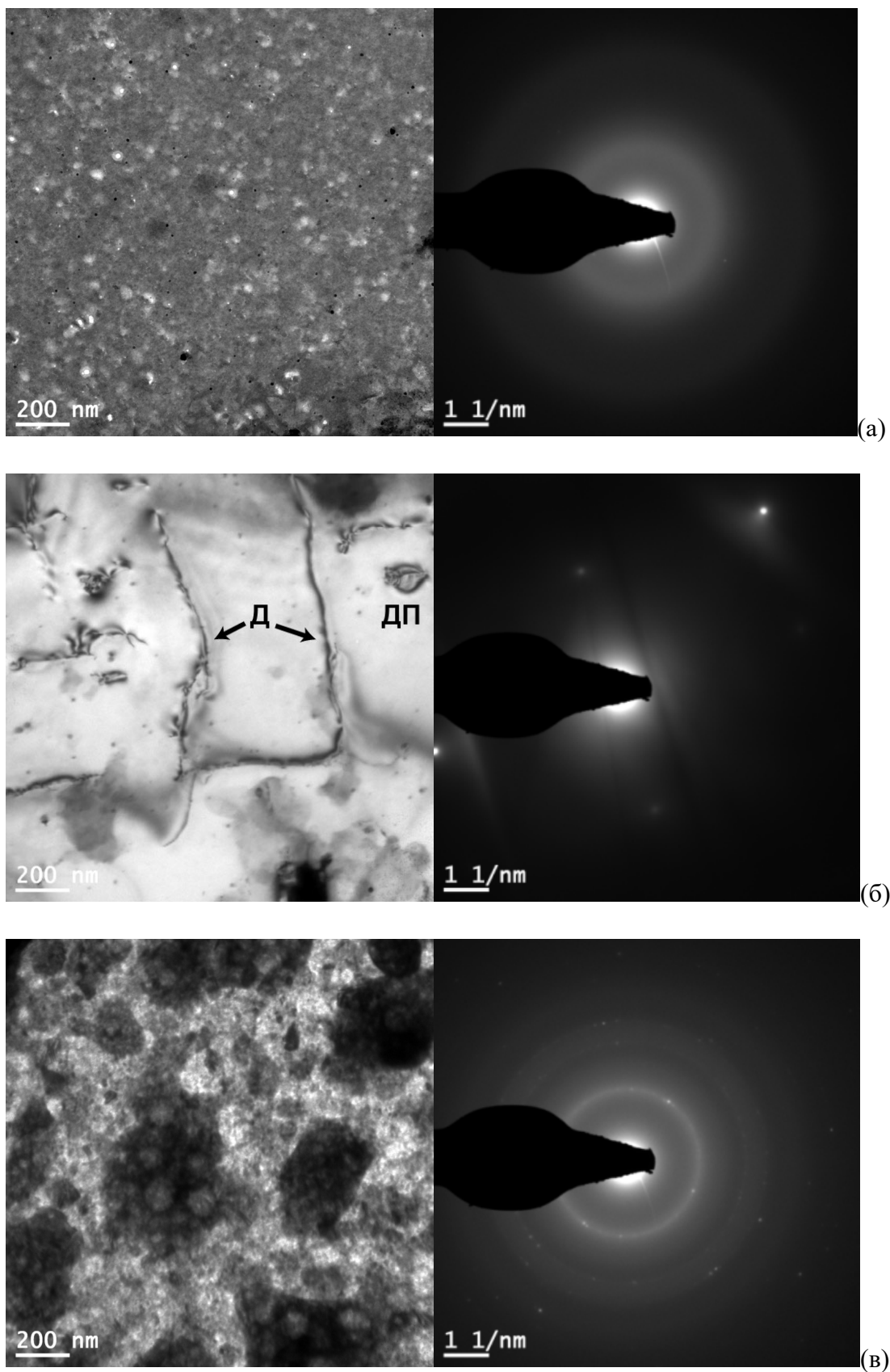


Рисунок 3.11 – Светлопольные ПЭМ-изображения в плане (слева) и микродифракции (справа) осажденного при 300 °С слоя Ge толщиной 115 нм до ИИО (а) и после ИИО $W=1.0 \text{ Дж/см}^2$ (б). Влияние ИИО на слой Ge толщиной 345 нм (в).

образование поликристаллического Ge, аналогично Рисунку 3.7. В данном случае, несмотря на полное плавление слоя Ge и нижележащих слоёв Si подложки (полная толщина расплава не менее 1 мкм), не происходит эпитаксиальной рекристаллизации от монокристалла Si за счёт высокого содержания Ge (70%) в поверхностном слое расплава, что приводит к срыву эпитаксии.

Оптические свойства эпитаксиального образца Ge/Si, полученного магнетронным осаждением слоя Ge толщиной 115 нм и ИИО, были исследованы методом ФЛ при погружении образца в жидкий азот ($T = 77$ K) с накачкой красным лазером (670 нм, 100 мВт). Детектором служил термоэлектрически охлаждаемый InGaAs фотодиод. Измерения ФЛ после ИИО не показали какого-либо сигнала в области длин волн 1200-1600 нм. Вероятно, это связано с наличием в слое SiGe различных точечных дефектов (вакансий), являющихся эффективными центрами безызлучательной рекомбинации. После дополнительного ТО образца в печи при $T = 800$ °C/20 мин в среде азота в спектре ФЛ ($T = 77$ K) наблюдался сигнал, растущий с 1300 нм и достигающий максимума при 1540 нм (Рисунок 3.12). Очевидно, что дополнительный ТО приводит к устранению точечных дефектов и активации фотолюминесценции.

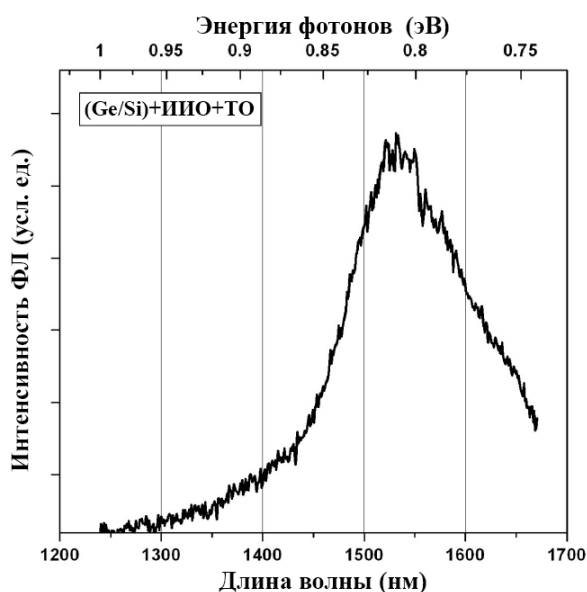


Рисунок 3.12 – Спектр ФЛ, измеренный при 77 K и мощности лазера 100 мВт, для образца Ge/Si ($d = 115$ нм) после ИИО ($W = 1.0$ Дж/см²) и ТО ($T = 800$ °C/20мин).

Отсутствие характерных безфононных и поперечных оптических фононных пиков сплава SiGe в диапазоне 0.9-1.1 эВ, а также микроструктура сплава с пронзывающими дислокациями (рис. 3.11б) указывает на то, что ИИО и ТО приводят к релаксации структуры

SiGe. Сравнение спектра ФЛ с литературными данными [32], где подробно изучалась люминесценция гетероструктур SiGe/Si и Si/Ge, содержащих дислокации, показывает их сходство. Очевидно, что спектр ФЛ содержит несколько центров излучения, таких как дислокационно-связанные линии D1 (~1.53 мкм) и D2 (~1.43 мкм), а также заметный вклад в длинноволновой области, обусловленный излучательной рекомбинацией в других дефектных центрах или в наноструктурах Ge.

В образце с начальной толщиной Ge $d = 345$ нм ФЛ не наблюдалась, что вероятно, обусловлено его поликристаллической структурой (Рисунке 3.11в) и повышенной безызлучательной рекомбинацией на границах зерен.

3.3. Исследование структуры нелегированных слоев германия, осажденных на различные подложки ионно-лучевым распылением, и динамики отражения во время ИЛО

В данном разделе будет показано как меняются структура и отражательные свойства поверхности Ge во время и после кратковременного воздействия мощным лазерным лучом. Основные результаты, изложенные в данном разделе опубликованы в работах [A2-A4].

Германиевые плёнки формировались при распылении Ge-мишени сильноточным пучком низкоэнергетичных ионов Xe^+ . Аморфные плёнки Ge кристаллизовались под воздействием наносекундных импульсов рубинового лазера ($\lambda = 0.694$ мкм) с плотностью энергии $W = 0.2-1.4$ Дж/см². Во время взаимодействия лазерного импульса с поверхностью образца проводилось измерение отражательной способности поверхности плёнки в области облучения. Зондирование проводилось квазинепрерывным лазерным излучением ($\lambda = 0.532$ и 1.064 мкм) с регистрацией отражательной способности $R(t)$. Проводилось сравнение экспериментальных данных по времени жизни расплава Ge с расчетными, показавшее их хорошее соответствие. С использованием комплекса методов определена зависимость состава пленок, их кристалличности, уровня деформации, отражения и пропускания от режимов осаждения и отжига. [A3]

Плёнки Ge осаждались на следующие подложки: монокристаллы кремния n-Si (100) и c-Al₂O₃, а также кварцевые пластины (a-SiO₂). Подложки выбирались с разной теплопроводностью и температурой плавления. Полный перечень образцов приведён в Таблице 3.1. Перед загрузкой проводилась химическая очистка подложек: кремний очищался от естественного окисла в водном растворе плавиковой кислоты [101,103] с последующей

промывкой демонизированной водой; с-Al₂O₃ и кварц очищались в изопропиловом спирте [104].

Таблица 3.1 – Параметры исходных подложек, толщины слоев Ge и режимы лазерного отжига.

№	Подложка	Темп-ра плавления, T (°C)	Коэф. теплопров. K (Вт/м×К), при		Толщина германия, d (нм)	Плотность энергии, W (Дж/см ²)
			20 °C	1000 °C		
1	c-Al ₂ O ₃	2050	42	5	200	0.2-1.4
2	c-Al ₂ O ₃	2050	42	5	600	0.2-1.4
3	n-Si(100)	1420	149	24	200	0.2-1.2
4	n-Si(100)	1420	149	24	600	0.2-1.2
5	α -SiO ₂	1720	1.4	-	400	0.2-1.2

Осаждение плёнок Ge проводилось методом ионно-лучевое распыления на установке, собранной в институте с ионным источником Кауфмана. Плёнки осаждались от 5 до 15 минут, толщина пленок 200-600 нм (скорость осаждения примерно 40 нм/мин). Измерения толщин проводились на сколах образцов методом СЭМ. Измерения состава пленок методом электронного микроанализа показали, что пленки Ge, полученные методом ионно-лучевого распыления содержат минимальное количество примесей (C, O) и обладают повышенной адгезией к подложке, по сравнению с методом магнетронного распыления, за счет более высокоэнергетических ионов ксенона (≈ 1.5 кэВ). [A2]

После вакуумного осаждения был изучен элементный состав ряда образцов методом электронного микроанализа. Энергия электронного пучка составляла 10 кэВ, что соответствовало глубине зондирования около 0.5 мкм. Спектры характеристического рентгеновского излучения показали наличие двух пиков, сильно различающихся по интенсивности и соответствующих, например, в образце №4 (Ge (600 нм)/Si), Ge (98.16 вес%) и O (1.84 вес%). Небольшое присутствие кислорода в пленке Ge связано с остаточными газами в атмосфере вакуумной камеры установки.

По данным АСМ, исходная поверхность осажденных пленок Ge была гладкой и неструктурированной, а ее среднеквадратичная шероховатость (RMS) менялась от 0.7 до 1.4 нм в зависимости от толщины пленок и типа подложек.

Осажденные плёнки Ge подвергались импульсной лазерной обработке рубиновым лазером (0.69 мкм, $\tau = 80$ нс, $W = 0.2-1.4$ Дж/см²) с одновременной регистрацией отражательной способности поверхности $R(t)$, на длине волны зондирующего лазера (1.06 мкм). Данный эксперимент проводился в БГУ (г. Минск) (Рисунок 2.5).

Возможность наблюдения изменения отражательной способности материала в процессе ИЛО позволяет определить изменение его структуры, начало плавления и кристаллизации плёнок. В аморфном состоянии Si и Ge имеют больший коэффициент отражения ($R \sim 35\text{-}40\%$) по сравнению с кристаллическим состоянием. Поэтому зная уровень отражения до и после ИЛО можно судить о структурном состоянии вещества. Помимо этого, отражательная способность в расплавленном состоянии имеет ещё более высокий коэффициент отражения ($R \sim 70\text{-}75\%$). Уменьшение отражательной способности поверхности после стадии плавления говорит о кристаллизации плёнки или о начале её испарения.

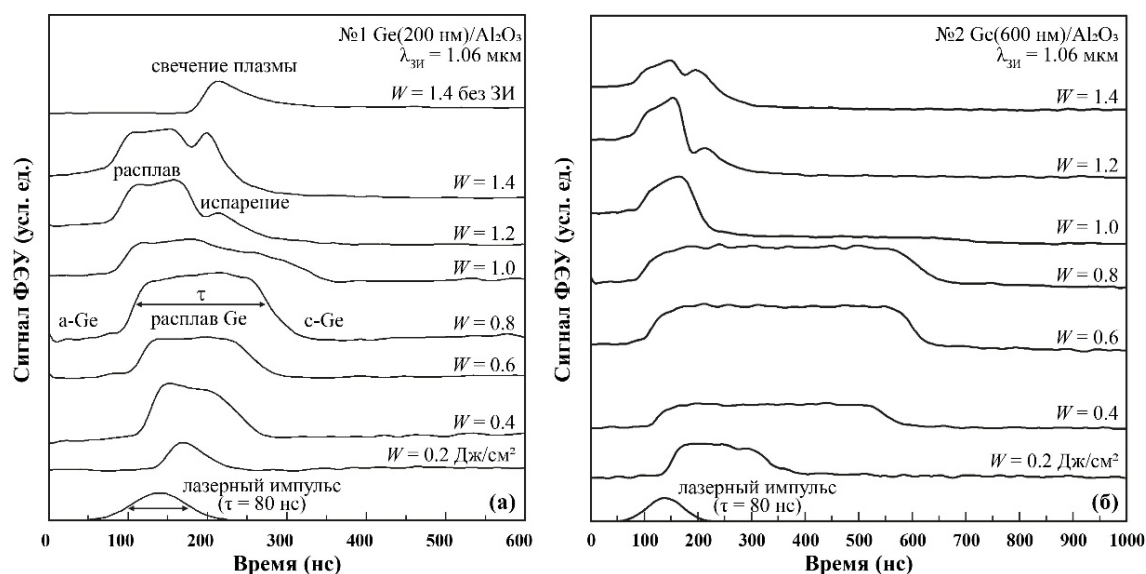


Рисунок 3.13 – Временные зависимости отражательной способности на $\lambda = 1.06 \text{ мкм}$ пленки Ge толщиной 200 нм (а) и 600 нм (б) на подложке Al_2O_3 при указанных значениях плотности энергии лазерного импульса. Также приведена форма лазерного импульса и временная зависимость, снятая без зондирования лазером, показывающая свечение абляционной плазмы.

На Рисунке 3.13 представлена отражательная способность $R(t)$ (сигнал фиксируемый фотоэлектронным умножителем в вольтах) от времени для гетероструктур Ge/ Al_2O_3 разной толщины. Временные зависимости приведены для зондирующего луча с длиной волны $\lambda = 1.06 \text{ мкм}$, так как амплитуда регистрируемого сигнала отражённого луча второй гармоники ($\lambda = 0.53 \text{ мкм}$) имела меньшую интенсивность. Кривые отражения смещены относительно друг друга по вертикали для наглядности. В нижней части Рисунка 3.13 приведена форма лазерного импульса длительностью 80 нс, который использовался для лазерного отжига. Плотность энергии лазерного импульса, осуществляющего лазерный отжиг, увеличивалась в диапазоне $W = 0.2\text{-}1.4 \text{ Дж/см}^2$ с шагом 0.2 Дж/см^2 . Начиная с наименьшей

плотности энергии на временной зависимости отражательной способности, есть область, в которой она возрастает, а потом снижается. Эта область характеризует расплав на поверхности образца. С ростом плотности энергии время жизни расплава увеличивается, а кривая $R(t)$ в области расплава становится трапециевидной. Уровень отражения после затвердевания расплава возвращается к тому уровню, который был до отжига. Для аморфной пленки Ge толщиной 200 нм (Рисунок 3.13а) при плотности энергии $W = 0.8 \text{ Дж/см}^2$ и выше, уровень отражательной способности после затвердевания становится немного ниже, чем до начала отжига, что свидетельствует о полном расплавлении плёнки Ge и её полной кристаллизации. При плотности энергии 1 Дж/см^2 кривая отражения меняется, участок спада становится более пологим при сохранении длительности области расплава. Возможно, это связано с началом испарения на поверхности плёнки. Уровень отражения после кристаллизации уменьшается, поверхность, вероятно, становится более шероховатой. Вероятно, граница расплава достигает подложки, но подложка не плавится из-за разницы в температурах плавления a-Ge и Al_2O_3 (Таблица 3.1). При дальнейшем росте плотности энергии до $W = 1.2 \text{ Дж/см}^2$ длительность расплава резко сокращается, появляется второй пик, означающий начало испарения плёнки. При этом фотодетектор регистрирует свечение плазмы, возникающей при испарении плёнки. Это подтверждается верхней кривой, зарегистрированной при плотности энергии лазера $W = 1.4 \text{ Дж/см}^2$, которая получена при выключенном зондирующем луче. На ней присутствует пик, который с отражением ни как связан быть не может. Вспышка также наблюдалась и в видимом диапазоне.

Повышение толщины пленки a-Ge до 600 нм (образец №2) (Рисунок 3.13б) приводит к повышению длительности расплава в 3-4 раза при одинаковой плотности энергии импульса, что связано с низкой теплопроводностью пленки a-Ge ($\sim 1 \text{ Вт/мК}$) [A2]. По резкому уменьшению длительности расплава и пониженному уровню отражения которые связаны с недостижением фронта расплава до подложки сапфира, частичным плавлением и испарением пленки, можно судить о более раннем переходе фазы плавления в фазу испарения для данного образца ($W = 1.0 \text{ Дж/см}^2$). При этом часть нерасплавленной пленки остается в аморфном состоянии с развитым микрорельефом, обуславливающим пониженное отражение на конечной стадии. Дальнейшее повышение энергии импульса до $W = 1.2-1.4 \text{ Дж/см}^2$ приводит к появлению плазменного пика и более быстрому переходу расплава в плазму.

В следующей серии образцов в качестве подложки использован монокристалл Si. Были изготовлены пленки толщиной 200 и 600 нм (образцы №3, №4, см. Таблицу 3.1). На Рисунке 3.14 показаны зависимости отражения $R(t)$ при различных плотностях энергий отжигающих лазерных импульсов. В образце Ge(200 нм)/Si динамика отражения почти такая же, как и в образце Ge(200 нм)/Al₂O₃. Однако из-за более высокой теплопроводности Si по сравнению с Al₂O₃ (см. Таблицу 3.1) требуются большие плотности энергии для плавления той же толщины пленки Ge и кривая отражения сохраняет трапецевидную форму вплоть до энергии $W = 1.0$ Дж/см² в отличие от образца Ge(200 нм)/Al₂O₃. При максимальной плотности энергии $W = 1.2$ Дж/см² время существования расплава Ge повышается вплоть до момента времени 350 нс, что связано с повышением толщины расплавленного слоя, включая плавление приграничного слоя Si, а более раннее падение отражения связано с началом испарения и последующим затвердеванием расплава с образованием шероховатой поверхности. Стоит отметить отсутствие плазменного пика, связанное с оттоком тепла в подложку и ее частичным плавлением. В образце №4 Ge(600 нм)/Si также видно более продолжительное плавление при энергиях до $W = 0.8$ Дж/см² (Рисунок 3.14б). При $W = 1.0$ Дж/см² на процесс плавления пленки

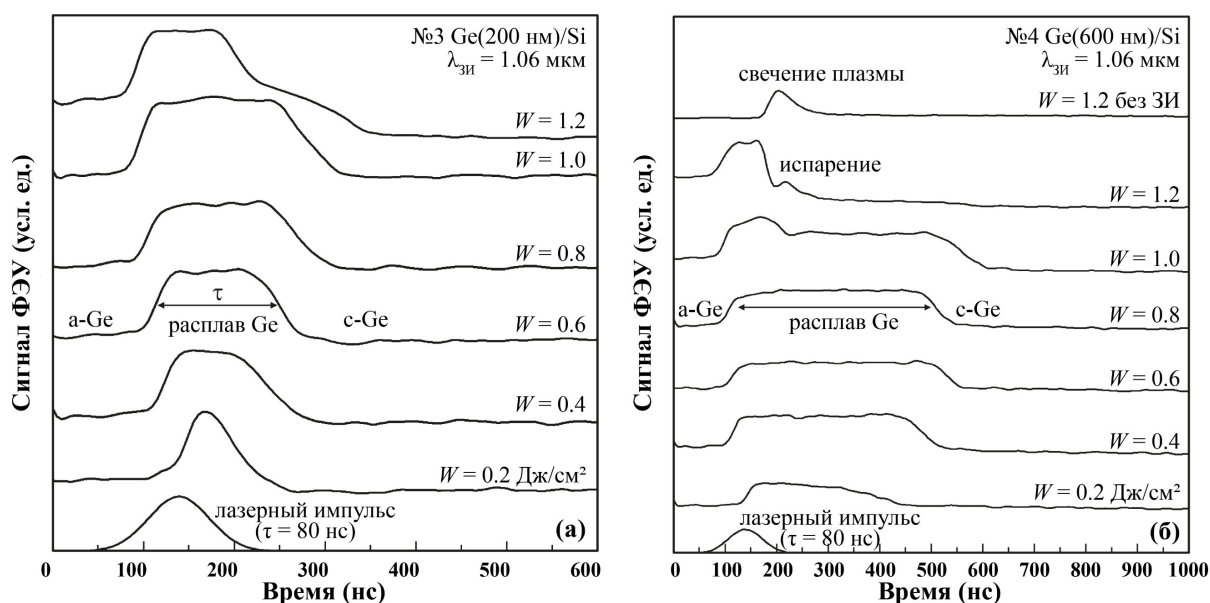


Рисунок 3.14 – Временные зависимости отражательной способности $R(t)$ $\lambda = 1.06$ мкм пленки Ge толщиной 200 нм (а) и 600 нм (б) на Si подложке при указанных значениях плотности энергии лазерного облучения. Также приведена форма лазерного импульса.

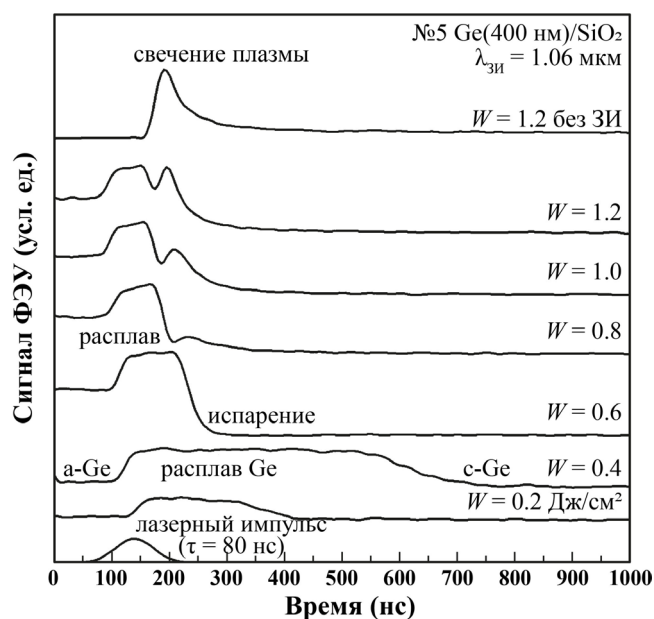


Рисунок 3.15 – Временные зависимости отражательной способности $R(t)$ пленки Ge толщиной 400 нм на кварцевой подложке при указанных значениях плотности энергии лазерного облучения.

накладывается ее выброс (испарение) в отдельных частях. При дальнейшем росте плотности энергии длительность плавления сокращается с образованием светящейся плазмы и развитого микрорельефа на поверхности.

На Рисунке 3.15 показана отражательная способность $R(t)$ для образца №5 в котором в качестве подложки использован а-SiO₂, имеющий наименьшую теплопроводность по сравнению с Si и Al₂O₃ (см. Таблицу 3.1). Следствием очень слабого оттока тепла в подложку является то, что время жизни расплава имеет большую продолжительность уже при минимальных плотностях энергий импульсов $W = 0.2$ и $W = 0.4$ Дж/см², фронты кристаллизации имеют затянутую форму, так-же резко (до $W = 0.6$ Дж/см²) снижается порог испарения и плазмообразования. При дальнейшем росте плотности энергии импульсов время жизни расплава постепенно сокращается, а интенсивность плазменного свечения увеличивается. Сопоставление экспериментальных данных по времени жизни расплава (в зависимости от плотности энергии отжигающего импульса) с расчётными значениями для образцов а-Ge/Si (№3) и а-Ge/SiO₂ (№5) демонстрирует хорошее согласие результатов (см. Рисунок 3.4).

Кристалличность пленок Ge и степень их деформации на различных подложках изучались методами РДСЛ и КРС. В методе РДСЛ использовался рентгеновский пучок с углом падения $\phi = 1-5^\circ$, что позволяло зондировать слои толщиной менее 1 мкм. Наряду с ИЛО для

сравнения применялся ТО при температуре 400-500°C в течение 30 мин в среде азота (N₂) [А3]. В качестве примера на Рисунке 3.16а приведены дифрактограммы ($\phi = 1^\circ$) пленки Ge после осаждения, а также после ТО и ИЛО. Видно, что исходная пленка Ge ($W = 0$) имеет аморфную структуру, что следует из двух широких пиков при углах $2\theta \sim 26.5^\circ$ и $\sim 49^\circ$. После ТО (400°C/30 мин) происходит кристаллизация пленки Ge, что видно по появлению интенсивных и узких линий, соответствующих поликристаллическому Ge (кривая ТО 400/30). Положение линий очень близко к табличным значениям порошкового Ge, показанным вертикальными линиями, (параметр решетки $a_0 = 5.6568 \text{ \AA}$), что говорит о низкой растягивающей деформации в пленке после ТО ($a = 5.671 \text{ \AA}$, $\varepsilon = \frac{a-a_0}{a_0} = 0.26\%$). В то же время наносекундная ИЛО ($W = 0.4 \text{ Дж/см}^2$) приводит к схожему эффекту кристаллизации, однако при этом отклонения от табличных значений более заметны по сдвигу пиков Ge в сторону меньших углов 2θ ($a = 5.702 \text{ \AA}$, $\varepsilon = 0.8\%$). Падение интенсивности пиков Ge при плотности энергии отжига выше $W = 0.8 \text{ Дж/см}^2$ связано с образованием островков Ge и его частичным испарением. Образование поликристаллического Ge также наблюдалось на подложках Si и SiO₂ после ИЛО.

Для оценки кристалличности пленок и уровня деформации в них использовался метод КРС. Для зондирования применялся лазер с $\lambda = 532 \text{ нм}$, согласно литературным данным [105], коэффициент поглощения в кристаллическом Ge $\alpha \sim 4 \times 10^5 \text{ см}^{-1}$, что соответствует проникновению излучения в образец на глубину $l \sim 25 \text{ нм}$. В качестве примера на Рисунке 3.16б приведены спектры КРС до и после ИЛО образца Ge/Si. Исходная пленка Ge (на рисунке

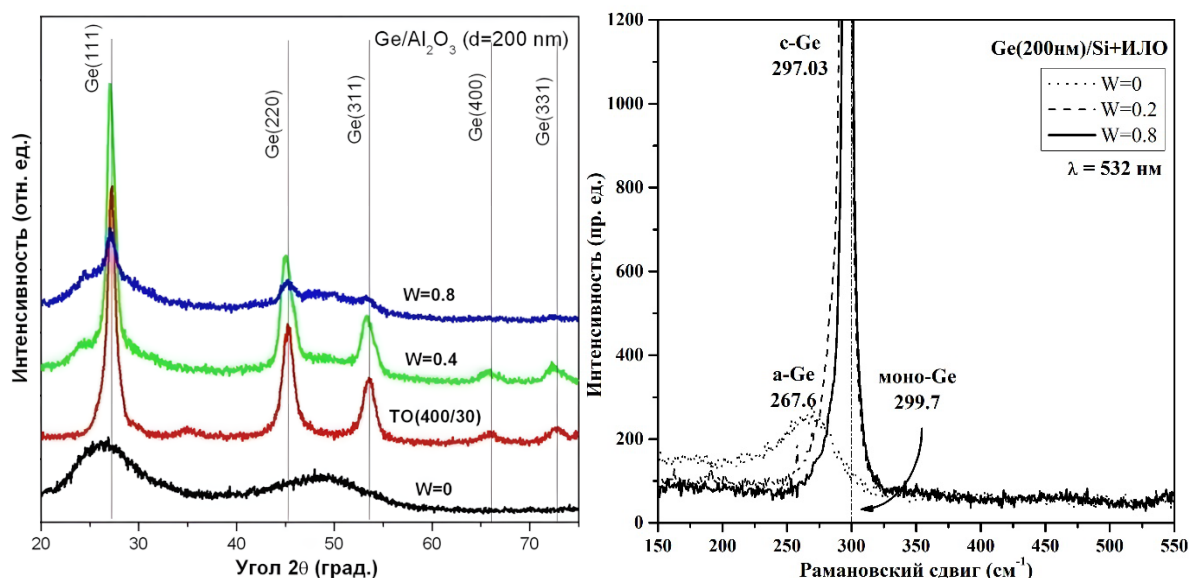


Рисунок 3.16 – (а) Дифрактограммы в скользящих лучах ($\phi = 1^\circ$) слоя Ge на сапфире после осаждения ($W = 0$), после термического и лазерного отжига. Вертикальные линии – табличные значения пиков Ge; (б) спектры КРС слоя Ge на Si после осаждения ($W = 0$) и после ИЛО при различных значениях W (Дж/см²).

– a-Ge) имеет аморфную структуру, что видно по широкой линии с максимумом частоты колебаний связей Ge-Ge при 268 см^{-1} . После ИЛО с минимальной энергией отжига ($W = 0.2 \text{ Дж/см}^2$) происходит кристаллизация пленки, что выражается в сдвиге линии к частоте 296 см^{-1} близкой к частоте объемного кристалла Ge ($\omega_0 = 300 \text{ см}^{-1}$), сужении линии и резком росте ее интенсивности. С ростом W происходит дальнейшее сужение линии и сдвиг к частоте 297 см^{-1} , что связано с ростом толщины расплава и уменьшением доли аморфной фракции. Необходимо отметить, что в спектрах отсутствуют фоновые пики, связанные с колебаниями связей Si-Ge (400 см^{-1}) и Si-Si (520 см^{-1}), что связано с малой глубиной проникновения зеленого света в образец ($l \sim 25 \text{ нм}$).

Красный сдвиг частоты пика Ge-Ge относительно частоты ω_0 свидетельствует о наличии растягивающей деформации в пленках Ge. Величину деформации (ε) можно оценить с использованием упрощенного соотношения из работы [106]: $\Delta\omega = b\varepsilon$, где $\Delta\omega$ – сдвиг линии относительно частоты ω_0 , параметр $b = -(415 \pm 40) \text{ см}^{-1}$. В Таблице 3.2 представлены данные по частоте $\omega(\text{Ge-Ge})$, сдвигу $\Delta\omega$ и величине деформации ε для образцов с толщинами слоя a-Ge = 200 и 400 нм, в которых наблюдалось полное плавление слоя (отсутствие аморфной фазы). Стоит отметить, что максимальное значение $\varepsilon = 0.96\%$ достигается в пленке Ge на кварцевой подложке (№ 5, $W = 0.4 \text{ Дж/см}^2$), где различие теплофизических параметров между Ge и SiO₂ наиболее значительно. Для образцов Ge/Si и Ge/Al₂O₃ величина ε равна 0.71%.

Исследования ИК ФЛ таких нелегированных слоёв при 300 К не выявили ощутимого сигнала, что, вероятно, связано с повышенной безызлучательной рекомбинацией носителей на границах зерен поликристаллической пленки Ge.

Таблица 3.2 Экспериментальные данные метода КРС и расчет деформации

Образец	$\omega(\text{Ge-Ge}), \text{ см}^{-1}$	Пик сдвига $\Delta\omega, \text{ см}^{-1}$	Величина деформации $\varepsilon, \%$
N1 Ge (200 нм)/Al ₂ O ₃ W = 0.8	297.05	2.95	0.71
№ 3 Ge(200 нм)/Si W = 0.8	297.03	2.97	0.71
№ 5 Ge(400 нм)/SiO ₂ W = 0.4	296.02	3.98	0.96

Выводы

Проведено моделирование с применением одномерной математической модели импульсных воздействий мощными лазерными и ионными пучками на структуры аморфного германия толщиной 100-400 нм на c-Ge, Si, Al₂O₃ и a-SiO₂. Установлены зависимости

достигаемой температуры на поверхности слоев и глубины расплава от величины плотности энергии импульсов ($W=0.2-1.4$ Дж/см²). Показано, что при отжиге мощными ионными пучками достигаются более высокие значения температуры и глубины расплава, чем при лазерной обработке.

Установлено, что при импульсных обработках аморфных слоёв германия, осажденных на подложки кремния магнетронным распылением, происходит их трансформация в поликристаллическую структуру. При малых толщинах слоев германия (около 100 нм и ниже) отжиг мощным ионным пучком приводит к образованию монокристаллического слоя SiGe, содержащего протяженные дефекты (дислокации и дислокационные петли). Стационарный термический отжиг такой структуры приводит к возникновению фотолюминесценции при 77 К с максимумом при 1.54 мкм, обусловленной дислокациями.

С помощью методики регистрации отражательной способности $R(t)$ осажденных слоёв германия на различных подложках (кремний, сапфир, кварц) во время их лазерного отжига изучены быстротекающие фазовые переходы аморфное состояние–расплав–кристалл в зависимости от толщины аморфного слоя и теплопроводности подложек. Установлены характерные времена жизни расплава в таких образцах, которые согласуются с расчётными данными.

С использованием методов рентгеновской дифракции и комбинационного рассеяния света определен уровень деформации растяжения в термически- и лазерно-отожженных слоях германия на различных подложках, составивший 0.7-0.96%, что значительно выше литературных значений, достигаемых при эпитаксиальном росте методами МЛЭ и газовой эпитаксией (0.25%).

4. ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ, ОПТИЧЕСКИХ И ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СИЛЬНОЛЕГИРОВАННЫХ СЛОЁВ ГЕРМАНИЯ, ПОЛУЧЕННЫХ ВАКУУМНЫМ ОСАЖДЕНИЕМ И ИМПУЛЬСНЫМИ ВОЗДЕЙСТВИЯМИ

В данной главе приведены данные исследований плёнок германия, легированных сверх равновесного предела растворимости, полученных вакуумным осаждением с последующим облучением плёнок наносекундными мощными ионными пучками (ионы углерода и ионы водорода).

4.1. Исследование глубинного распределения примеси и структуры сильнолегированных слоёв Ge:Sb, полученных методами ионно-лучевого распыления и импульсных воздействий

Поскольку ранее было установлено, что импульсный отжиг структуры a-Ge/Si приводит к образованию поликристаллических слоёв Ge, что препятствует получению ИК ФЛ, было принято решение о формировании слоёв Ge, легированных примесью Sb, на идентичной подложке Ge. Выбор примеси Sb обусловлен её бóльшим ионным радиусом (~ 0.138 нм) чем у атома Ge (~ 0.122 нм), что будет создавать растяжение решетки Ge.

Плёнки Ge с примесью Sb формировались на подложке двусторонне-полированного германия (марки ГДГ-40), толщиной 0.35 мм, с кристаллографической ориентацией (111), проводимость p-типа. При напылении использовалась составная мишень, состоящая из пластины германия и прикрепленных на ней таблеток сурьмы. Напыление проводилось в течении 5-10 мин распылением мишени Sb|Ge потоком ионов Xe^+ из источника Кауфмана, с энергией $E = 1.3$ кэВ при плотности ионного тока $j = 150$ мкА/см². Полученные в результате напыления плёнки Ge:Sb толщиной $d = 150-300$ нм (скорость осаждения ~ 30 нм/мин) имели аморфную структуру. Для восстановления кристаллической структуры поверхности образцов был проведен ИИО на импульсном ускорителе ионов ТЕМП-2М. Восстановление кристаллической структуры слоя должно привести к электрической активации сурьмы, при её встраивании в решетку Ge. Параметры мощного ионного пучка были следующими: состав пучка: $\text{C}^+ \approx 80\%$, $\text{H}^+ \approx 20\%$, вакуум до начала ИИО $p \approx 10^{-5}$ Торр, энергия ионов $E \approx 300$ кэВ, длительность импульса $\tau \approx 100$ нс, плотность энергии $W \approx 0.8$ Дж/см². Для изучения

воздействия мощного ионного пучка на образец проводилось исследование распределения сурьмы по глубине методом ВИМС на приборе TOF.SIMS5 (ION-TOF) путём послойного ионного травления. Травление поверхности и её анализ проводились синхронным чередованием импульсных пучков ионов Cs^+ (1 кэВ, 70 нА) и Bi^+ (25 кэВ, 1 нА), соответственно. Перевод экспериментально полученных значений импульсов тока в шкалу концентрации примесных атомов осуществлялся на основе эталонного образца, полученного низкодозной имплантацией ионов Sb^+ в Ge [A7]. Профилометром измерялась глубина кратера травления для получения шкалы глубин. Измерения методом ВИМС показали, что концентрация Sb в осажденном слое Ge:Sb толщиной 300 нм характеризуется модуляцией состава по глубине (период ~ 25 нм) относительно усредненной концентрации $\text{Sb} = 1.5 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$ (Рисунок 4.1, сплошная кривая). Такая модуляция обусловлена вращением подложки и неравномерным распределением таблеток Sb на распыляемой поверхности

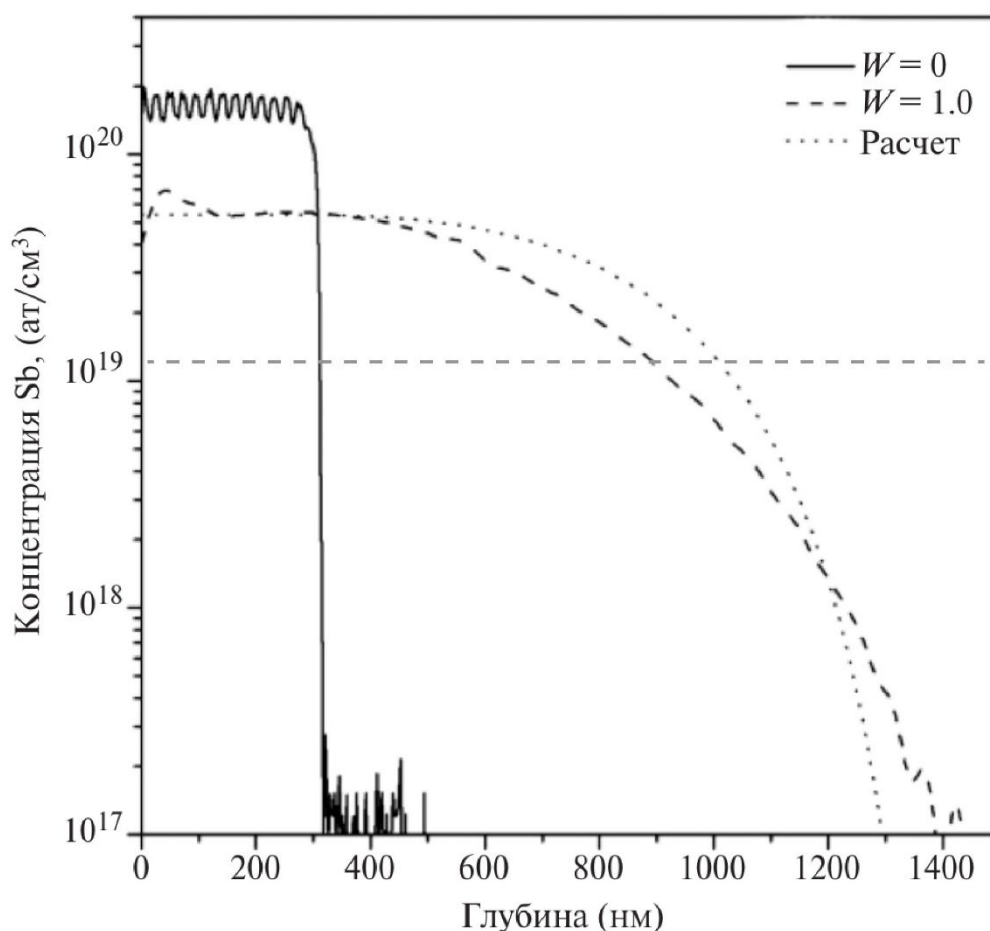


Рисунок 4.1 – Глубинные профили распределения атомов Sb в Ge, полученные методом ВИМС после ионного распыления (кривая $W = 0$), после ИИО (кривая $W = 1.0 \text{ Дж/см}^2$) и результаты моделирования. Горизонтальная пунктирная линия – предел равновесной растворимости Sb в Ge равный $1.1 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$.

мишени Ge. ИИО плёнки Ge:Sb привёл к диффузии примесных атомов Sb вглубь кристалла Ge на значительную глубину до 1.4 мкм при концентрации 10^{17} см^{-3} (Рисунок 4.1, пунктирная кривая). У поверхности концентрация Sb падала до $5 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Такая глубокая диффузия обусловлена большой глубиной расплава и значительным временем жизни расплава (расчет на Рисунке 3.2). При этом вплоть до глубины $\sim 800 \text{ нм}$ превышен предел равновесной растворимости Sb в Ge равный $1.1 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Моделирование такого профиля показало, что согласие с экспериментом наблюдается при величине коэффициента диффузии $D = 2 \times 10^{-3} \text{ см}^2/\text{с}$ (Рисунок 4.1, точечная кривая). Такая большая величина вероятно связана с большой температурой на поверхности ($\sim 2400 \text{ }^\circ\text{C}$). Нами проводились эксперименты и с более высокими концентрациями Sb в Ge (до $7 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$). После ИИО с $W = 0.8 \text{ Дж/см}^2$ концентрация Sb у поверхности падала почти в двое (до $3.5 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$) в хвосте диффузии до 800 нм на уровне концентрации 10^{19} см^{-3} .

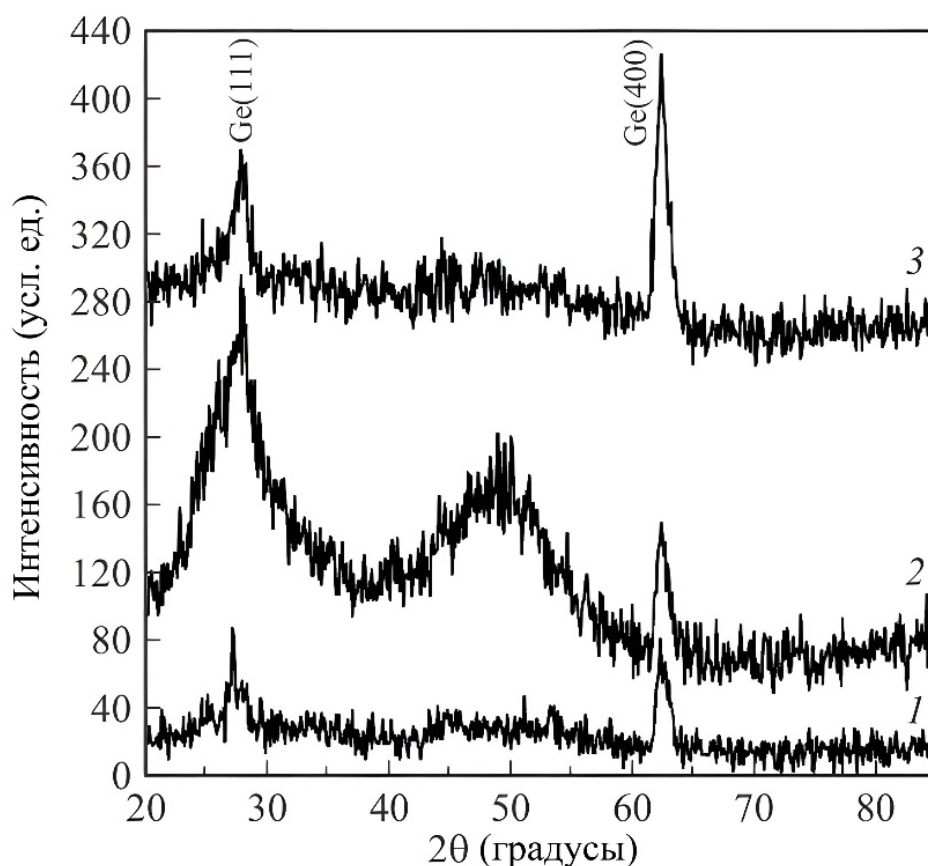


Рисунок 4.2 – Диффрактограммы в скользящих лучах (угол падения пучка $\varphi = 2^\circ$) исходного монокристалла p-Ge(111) (спектр №1), напылённой плёнки Ge:Sb (спектр 2) и плёнки Ge:Sb после ИИО (спектр 3). Спектры №2 и №3 смещены по вертикали для наглядности.

Для исследования структуры слоёв Ge:Sb до и после ИИО проводились измерения методом РДСЛ. Исследования проводились на дифрактометре ДРОН-7 («Буревестник»). Угол падения рентгеновских лучей ($\text{CuK}\alpha$ излучение $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$) составлял $\varphi = 1\text{-}3^\circ$, что соответствовало глубине анализа до 1 мкм. Результаты приведены на Рисунке 4.2 для угла падения рентгеновских лучей $\varphi = 2^\circ$. Дифрактограмма (спектр №1) от исходной подложки p-Ge (111), характеризуется двумя слабыми пиками от плоскостей Ge (111) и Ge (400).

На спектре напыленного слоя Ge:Sb (№2) видно два широких пика ($2\theta \approx 28^\circ$ и $\approx 49^\circ$) и один узкий пик, соответствующий плоскости Ge(400), наблюдающийся от подложки. Пик при $2\theta \approx 28^\circ$ близок по положению к пику Ge(111). Второй широкий пик при $2\theta \approx 49^\circ$ является суммой вкладов пиков Ge(220), Ge(311). Уширение пиков связано с отсутствием дальнего порядка в полученной структуре, соответственно, сформированный слой имеет аморфную структуру.

Спектр №3 был получен от образца после обработки слоя Ge:Sb мощным ионным импульсом с $W = 0.8 \text{ Дж/см}^2$. В спектре присутствуют два пика: $2\theta \approx 28^\circ$ и $2\theta \approx 63^\circ$, которые совпадают по положению с пиками от подложки Ge(111) на спектре №1. В спектре №3 отсутствуют уширенные пики, характерные для аморфного состояния и нет пиков от поликристаллического состояния. Это указывает, что в результате ИИО образовался монокристаллический слой Ge:Sb. Данные электронной дифракции на отражении, полученные методом СЭМ, подтверждают монокристаллическую структуру образца. [A8].

4.2. Исследование оптических и фотоэлектрических свойств сильнолегированных слоёв Ge:Sb, полученных методами ионно-лучевого распыления и импульсных воздействий

Для определения степени кристаллизации и деформации в слое Ge:Sb с наибольшим содержанием примеси Sb ($\sim 7 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$) использовался метод КРС на спектрометре NTEGRA SPECTRA (NT-MDT) с использованием излучения Ar лазера (488 нм, 0.5 мВт). На Рисунке 4.3 представлены КР-спектры исходной подложки p-Ge и слоя Ge:Sb после воздействия ИИО. [A7]

Пунктирная линия на Рисунке 4.3 соответствует спектру подложки p-Ge. Наблюдается интенсивный симметричный пик 301.06 cm^{-1} с полушириной 3.5 cm^{-1} . Спектр импульсно отожденного слоя Ge:Sb состоит из несимметричного пика при 297.74 cm^{-1} с полушириной 6.2 cm^{-1} . Асимметрию пика и его повышенную полуширину можно объяснить остаточными дефектами в слое Ge:Sb (вакансии, междоузлия, кластеры Sb и др.) после ИИО. Разность между положениями пиков $\Delta\omega = 3.32 \text{ cm}^{-1}$ характеризует растянуто-напряженное состояние слоя Ge:Sb с высокой концентрацией примеси. В работе [106] была предложена эмпирическая формула $\Delta\omega = b\varepsilon$, где $b = -(415 \pm 40) \text{ cm}^{-1}$ по которой можно оценить средний уровень деформации растяжения в слое, который составил $\varepsilon = -0.8\%$. Это достаточно большое значение деформации 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 (до 2400°C , согласно результатам

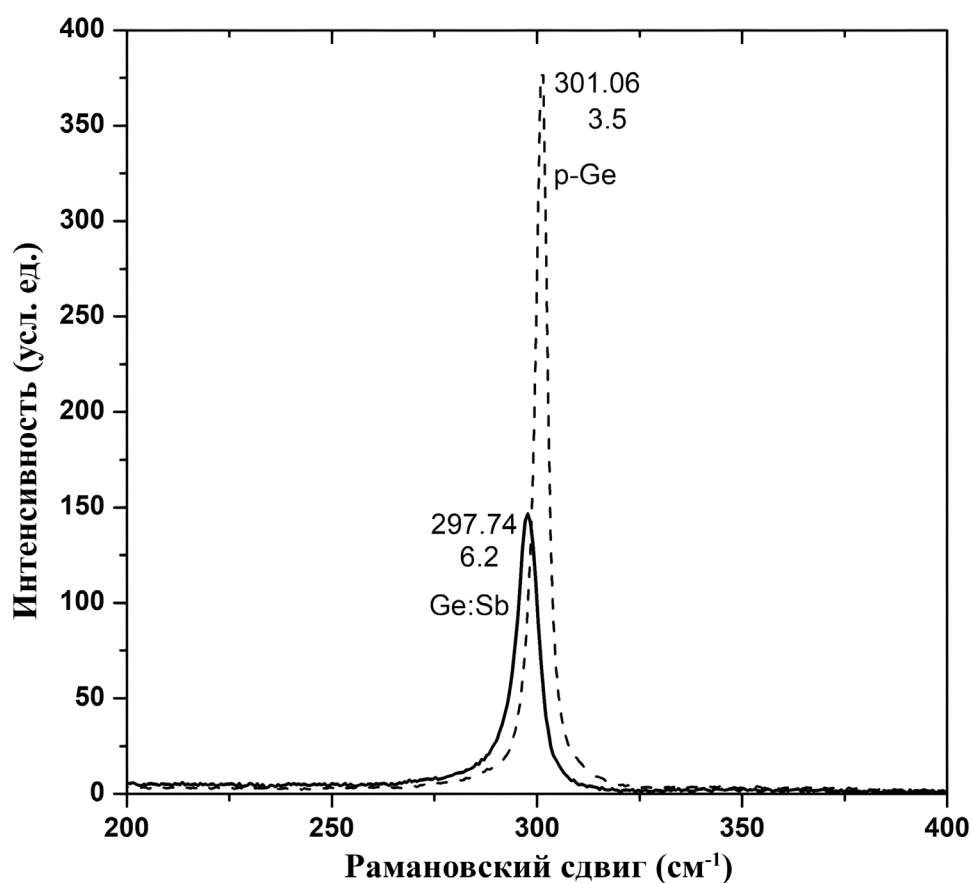


Рисунок 4.3 – Спектры комбинационного рассеяния света, полученные от исходной подложки p-Ge (111) (пунктирная линия) и от слоя Ge:Sb после воздействия ИИО ($W = 0.8 \text{ Дж/см}^2$) (сплошная линия). Цифры указывают на положение пиков и их полуширину.

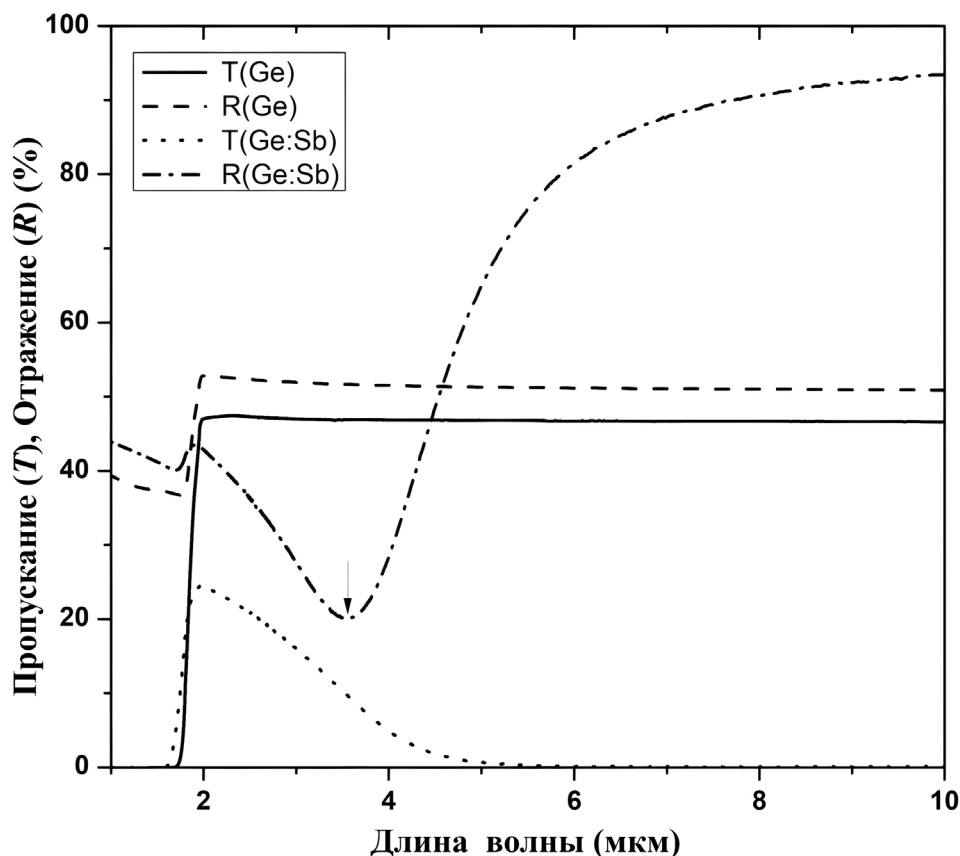


Рисунок 4.4 – ИК-спектры пропускания T и отражения R исходного кристалла p-Ge и образца Ge:Sb/p-Ge после ИИО ($W = 0.8$ Дж/см²).

моделирования) слоем толщиной 1-2 мкм и относительно холодной (комнатной температуры) подложкой толщиной 350 мкм.

Оптические свойства полученных образцов Ge:Sb/Ge исследовались на пропускание (T) и отражение (R) в области длин волн 1-10 мкм ($1000-10000$ см⁻¹) с помощью ИК-Фурье спектрометра Bruker Vertex 80v. На Рисунке 4.4 показаны спектры пропускания $T(\lambda)$ и отражения $R(\lambda)$ в ИК-области ($\lambda = 1-10$ мкм) исходного монокристалла p-Ge (111) и образца Ge:Sb/p-Ge после отжига мощным ионным импульсом. Для монокристалла германия характерно резкое возрастание пропускания от нуля до $\sim 45\%$ в области длин волн 1.5–2 мкм, обусловленное фундаментальным краем поглощения ($E_g = 0.67$ эВ). В диапазоне 2–10 мкм величина пропускания в p-Ge неизменна, сохраняясь на уровне 46–47%.

Величина отражения в спектре p-Ge сохраняется на уровне $\sim 50\%$ в диапазоне длин волн 2-10 мкм. Структура Ge:Sb/p-Ge, подвергшаяся модификации, имеет меньшую крутизну края поглощения и значительно меньший уровень пропускания ($T = 25\%$ при 2 мкм). Пропускание спадает до нуля при $\lambda > 5$ мкм. Это вызвано сильным увеличением поглощения в образце за счёт сверхвысокой концентрации внедрённой сурьмы ($> 4 \times 10^{20}$ см⁻³). Спектр отражения

образца имеет минимумом на длине волны 3.5 мкм и последующий резкий рост отражения, вплоть до 93% при $\lambda = 10$ мкм. Такой вид изменения отражательной способности характерен для сильно легированных полупроводников, где концентрация носителей свыше 10^{19} см^{-3} , и это связано с проявлением плазменного резонанса [107].

Из спектра отражения по положению плазменного минимума (ω_p), получаемого бесконтактным способом, можно оценить интегральную концентрацию носителей заряда N_e (электронов) в слое Ge:Sb по следующей формуле:

$$\omega_p = \sqrt{\frac{4\pi N_e e^2}{m^* \varepsilon}}, \quad (13)$$

где N_e – концентрация носителей заряда (электронов), e – заряд электрона, m^* – эффективная масса электрона, ε – диэлектрическая проницаемость германия. Из формулы 13, можно получить искомое значение концентрации носителей:

$$N_e = \omega_p^2 \frac{10^{18}}{A^2}, \quad (14)$$

где параметр $A = 2.85 \times 10^{-2}$ эВ. Для величины $\omega_p = 0.35$ эВ ($\lambda = 3.5$ мкм), концентрация электронов составляет $N_e = 1.5 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$.

Поскольку наибольшая концентрация атомов Sb находится вблизи поверхности ($4.4 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$) согласно данным ВИМС после ИИО, то получается, что лишь треть атомов Sb является электрически активной. Большая же часть атомов сурьмы (2/3), в слое, близком к поверхности, вероятно находится в междоузлиях кристаллической решётки Ge, либо в виде кластеров Sb. Для образцов с меньшим начальным содержанием Sb, как например на Рисунке 4.1, наблюдалась полная ($1.5 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$) активация примеси.

Для определения того является ли интерфейс структуры n-Ge:Sb/p-Ge p-n переходом были измерены ВАХ на вытравленных химически меза-структурах диаметров 2 мм и высотой 1 мкм. На Рисунке 4.5 показана типовая ВАХ образца в темноте. На вставке показана ВАХ в логарифмическом масштабе (измерения обратного тока приведены по модулю), для возможности сравнить величины значений прямого и обратного токов. В измерениях прямого тока видно классическое поведение характерное для p-n переходов, не линейное при низких напряжениях, что связано с быстрым уменьшением потенциального барьера при росте

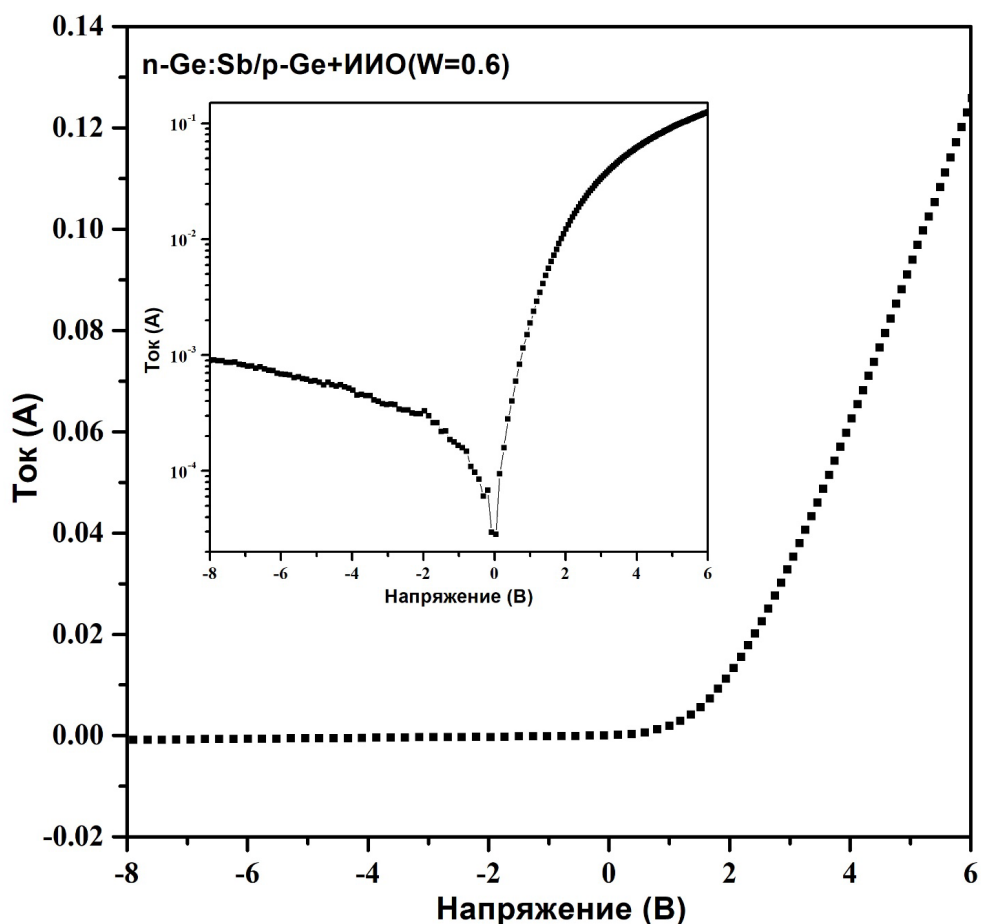


Рисунок 4.5 – Вольтамперная характеристика структуры n-Ge:Sb/p-Ge

электрического поля на интерфейсе и практически линейным при напряжении выше 3 В, отклонение от линейности связано с нагреванием структуры при прохождении электрического тока. При измерении ВАХ обратного тока видно, что его величина растёт значительно медленнее прямой ветки, что объясняется ростом величины потенциального барьера при таком направлении напряженности электрического поля.

Приведённая на рисунке ВАХ образца n-Ge:Sb/p-Ge качественно повторяет ВАХ промышленного выпрямляющего диода, что свидетельствует о том, что модификация Ge:Sb пленки на базовой p-Ge подложке методом ИИО приводит к формированию p-n перехода на границе кристаллической и рекристаллизованной частей образца.

Для исследования влияния примеси сурьмы проводилось измерение ФЛ на полученных структурах Ge:Sb/p-Ge. Представленные на Рисунке 4.6 спектры ИК ФЛ исходной подложки p-Ge и слоёв Ge:Sb измерялись при комнатной температуре, использовался монохроматор АСТОН 2300i с охлаждаемым фотоприемником ОМА-V. Фотоприёмник состоял из линейки фотодиодов на основе InGaAs с рабочим диапазоном фоточувствительности $\lambda = 0.8\text{--}2.1$ мкм.

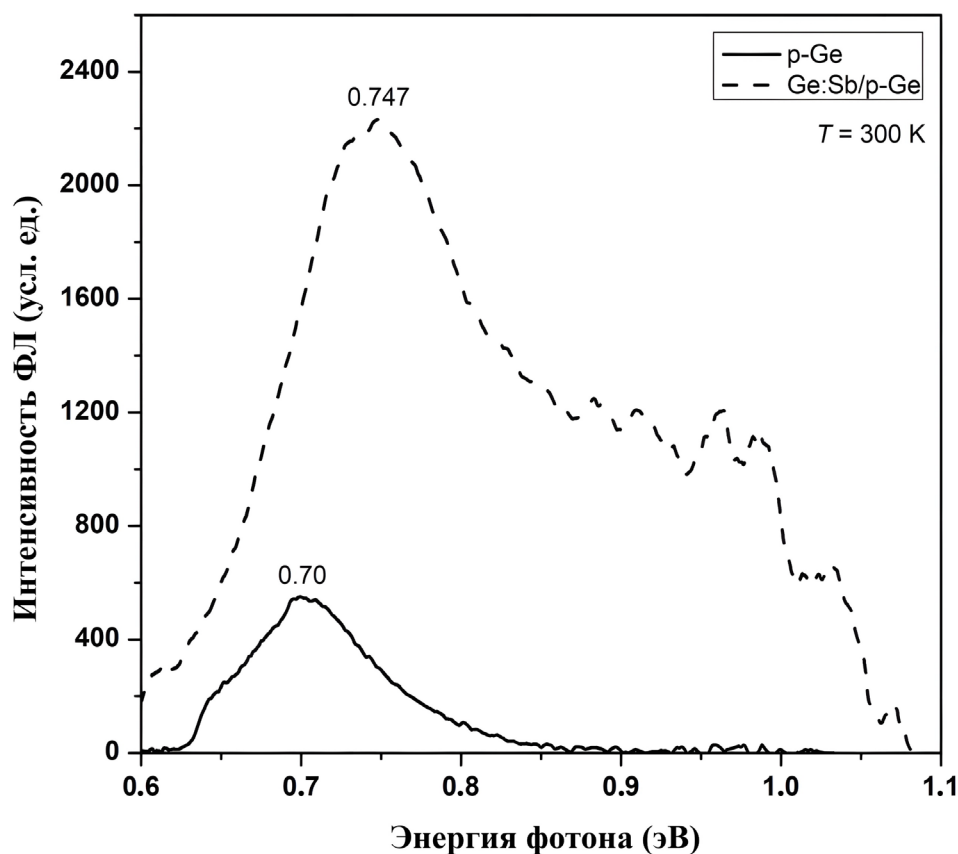


Рисунок 4.6 – Спектры ИК ФЛ, измеренные при комнатной температуре, от исходной подложки p-Ge и слоя Ge:Sb, при накачке ИК-лазером с длиной волны 808 нм и мощностью 300 мВт.

Для возбуждения ФЛ применялся непрерывный ИК-лазер с длиной волны 808 нм и мощностью 300 мВт.

Спектр ИК ФЛ образца Ge:Sb/p-Ge после ИИО показан на Рисунке 4.6 пунктирной линией. Для сравнения представлен спектр подложки p-Ge (сплошная кривая), состоящий из широкого пика с вершиной на длине волны 1.77 мкм (0.7 эВ). Положение максимума близко к значениям объёмного Ge с шириной запрещённой зоны $E_g = 0.67$ эВ и обусловлено непрямым оптическим переходом из L-долины. При этом вклад от прямого перехода из Г-долины при 0.8 эВ не различим.

Предполагается, что интенсивный максимум ФЛ (0.747 эВ) обусловлен прямым переходом из Г-долины, энергия которого уменьшилась на 53 мэВ с 0.8 эВ, характерных для объёмного Ge. Это изменение вызвано высокой деформацией растяжения вследствие сильного легирования слоя примесью Sb. При этом не прямой переход из L-долины (0.7 эВ) становится практически неразличимым на фоне прямого перехода. Наблюдаемое справа «плечо» (0.95 эВ) вероятно связано с более высокоэнергетичными переходами из X-долины [59].

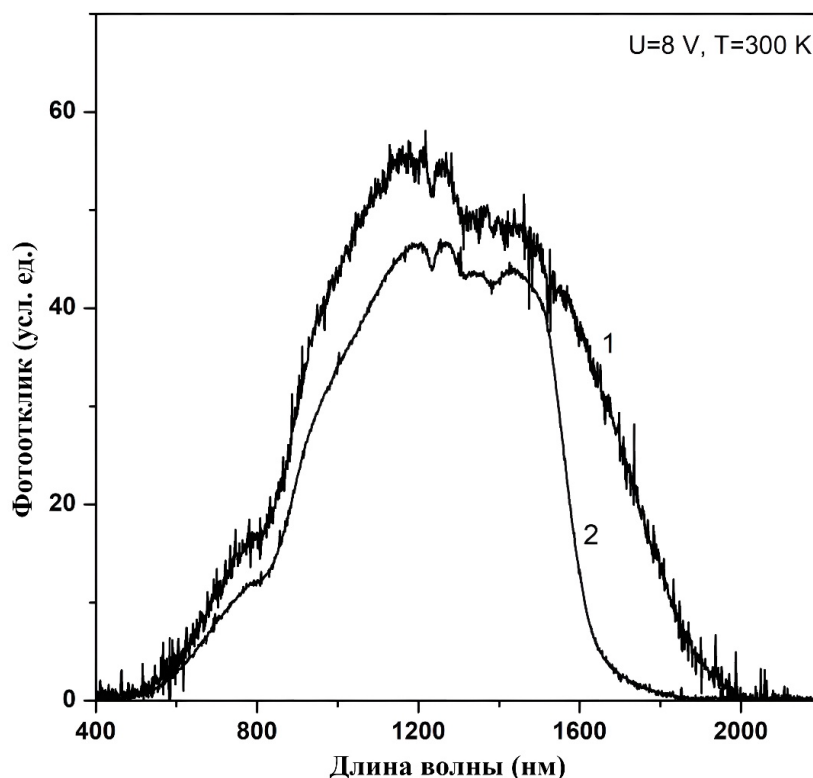


Рисунок 4.7 – Спектральная зависимость фотопроводимости в видимой и ИК-области, снятая при комнатной температуре для мезодиодной структуры n-Ge:Sb/p-Ge (кривая 1) и для промышленного Ge-фотодиода ФД-10ГБ (кривая 2) при обратном напряжении

$$U = 8 \text{ В.}$$

Наряду с ФЛ была исследована фотопроводимость структуры n-Ge:Sb/p-Ge в виде мезодиода. Измерения проводились на установке, описанной в разделе 2.3. На Рисунке 4.7 показана спектральная зависимость фотопроводимости образца n-Ge:Sb/p-Ge (кривая 1) и промышленного Ge-фотодиода марки ФД-10ГБ (кривая 2), который использовался для сравнения, при подаче обратного напряжения $U = 8 \text{ В}$ на обе структуры.

Из рисунка видно, что спектр образца имеет большую площадь под кривой, фоточувствительность имеет менее крутой спад в длинноволновой области и расширенный до 2 мкм диапазон, что можно объяснить сужением запрещенной зоны Ge за счет сильного легирования слоя Ge:Sb и его растяжения. Зашумленность спектра структуры n-Ge:Sb/p-Ge обусловлена не идеальностью прижимных электрических контактов к слою Ge:Sb.

Выводы

В данной главе приведены результаты осаждения плёнок Ge:Sb на монокристаллическую подложку p-Ge методом ионно-лучевого распыления составной

мишени сильноточным пучком ионов ксенона. Толщина полученных плёнок составляла 150-300 нм, с концентрацией сурьмы до $7 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$. Для кристаллизации аморфной плёнки и электрической активации примеси Sb, была использована обработка мощными импульсными пучками ионов C^+ и H^+ на ускорителе ТЕМП-2М. Методом ВИМС было исследовано глубинное распределение примеси Sb в Ge, до и после импульсного отжига. Было показано, что обработка мощным ионным пучком приводит к глубокой диффузии примеси (до 1.5 мкм). В результате ионного отжига аморфные слои Ge:Sb становятся монокристаллическими с деформацией растяжения до 0.8%. Они становятся непрозрачными для ИК излучения с $\lambda > 5 \text{ мкм}$. Из спектра отражения оценена концентрация носителей, которая составила $N_e = 1.5 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$. В зависимости от введённой концентрации Sb, степень электрической активации может составлять от 30 до 100%. Ионный отжиг приводит к усилению ПФЛ с максимумом на 1.6 мкм при 300 К и к получению расширенного до 2 мкм фотоотклика.

5. ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ И ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СИЛЬНОЛЕГИРОВАННЫХ СЛОЁВ ГЕРМАНИЯ, ИМПЛАНТИРОВАННЫХ СУРЬМОЙ И ПОДВЕРГНУТЫХ ИМПУЛЬСНОМУ ИОННОМУ ОТЖИГУ

В данной главе исследованы структурные и оптические свойства тонких слоёв германия, имплантированных ионами сурьмы и подвергнутых импульсному отжигу (ИИО) мощными ионными пучками.

Ионная имплантация Ge ионами различных элементов с массой больше 40 а.е.м. и дозами свыше 10^{15} ион/см² исследуется с начала 80-х годов [89]. В результате ионной имплантации монокристаллической пластины Ge её поверхность приобретала черный цвет. Более поздние исследования объяснили этот эффект тем, что поверхность становится пористой с поперечным размером пор в десятки нанометров, и на таких порах падающий свет претерпевает повышенное рассеяние и поглощение. Следует отметить, что ТО с температурами вплоть до 600 °С не меняет структуру поверхности. В работах [108-110] было показано, что исчезновение пористого слоя происходит лишь при ИЛО с плотностью энергии импульса 0.4 Дж/см² и больше, когда плавится не только имплантированный слой, но и расположенный ниже слой монокристаллической подложки Ge [89,108]. Альтернативным способом рекристаллизации пористой поверхности является ИИО с плотностью энергии импульсов сравнимой с ИЛО. Однако при ИИО действует иной механизм энергосвободы.

5.1. Исследование глубинного распределения примеси и структуры сильнолегированных слоёв Ge:Sb, полученных ионно-лучевыми методами

Двусторонне-полированные монокристаллические пластины p-Ge(100) толщиной 1 мм были подвергнуты имплантации двухзарядными ионами Sb⁺⁺ на ионном ускорителе ИЛУ-3, при следующих условиях имплантации: энергия иона $E = 80$ кэВ, доза $\Phi = 1 \times 10^{16}$ ион/см², плотность ионного тока $j = 1-2$ мкА/см². В результате имплантации облученная сторона приобрела матовый черный цвет, причиной чего является образование пористого или ультрадисперсного Ge, что хорошо видно на изображении полученным на СЭМ (Рисунок 5.1). Видно, что поверхность образца становится пористой с поперечным размером пор (тёмные участки) 15-25 нм.

Следующим шагом в приготовлении образца было проведение ИИО на импульсном ионном ускорителе ТЕМП-2М. Как показали проведенные расчеты теплового воздействия

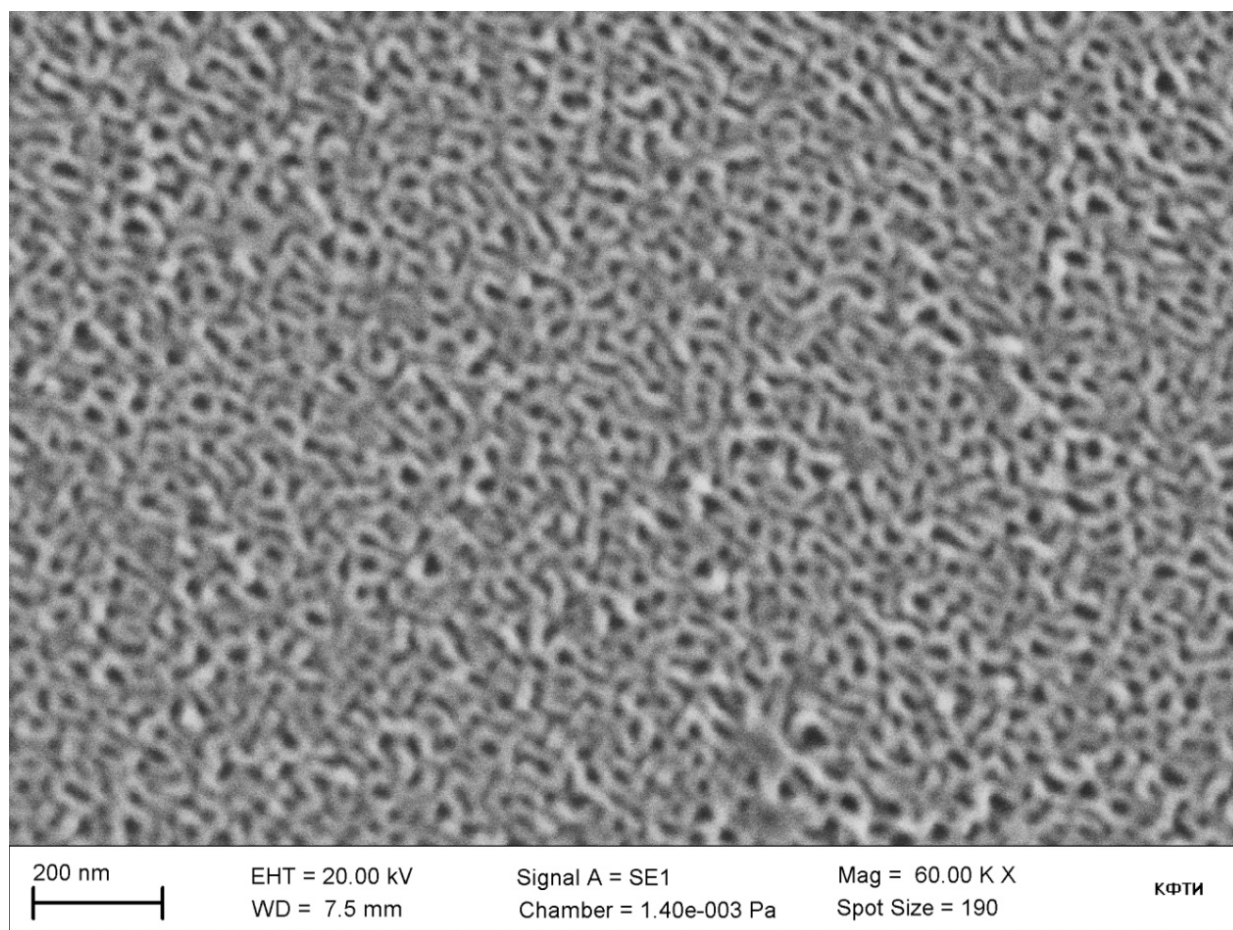


Рисунок 5.1 – СЭМ изображение поверхности монокристалла p-Ge, имплантированного ионами Sb^{++} ($E=80$ кэВ, $\Phi = 1 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$).

импульсного ионного пучка на Ge (Рисунок 3.2), плавление кристаллической подложки Ge ($T = 940^\circ\text{C}$) начинается при плотности энергии $W \geq 0.4 \text{ Дж/см}^2$, поэтому для ИИО был выбран режим однократного воздействия с $W = 0.5 \text{ Дж/см}^2$. Пучок ионов состоял на $\sim 80\%$ из ионов C^+ и на $\sim 20\%$ из ионов H^+ . Энергия ионов в пучке составляла $E = 300$ кэВ, длительность импульса $\tau \sim 100$ нс, доза внедряемых ионов за импульс $\sim 10^{13} \text{ ион/см}^2$, что существенно меньше внесенной имплантацией примеси и это не влияет на химический состав образца. Исследования методом СЭМ образцов после ИИО показало отсутствие наблюдаемых ранее пор, также поверхность образца восстановила исходный цвет кристаллического Ge.

Было проведено исследование распределения имплантированной сурьмы в германии до и после ИИО методом ВИМС. Экспериментальные профили распределения атомов Sb в Ge, до и после ИИО, сравнивались с расчетными профилями, полученными как по известной формуле для Гауссового распределения внедренных ионов при имплантации до ИИО [111],

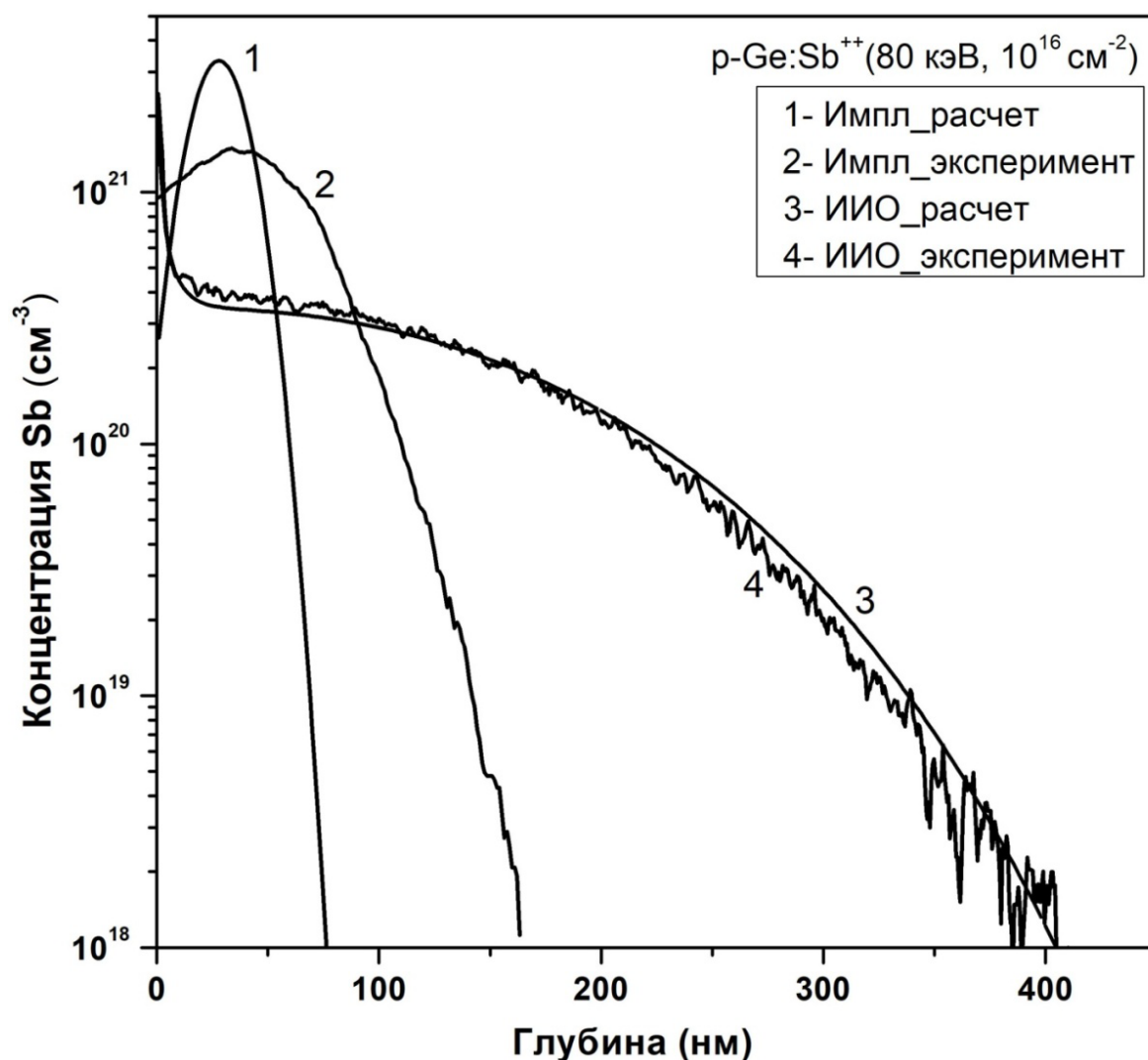


Рисунок 5.2 – ВИМС-профили распределения атомов Sb в Ge после ионной имплантации ($E = 80$ кэВ, $\Phi = 1 \times 10^{16}$ см⁻²) (кривая 2) и последующего ИИО ($E = 300$ кэВ, $W = 0.5$ Дж/см²) (кривая 4). Также приведены соответствующие расчетные профили (кривые 1 и 3).

так и моделированием по методике, описанной в разделе 2.4 после ИИО. Результаты измерений и расчетов показаны на Рисунке 5.2. Видно, что до ИИО расчетная кривая (1) и реальный профиль распределения Sb (2) сильно различаются. Разница в указанных профилях может быть объяснена эффектом больших доз, что вызывает повышенное распыление облучаемой матрицы и возрастание количества внедренной примеси у поверхности. Также, происходит диффузия примеси Sb вглубь образца Ge за счет того, что в процессе имплантации происходит ощутимый нагрев пучком ионов Sb.

Кривая 3 на Рисунке 5.2 показывает результат моделирования распределения имплантированных ионов Sb вглубь образца после ИИО, а кривая 4 – реальное распределение Sb, определенное методом ВИМС. Экспериментальная кривая показывает, что ИИО сопровождается эффектом сегрегации, в виде пика Sb у поверхности, также происходит интенсивная диффузия атомов Sb внутрь Ge на стадии расплава (до 0.4 мкм на уровне 10^{18} см^{-3}). Таким образом, по глубине, диффузии атомов Sb в образце определялась глубина расплавленной области ($\sim 0.4\text{-}0.5$ мкм). Это согласуется с тепловыми расчетами (Рисунок 3.2). Общее количество (доза) имплантированных атомов Sb после ИИО уменьшилось на 30% до значения $7 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$, предположительно, за счет испарения примеси с поверхности. Процесс моделирования экспериментально полученного распределения сурьмы позволил определить коэффициенты диффузии Sb в расплаве Ge $D_{\text{Sb}} = 4 \times 10^{-4} \text{ см}^2/\text{с}$ и коэффициент сегрегации (отношение равновесной растворимости примеси в жидкой и твёрдой фазах) $k_{\text{Sb}} = 0.5$. Полученное значение D_{Sb} , согласуется с литературными данными ($1 \times 10^{-4} - 3 \times 10^{-4} \text{ см}^2/\text{с}$) для

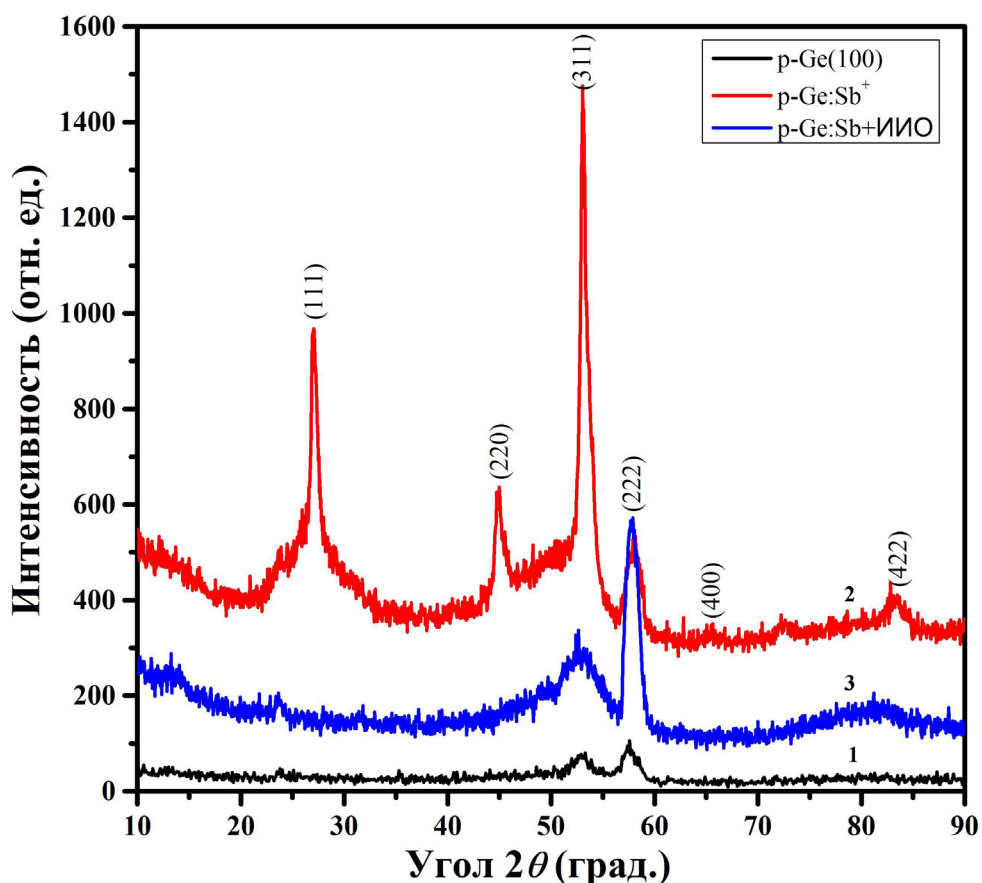


Рисунок 5.3 – Дифрактограммы РД в скользящих лучах (угол падения $\varphi = 2^\circ$) исходного монокристалла Ge(100) (1), после имплантации ионами Sb^{++} ($E = 80 \text{ кэВ}$, $\Phi = 1 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$) (2) и, после, последующего ИИО ($E = 300 \text{ кэВ}$, $W = 0.5 \text{ Дж/см}^2$)(3).

примеси Sb в Ge при ИЛО [112,113], как и величина k_{sb} , которая значительно превысила равновесный коэффициент сегрегации, составляющий 0.003 [113], что указывает на высокую скорость движения фронта расплав/кристалл к поверхности [114].

Исследование структуры имплантированных и отожженных слоёв Ge:Sb проводилось методом РДСЛ. Дифрактометр ДРОН-7 (Буревестник) регистрировал спектры РДСЛ (угол падения $\varphi = 1-3^\circ$) рентгеновского излучения ($\text{CuK}\alpha$), глубина зондирования ~ 1 мкм. Дифрактограмма (Рисунок 5.3) исходного монокристалла Ge(100) (кривая 1) показывает слабые пики Ge(311) и Ge(222). После имплантации (кривая 2) видно, что имплантированный слой обладает комбинированной аморфно-поликристаллической структурой. Об этом свидетельствуют узкие пики от различных ориентаций кристаллитов Ge, смещенные влево на 0.2° - 0.4° относительно табличных значений, на фоне аморфного «гало». Образование поликристаллической фазы Ge в слое, имплантированном сурьмой, с дозой значительно превышающей дозу аморфизации для Sb в Ge ($\sim 10^{14} \text{ см}^{-2}$), предположительно связано с

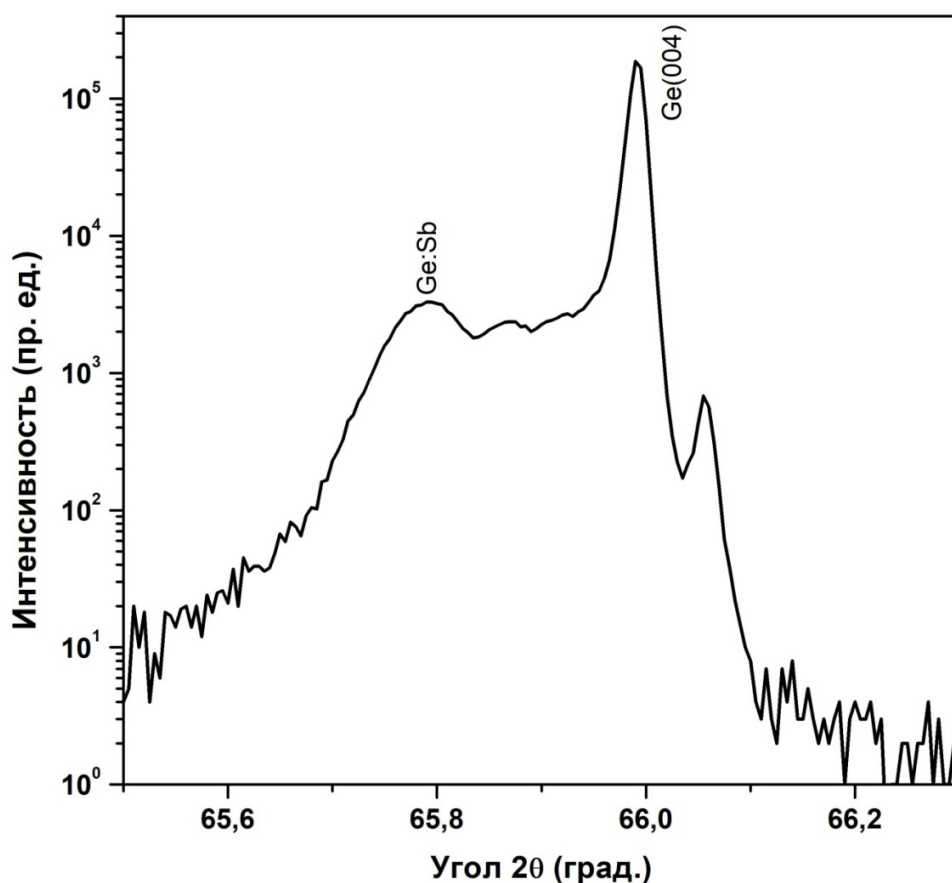


Рисунок 5.4 – Спектр РД высокого разрешения (шаг 0.005°), снятый в геометрии θ - 2θ в области пика Ge(004), для образца после имплантации ионами Sb^{++} ($E = 80$ кэВ, $\Phi = 1 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$) и последующего ИИО ($E = 300$ кэВ, $W = 0.5 \text{ Дж/см}^2$).

нагревом образца пучком ионов Sb. Оценка наибольшей температуры нагрева на поверхности образца, определяющейся из мощности ионного пучка Sb^{++} (~ 0.16 Вт) и потерь тепла на тепловое излучение, даёт значение близкое к 200°C . Этого может быть достаточно для зарождения поликристаллической фазы. Из Рисунка 5.3 также видно, что ИИО имплантированного слоя Ge:Sb (кривая 3) привел к трансформации аморфной структуры в монокристаллическую, вследствие полного плавления аморфизованного слоя и нижележащих слоев исходной подложки, которые служат затравкой для эпитаксиальной рекристаллизации, что проявилось в исчезновении пиков поликристаллической фазы Ge (пики (311) и (222) обусловлены подложкой).

Для понимания влияния высокого содержания примеси Sb на кристаллическую решетку Ge были проведены исследования РД в геометрии θ - 2θ с высоким (шаг 0.005°) угловым разрешением в области пика Ge(004), на дифрактометре Bruker D8 Discover (Bruker AXS). Проведенные измерения показали наличие пика при $2\theta = 65.795^\circ$, связанного с растяжением решетки Ge примесью Sb (Рисунок 5.4). В работе [115] описано как можно оценить концентрацию примеси в положении замещения N_d используя зависимость относительного изменения параметра решетки легированного слоя Ge:Sb от концентрации примеси Sb в виде $(a-a_0)/a_0 = \beta N_d$, где a_0 – параметр решетки подложки Ge, a – параметр решетки слоя ($5.67 \text{ \AA}$) Ge:Sb, β – коэффициент пропорциональности, равный $7.8 \times 10^{-24} \text{ см}^{-3}$. Поскольку относительная деформация решетки в слое Ge:Sb составила $(a-a_0)/a_0 = 0.26\%$, то концентрация ионов Sb в положении замещения (электрически активной) достигает $N_d = 3.4 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$. На профиле распределения Sb по глубине структуры после ИИО (Рисунок 5.2) такая концентрация приходится на область толщиной около 100 нм от поверхности (без учета пика сегрегации).

5.2. Исследование оптических свойств слоёв Ge:Sb, полученных ионно-лучевыми методами

Спектры отражения в ИК области

Дополнительным бесконтактным методом оценки концентрации носителей тока является измерение спектра отражения в ИК области, поскольку существует корневая зависимость характеристической плазменной частоты от концентрации электронов вида $\omega_p \sim (n/m^*)^{0.5}$ [107]. Исследования ИК отражения проводились на Фурье-спектрометре IFS 125HR (Bruker) в диапазоне 0.1-1 эВ при 300 К. Спектр отражения исходной подложки Ge идентичен спектру отражения на Рисунке 4.4 и не показывает каких-либо особенностей. На Рисунке 5.5 показан спектр ИК-отражения образца после ИИО. Положение плазменной частоты соответствует глобальному минимуму спектра и при концентрациях выше 10^{19} см^{-3} такой минимум может быть отчетливо виден. На Рисунке 5.5 видно, что минимум отражения

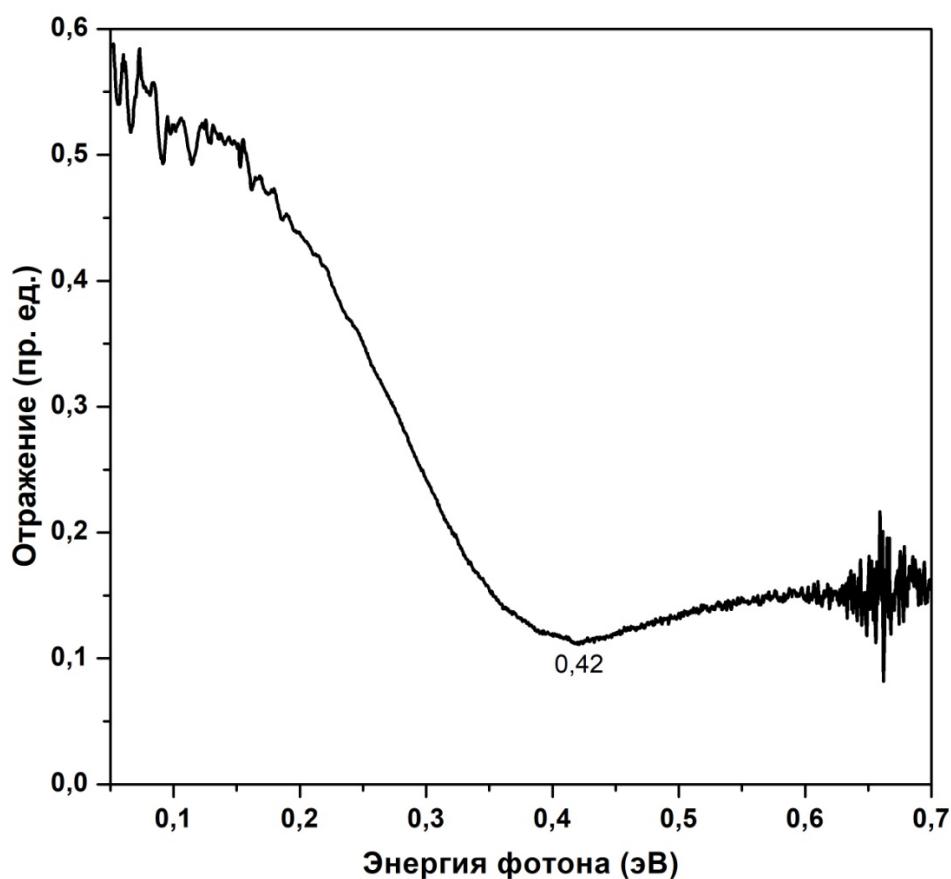


Рисунок 5.5 – Спектр ИК-отражения образца Ge после имплантации ионами Sb^{++} ($E = 80 \text{ кэВ}$, $\Phi = 1 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$) и последующего ИИО ($E = 300 \text{ кэВ}$, $W = 0.5 \text{ Дж/см}^2$). Стрелка указывает на положение глобального минимума, соответствующего плазменной частоте.

наблюдается при $\omega_p = 0.42$ эВ (2.95 мкм). С использованием данных [116] и формулы (14) из положения минимума была определена концентрация носителей заряда в образце равная $n = 2.2 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$. Полученная величина сравнима с концентрацией электрически активной Sb, определенной из данных РДСЛ.

Измерения слоевого сопротивления и эффекта Холла

Наряду с бесконтактным методом слоевая концентрация электронов проводимости определялась электрическими измерениями. Слоеое сопротивление отожжённого образца в геометрии Ван дер Пау (расположение контактов по углам образца) равно $R_s = 5.2 \text{ Ом}/\square$.

Проведённые холловские измерения в магнитном поле 0.35 Тл при токе 0.5 мА дали значение эффективной слоевой концентрации носителей $N_s = 6 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$, что близко к количеству атомов Sb ($7 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$) в образце после ИИО по данным ВИМС (Рисунок 5.2). Это означает, что значительная доля Sb в образце (85%) становилась электрически активной. Приведение слоевой концентрации электронов проводимости к объёмной затруднительно ввиду изменения концентрации примеси с глубиной.

Фотолюминесценция

Измерение фотолюминесценции позволяет судить о зонной структуре материала. Исследования ФЛ проводились при температуре 300 К при накачке ИК-лазером с длиной волны 808 нм (Рисунок 5.6). На данной длине волны излучение лазера проникает в Ge на глубину ~ 200 нм, где концентрация Sb превышает 10^{20} см^{-3} . Спектр ФЛ имплантированного образца Ge до ИИО (кривая 1) имеет Гауссовую форму с максимумом при 0.694 эВ (1.787 мкм). Положение данного максимума соответствует величине запрещенной зоны Ge, между дном L-долины и валентной зоной. Данный сигнал близок по форме и положению к спектру исходной подложки (Рисунок 4.6). Спектр ФЛ образца после ИИО (кривая 2) показывает интенсивную полосу с максимумом при 0.771 эВ (1.608 мкм), при этом полоса в области 0.694 эВ (1.787 мкм) сохраняется. Сигнал при 0.694 эВ, как и раньше связан с сигналом от исходного p-Ge, а более высокоэнергетический сигнал ФЛ – с рекомбинацией электронов из Г-долины в сильно-легированном слое Ge:Sb. Появление интенсивного сигнала ФЛ от слоя Ge:Sb после ИИО указывает на то, что данный способ отжига эффективно восстанавливает кристаллическую структуру имплантированного слоя, существенно изменяя зонную структуру по сравнению с исходным p-Ge за счет встраивания Sb. В данном случае сужение оптической щели в Г-долине составило 30 мэВ от величины щели в не легированном Ge (0.80 эВ).

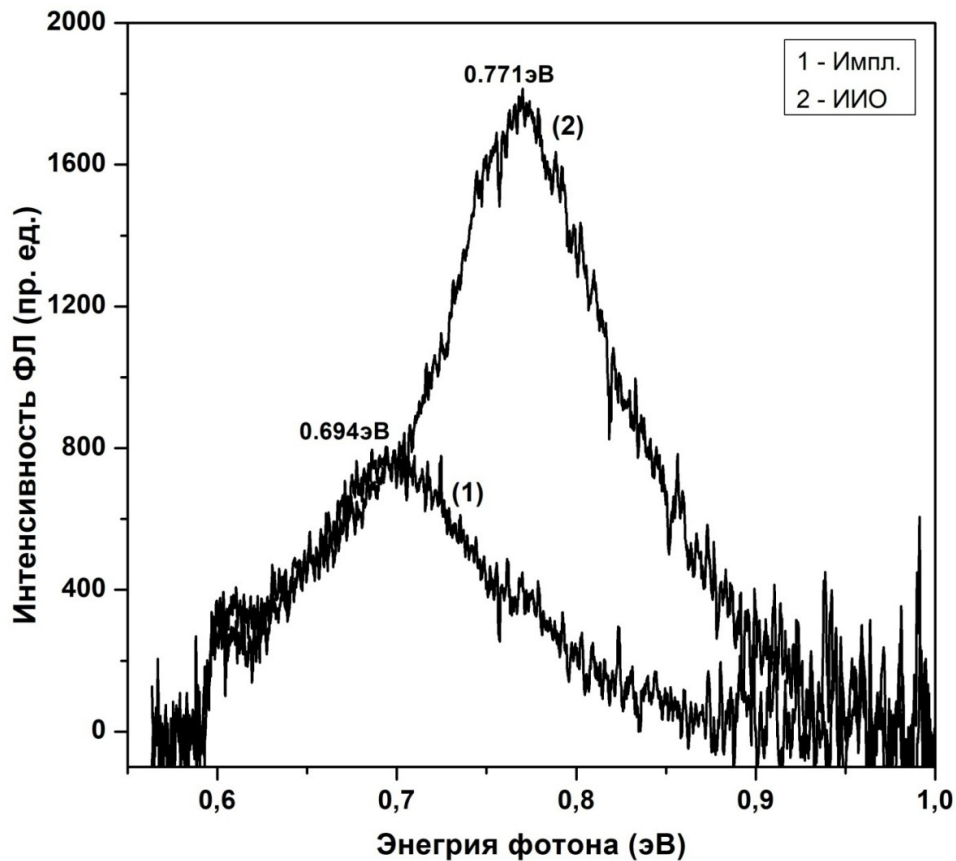


Рисунок 5.6 – Спектры ФЛ ($T = 300$ К) образца Ge после имплантации ионами Sb^{++} ($E = 80$ кэВ, $\Phi = 1 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$) (кривая 1) и последующего ИИО ($E = 300$ кэВ, $W = 0.5 \text{ Дж/см}^2$) (кривая 2). Цифры указывает на положение максимумов полос ФЛ.

Выводы

В данной главе впервые изучено воздействие мощных импульсных ионных пучков (C^+ , H^+) на слой Ge, имплантированный ионами сурьмы (Sb^{++} , $E = 80$ кэВ, $\Phi = 10^{16} \text{ см}^{-2}$). С помощью методов сканирующей электронной микроскопии, вторичной ионной масс-спектрометрии и рентгеновской дифракции в скользящих лучах исследованы морфология поверхности, глубинное распределение Sb и кристаллическая структура слоев Ge:Sb. Методами высокоразрешающей рентгеновской дифракции, ИК-отражения и измерений методом Холла определена концентрация атомов Sb в положении замещения и концентрация электронов проводимости. Также исследована ИК-фотолюминесценция слоев Ge:Sb при 300 К. Данные по глубинному распределению сравнивались с результатами моделирования и показали хорошее согласие. Полученные результаты свидетельствуют об исчезновении пористой структуры на поверхности образца, образованной после ионной имплантации, вследствие ее плавления и рекристаллизации во время ИИО. Первоначальная аморфно-поликристаллическая структура слоя Ge:Sb после ИИО трансформируется в

монокристаллическую. Плавление слоя Ge при ИИО на толщину 0.4–0.5 мкм приводит к диффузии Sb на эту глубину. По экспериментальному профилю распределения Sb, оценено значение коэффициента диффузии Sb в расплаве Ge ($D_{\text{Sb}} = 4 \times 10^{-4} \text{ см}^2/\text{с}$) и неравновесный коэффициент сегрегации ($k_{\text{Sb}} = 0.5$). Из спектров рентгеновской дифракции и плазменного отражения получена концентрация электронов в слое, $(2 \div 3) \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$. Спектр ФЛ показал усиление прямозонной люминесценции в виде полосы при 0.771 эВ (1.61 мкм) после импульсного ионного отжига.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе широким спектром различных исследовательских инструментов проведено комплексное исследование гетероструктур на основе Ge, изготовленных с использованием различных подложек, методов напыления, отжига. В решаемых задачах использовалось моделирование физических процессов.

Полученные результаты позволяют сформулировать следующие основные выводы:

1. Моделирование плавления и кристаллизации аморфных слоёв Ge на различных подложках (Si, Ge, SiO₂, Al₂O₃) позволило предсказать оптимальные величины плотности энергии лазерных и ионных импульсов, при которых происходит полное расплавление и определить достигаемые температуры нагрева.

2. Импульсные отжики структур Ge/Si переводят аморфный слой Ge и нижележащий Si в поликристаллическое ($d(\text{Ge}) > 120$ нм) или эпитаксиальное ($d(\text{Ge}) \leq 120$ нм) состояние в зависимости от начальной толщины слоя Ge.

3. Полученные в результате импульсного отжига эпитаксиальные слои SiGe/Si содержат протяжённые дефекты, такие как дислокации и дислокационные петли. Дополнительный термический отжиг приводит к уменьшению центров безызлучательной рекомбинации и возникновению дислокационной фотолюминесценции (1.54 мкм) при температуре 77 К.

4. С помощью методики регистрации отражательной способности $R(t)$ осажденных слоёв Ge на различных подложках (Si, SiO₂, Al₂O₃) во время их лазерного отжига изучены быстропротекающие фазовые переходы <аморфное состояние-расплав-кристалл> в зависимости от толщины аморфного слоя и теплопроводности подложек. Установлены характерные времена жизни расплава в таких образцах, которые согласуются с расчётными данными. Определен уровень деформации растяжения в слоях германия на различных подложках, составивший 0.7-0.96%

5. Импульсный ионный отжиг аморфных слоёв Ge:Sb (толщина 150-300 нм, концентрация Sb выше 10^{20} см⁻³), осаждённых на подложку p-Ge, приводит к образованию растянуто-напряжённых монокристаллических слоёв Ge:Sb толщиной до 1.5 мкм, с концентрацией электронов до 1.5×10^{20} см⁻³, демонстрирующих исчезновение прозрачности для длин волн выше 5 мкм, прямозонную люминесценцию на 1.65 мкм при 300 К и фотоотклик до 2.0 мкм при 300 К.

Импульсный ионный отжиг имплантированного ионами Sb слоя Ge приводит к исчезновению пористой структуры слоя и связанное с ней почернение поверхности, образованию растянуто-напряжённых (до 0.26%) монокристаллических слоёв Ge:Sb

толщиной до 0.5 мкм, с концентрацией электронов до $2 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$, демонстрирующих прямозонную люминесценцию на 1.61 мкм при 300 К.

Таким образом, поставленная цель работы достигнута, а все сформулированные задачи решены в полном объёме. Полученные результаты восполняют пробел в изучении воздействия мощных ионных пучков на полупроводники и вносят значимый вклад в развитие кремниевой оптоэлектроники. Результаты работы создают научно-техническую основу для разработки нового поколения совместимых с кремниевой технологией излучателей и фотоприёмников в ближней ИК-области. Дальнейшим развитием работы является оптимизация параметров ионно-лучевого распыления, ионной имплантации и импульсного отжига легированных слоёв германия для разработки светоизлучающих и фотодетектирующих структур в спектральном диапазоне 1.5-2.0 мкм на кремниевой подложке, составляющей основу микро- и оптоэлектроники и солнечной энергетики.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

- АСМ – атомно-силовая микроскопия
- АЦП – аналого-цифровой преобразователь
- БП – блок питания
- ВАХ – вольт-амперные характеристики
- ВИМС – вторичная ионная масс-спектрометрия
- ГИН – генератор импульсного напряжения
- ДФЛ – двойная формирующая линия
- ИИО – импульсный ионный отжиг
- ИК – инфракрасный
- ИЛО – импульсный лазерный отжиг
- ИЛР – ионно-лучевое распыление
- КРС – комбинационное рассеяние света
- МИП – мощный ионный пучок
- МЛЭ – молекулярно-лучевая эпитаксия
- ПФЛ – прямозонная фотолюминесценция
- ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия
- РДСЛ – рентгеновская дифракция в скользящих лучах
- РОР – резерфордское обратное рассеяние
- СД – синхронный детектор
- СЭМ – сканирующая электронная микроскопия
- ТО – термический отжиг
- УФ – ультрафиолет
- ФЛ – фотолюминесценция
- ФП – фотопроводимость
- ЭЛ – электролюминесценция
- RMS – среднеквадратичная шероховатость

БЛАГОДАРНОСТИ

В завершение хочу искренне поблагодарить всех, кто помог мне в работе над диссертацией. Прежде всего – моих научных руководителей, д.ф.-м.н. Рустема Махмудовича Баязитова и к.ф.-м.н. Рафаэля Ильясовича Баталова, за мудрое руководство и постановку интересной задачи.

Благодарю Сергея Геннадьевича Гневыхева (Казанский Федеральный Университет), Геннадия Ефимовича Ремнева и Александра Ивановича Пушкарева (Томский политехнический университет) за неоценимый вклад в ремонт, обслуживание и модернизацию ускорителя.

Спасибо коллегам из КФТИ и К(П)ФУ за поддержку – за ваши слова ободрения и готовность помочь в нужный момент. Искренняя благодарность моим друзьям – Антону, Ниязу, Дмитрию, Виктору и Владу – за поддержку и веру в меня. Особую признательность выражаю Айдару Азатовичу Валидову, чья помощь вышла далеко за рамки технической поддержки.

СПИСОК АВТОРСКИХ ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в журналах из списка ВАК:

- [A1] Structural and optical properties of magnetron sputtered and pulsed beam annealed Ge/Si layers / K.N. Galkin, R.I. Batalov, R.M. Bayazitov, et al. // *Phys. Status Solidi C* – 2013. – V. 10. – PP.1824–1827. DOI 10.1002/pssc.201300365
- [A2] Оптическая диагностика лазерно-индуцированных фазовых превращений в тонких пленках германия на кремнии, сапфире и кварце / Г.А. Новиков, Р.И. Баталов, Р.М. Баязитов, и др. // *ЖТФ* – 2015. – Т. 85. – стр. 89-95. [Optical Diagnostics of the Laser-Induced Phase Transformations in Thin Germanium Films on Silicon, Sapphire, and Fused Silica / H.A. Novikov, R.I. Batalov, R.M. Bayazitov, et al. // *Technical Physics* – 2015. – V. 60. – PP. 406–412.]
- [A3] Импульсная модификация пленок германия на подложках кремния, сапфира и кварца: Структура и оптические свойства / Г.А. Новиков, Р.И. Баталов, Р.М. Баязитов, и др. // *ФТП* – 2015. – Т. 49. – стр. 746-752. [Pulsed modification of germanium films on silicon, sapphire, and quartz substrates: Structure and optical properties / H.A. Novikov, R.I. Batalov, R.M. Bayazitov, et al. // *Semiconductors* – 2015, V. 49, No. 6, pp. 729–735.]
- [A4] Experimental Study and Simulation of the Structure-Phase Transitions in Deposited Ge Layers During Pulsed Laser Annealing / H.A. Novikov, R.M. Bayazitov, R.I. Batalov, et al. // *Solid State Phenom.* – 2016. – V. 249. – PP. 24-29.
- [A5] Наносекундный импульсный отжиг сильно легированных слоев Ge:Sb на Ge подложках / Р.И. Баталов, Р.М. Баязитов, Г.А. Новиков, и др. // *Микроэлектроника* – 2018. – Т. 47. – стр.74-82.
- [A6] Импульсный ионный отжиг германия, имплантированного ионами сурьмы/ Р.И. Баталов, Р.М. Баязитов, Г.А. Новиков, и др. // *Автометрия* – 2019. – Т. 55. стр. 5-13. [Pulsed Ion-Beam Treatment of Germanium Implanted by Antimony Ions / R.I. Batalov, R.M. Bayazitov, G.A. Novikov, et al. // *Optoelectronics, Instrumentation and Data Processing* – 2019. – V. 55. – PP. 423–430.]
- [A7] Оптоэлектронные свойства сильно легированных слоёв Ge:Sb, полученных ионно-пучковыми методами / Г.А. Новиков, Р.И. Баталов, И.А. Файзрахманов и др. // *Оптика и спектр.* – 2024. – Т. 132. – стр. 1189-1195.

Остальные статьи в журналах:

- [A8] Воздействие импульсных лазерных и ионных пучков на вакуумно-осаждённые слои Ge:Sb на подложках Ge. расчёты и эксперимент / Г.А. Новиков, Р.М. Баязитов, Р.И. Баталов, и др. // КФТИ. Ежегодник – 2018. – Т. 2018. – С. 120-126

Тезисы докладов конференций

- [A9] Batalov, R.I. Pulsed beam modification of SiGe layers formed by ion implantation and magnetron sputtering / R.I. Batalov, R.M. Bayazitov, H.A. Novikov, et al. // Abstracts of 17th International summer school on vacuum, electron and ion technologies, Sunny beach, 19-23.09.2011, – Bulgaria, Ed. M. Dimitrova, Ch. Ghelev, P.I. Petrov, – P. 44.
- [A10] Новиков, Г.А. Формирование гетероструктур FeSi₂/Si и SiGe/Si методами магнетронного распылением и импульсного отжига/ Г.А. Новиков, Р.М. Баязитов, Р.И. Баталов // Тезисы 13-й Международной конференции «Опто-, наноэлектроника, нанотехнологии и микросистемы», пос. Абрау-Дюрсо, 19-26.09.2011, – Россия, Изд. УлГУ, под ред. С.В. Булярского, – С. 14-15.
- [A11] Баталов, Р.И. Формирование гетероструктур SiGe/Si методами магнетронного распыления и наносекундного ионного/лазерного отжига / Р.И. Баталов, Р.М. Баязитов, Г.А. Новиков, и др. // Тезисы IV Всероссийской конференции «Физические и физико-химические основы ионной имплантации», Новосибирск 23-26.10.2012, – Россия, – С. 38.
- [A12] Galkin, K. Structural and optical properties of magnetron sputtered and pulsed beam annealed Ge/Si layers / K. Galkin, R. Batalov, R. Bayazitov, et al. // Proceedings of Asia-Pacific Conference on Green Technology with Silicides and Related Materials (APAC-Silicide 2013). Tsukuba 27-29.07.2013, – Japan, poster report No.28-P17_C37.
- [A13] Batalov, R.I. Pulsed laser/ion beam treatment of Ge/Si and Ge/Al₂O₃ thin film structures / R.I. Batalov, R.M. Bayazitov, H.A. Novikov, et al. // Proceedings of International conference on Advanced Optoelectronics and Lasers (CAOL-2013), Sudak 08-13.09.2013, – Ukraine, – P.342-343.
- [A14] Баталов, Р.И. Вакуумное осаждение и импульсная модификация тонких пленок Ge на Si. Структура и фотолюминесценция / Р.И. Баталов, Р.М. Баязитов, Г.А. Новиков, и др. // Труды 10-й Международной конференции «Взаимодействие излучений с твердым телом» (ВИТТ-2013), Минск 24-27.09.2013, – Беларусь, – С.161-162.
- [A15] Баталов, Р.И. Оптическая диагностика лазерно-индуцированных фазовых превращений в тонких пленках германия на кремнии и диэлектрических подложках / Р.И. Баталов, Р.М. Баязитов, Г.А. Новиков, и др. // Материалы IX Международной научно-

- технической конференции «Квантовая электроника», Минск 18-21.11.2013, – Беларусь , – С.199-201.
- [A16] Новиков Г.А. Импульсная модификация пленок германия на подложках кремния, сапфира и кварца: Структура и оптические свойства / Г.А. Новиков, Р.И. Баталов, Р.М. Баязитов, и др. // Сборник тезисов X Международной Конференции «Кремний-2014», Иркутск 7-12.07.2014, – Россия, – С.38.
- [A17] Новиков, Г.А. Импульсно-лазерная модификация пленок германия на диэлектрических и полупроводниковых подложках / Г.А. Новиков, Р.И. Баталов, Р.М. Баязитов, и др. // Труды XXIV Международной конференции «Радиационная физика твердого тела», Севастополь 7-12.07.2014, – Россия, – С.465-475.
- [A18] Новиков, Г.А. Динамика фазовых переходов при лазерной обработке пленок германия, осажденных ионно-лучевым распылением. Эксперимент и моделирование / Г.А. Новиков, Р.И. Баталов, Р.М. Баязитов, и др. // Тезисы докладов V Всероссийской конференции и школы молодых ученых и специалистов «Физические и физико-химические основы ионной имплантации», Нижний Новгород 27-31.10.2014, – Россия, – С.76-77.
- [A19] Баталов, Р.И. Импульсная лазерная модификация пленок германия, осажденных ионно-лучевым распылением на подложки кремния, сапфира и кварца / Р.И. Баталов, Р.М. Баязитов, Г.А. Новиков, и др. // Труды 12-й Международной конференции «Пленки и покрытия-2015», С.-Петербург 19-22.05.2015, – Россия, Изд. Политехн. унив., подред. В.Г. Кузнецова, – С.356-359.
- [A20] Novikov, H.A. Structure-phase transitions in deposited Ge layers during pulsed laser annealing. Experiment and simulation / H.A. Novikov, R.M. Bayazitov, R.I. Batalov, et al. // Proceedings of Third Asian School-Conference on Physics and Technology of Nanostructured Materials (ASCO-NANOMAT, Dalnauka), Vladivostok 19-26 August, 2015, – Russia, – P.255-256.
- [A21] Novikov, H. Pulsed beam modification of highly doped Ge:Sb layers deposited on the different substrates / H. Novikov, R. Batalov, R. Bayazitov, et al. // Abstracts of International Congress on Energy Fluxes and Radiation Effects, EFRE-2016, Tomsk 2-7.10.2016, – Russia, – P.71.
- [A22] Баязитов, Р.М. Воздействие мощных импульсных ионных и лазерных пучков на гетероструктуру n^+ -Ge:Sb/p-Ge / Р.М. Баязитов, Р.И. Баталов, Г.А. Новиков, и др. // Труды XXVII Международной конференции «Радиационная физика твердого тела», Севастополь 10-15.07.2017, – Россия, – С.88-97.

- [A23] Баталов, Р.И. Создание напряженных и сильно легированных слоев p^+ -Ge:Sb с использованием мощных лазерных и ионных пучков / Р.И. Баталов, Р.М. Баязитов, Г.А. Новиков, и др. // Тезисы Российской конференции и Школы молодых ученых по актуальным проблемам полупроводниковой фотоэлектроники «Фотоника-2017», Новосибирск 11-15.09.2017, – Россия, – С. 61
- [A24] Баталов, Р.И. Структура и фотопроводимость сильно легированных слоев Ge:Sb, сформированных на подложках Si и Ge ионным распылением и импульсными обработками / Р.И. Баталов, Р.М. Баязитов, Г.А. Новиков, и др. // Материалы 12-й Международной конференции «Взаимодействие излучений с твердым телом», Минск 19-22.09.2017, – Беларусь, – С. 202-204.
- [A25] Баталов, Р.И. Импульсный отжиг сильно легированных слоев Ge:Sb, полученных методами вакуумного осаждения и ионной имплантации / Р.И. Баталов, Р.М. Баязитов, Г.А. Новиков, и др. // Тезисы докладов VII Всероссийской конференции и Школы молодых ученых «Физические и физико-химические основы ионной имплантации», Казань 7-9.11.2018, – Россия, Изд. ННГУ, – С.26-27.
- [A26] Баталов Р.И. Получение сильно легированных слоев Ge:Sb с использованием ионной имплантации и импульсного ионного отжига / Р.И. Баталов, Р.М. Баязитов, Г.А. Новиков // Труды Международной конференции «Взаимодействие излучений с твердым телом», ВИТТ-2019, Минск 30.09-03.10.2019, – Беларусь, – С.201-204.
- [A27] Баталов, Р.И. Структурные, оптические и фотоэлектрические свойства германия, гипердопированного примесью сурьмы / Р.И. Баталов, Г.А. Новиков, Баязитов Р.М., и др. // Тезисы докладов 51-й международной Тулиновской конференции по физике взаимодействия заряженных частиц с кристаллами, Москва 24-26.05.20022, – Россия, – С. 143.
- [A28] Новиков, Г.А. Импульсный ионный отжиг гипердопированных слоёв Ge:Sb, полученных ионным распылением / Г.А. Новиков, Р.И. Баталов, И.А. Файзрахманов, и др. // Тезисы докладов VIII Всероссийской конференции и школы молодых ученых и специалистов «Физические и физико-химические основы ионной имплантации», Казань 11-14.10.2022, – Россия, – С.20.
- [A29] Новиков, Г.А. Структура, оптические и фотоэлектрические свойства гиперлегированных слоёв Ge:Sb, полученных ионным распылением и импульсным отжигом / Г.А. Новиков, Р.И. Баталов, И.А. Файзрахманов // Сборник трудов III международной конференции «Газоразрядная плазма и синтез наноструктур», Казань 1-4.12.2022, – Россия, – С. 129-130.

СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] 1.54- μm luminescence of erbium-implanted III-V semiconductors and silicon / H. Ennen, J. Schneider, G. Pomrenke, A. Axmann // Appl. Phys. Lett. – 1983. – V. 43. – P. 943–945.
- [2] 1.54- μm electroluminescence of erbium-doped silicon grown by molecular beam epitaxy / H. Ennen, G. Pomrenke, A. Axmann et al. // Appl. Phys. Lett. – 1985. – V. 46. – P. 381–383.
- [3] Erbium in silicon / A. J. Kenyon // Semicond. Sci. Technol. – 2005. – V. 20. – P. R65–R84.
- [4] Erbium implanted thin film photonic materials / A. Polman // J. Appl. Phys. – 1997. – P.1-39.
- [5] Correlation between defect structure and luminescence spectra in monocrystalline erbium-implanted silicon / N. A. Sobolev, A. M. Emel'yanov, E. I. Shek et. al. // J. Phys.: Condens. Matter – 2002. – V 14, – P. 13241-13246.
- [6] Ultralow-threshold erbium-implanted toroidal microlaser on silicon / A. Polman, B. Min, J. Kalkman et al. //Applied Physics Letters. – 2004. – V. 84. – No. 7, – P.1037-1039.
- [7] Si-based erbium-doped light-emitting devices / M. E. Castagna, A. Muscará, S. Leonardi et. al. // Journal of Luminescence – 2006. – V. 121. – P. 187-192.
- [8] Extraordinary optical gain from silicon implanted with erbium / M. A. Lourenco, R. M. Gwilliam, K. P. Homewood // Applied Physics Letters. – 2007. – V. 91. – P.141122.
- [9] Особенности импульсной обработки слоёв кремния, имплантированных ионами эрбия / Р.И. Баталов, Р. М. Баязитов, П. И. Гайдук и др. // Поверхность – 2009. – №8, – С. 40-44.
- [10] The electrical and electroluminescence properties of rare earth implanted MOS light emitting devices in the near infrared / L. Rebohle, J. Lehmann, S. Prucnal et. al. // Journal of Luminescence – 2012. – V. 132, – P. 3151-3153.
- [11] Легирование кремния эрбием методом имплантации атомов отдачи / К.В. Феклистов, Д. С. Абрамкин, В. И. Ободников и др. // Письма в ЖТФ – 2015. – Т. 41. – Вып. 16. – С. 52-60.
- [12] Efficient Er/O-Doped silicon light-emitting diodes at communication wavelength by deep cooling / S. W. Huimin, H. Jiajing, J. Hong et. al. // Adv. Optical Mater. – 2020. – V. 8. – P. 2000720.
- [13] Recombination processes in erbium doped MBE silicon / H. Efeoglu, J. H. Evans, T. E. Jackman et al. // Semicond. Sci. Technol. – 1993. – V. 8. – P. 236242.
- [14] Realization of photo- and electroluminescent Si:Er structures by the method of sublimation molecular beam epitaxy / B. Andreev, V. Chalkov, O. Gusev et al. // Nanotechnology – 2002. – V. 13. – P. 97–102.
- [15] Luminescent properties of MBE-grown Si:Er/SOI structures / B. A. Andreev, Z. F. Krasilnik, D. Kryzhkov et al. // Journal of Luminescence – 2012. – V. 132. – P. 3148-3150.

- [16] Optical properties of semiconducting iron disilicide thin films / M. C. Bost, J. E. Mahan // J. Appl. Phys. –1985. – V. 58(7). – P. 2696-2703.
- [17] Петухов В.Ю. Исследование кремния, имплантированного большими дозами ионов переходных элементов группы железа [Текст]: дис... канд. физ.-мат. наук: 01.04.07 / Петухов Владимир Юрьевич. – Казань, 1985. – 176 с.
- [18] Electronic properties of semiconducting silicides / H. Lange // Physica Status Solidi (b) –1997. – V. 201. – P. 3-65.
- [19] Optical absorption and photoluminescence studies of β -FeSi₂ prepared by heavy implantation of Fe⁺ ions into Si / H. Katsumata, Y. Makita, N. Kobayashi et al. // J. Appl. Phys. – 1996. – V. 80(10), – P. 5955-5962.
- [20] A silicon/iron-disilicide light-emitting diode operating at a wavelength of 1.5 μ m / D. Leong, M. Harry, K. J. Reeson et al. // Nature – 1997. – V. 387. – P. 686-688.
- [21] Origin and perspectives of the 1.54 μ m luminescence from ion-beam-synthesized β -FeSi₂ precipitates in Si / C. Spinella, S. Coffa, C. Bongiorno et al. // Appl. Phys. Lett. – 2000. – V. 76(2). – P. 173-175.
- [22] Ion beam synthesized Ru₂Si₃ / L.S. Sharpe, Y.L. Chen, R. M. Gwilliam et al. // Appl. Phys. Lett. – 1999. – V. 75(9). – P. 1282-1283.
- [23] Electronic properties of semiconducting β -FeSi₂ films / C.A. Dimitriadis, J.H. Werner, S. Logothetidis et al. // J. Appl. Phys. – 1990. – V. 68(4). – P. 1726-1734.
- [24] Room temperature 1.6 μ m electroluminescence from a Si-based light emitting diode with β -FeSi₂ active region / T. Suemasu, Y. Negishi, K. Takakura et al. // Jap. J. Appl. Phys. – 2000. – V. 39. – P. L1013-L1015.
- [25] Room temperature 1.5 μ m light-emitting silicon diode with embedded β -FeSi₂ nanocrystallites / N. G. Galkin, E. A. Chusovitin, D. Goroshko et al. // Appl. Phys. Lett. – 2012. – V. 101. – P.163501.
- [26] Optical properties of semiconducting Ru₂Si₃ / V. L. Shaposhnikov, L. I. Ivanenko, D. Lenssen et al. // Optical Materials – 2001. – V. 17. – P. 339-341.
- [27] Рекомбинационное излучение на дислокациях в кремнии / Н. А. Дроздов, А. А. Патрин, В. Д. Ткачѳ // Письма в ЖЭТФ – 1976. – Т. 23(11). – С. 651-653.
- [28] On the nature of the dislocation luminescence in silicon / N. A. Drozdov, A. A. Patrin, V. D. Tkachev // Physica Status Solidi (b) – 1977. – V. 83. – P. K137-K139.
- [29] The nature of photoluminescence from plastically deformed silicon / M. Suezawa, K. Sumino // Physica Status Solidi (a) – 1983. – V. 78. – P. 639-645.

- [30] Room temperature electroluminescence from dislocation-rich silicon / E. O. Sveinbjornsson, J. Weber // *Appl. Phys. Lett.* – 1996. – V. 69(18). – P. 2686-2688.
- [31] Dislocation-related luminescence in Er-implanted silicon / N. A. Sobolev, O. V. Gusev, E. I. Shek et al. // *J. Luminesc.* – 1998. – V. 80. – No.1-4, – P. 357-361.
- [32] Luminescence of dislocations in SiGe/Si structures / V. Higgs // *Solid state Phenom.* – 1993. – V. 32-33. – P. 291-302.
- [33] Room-temperature silicon light-emitting diodes based on dislocation luminescence / V. Kveder, M. Badylevich, E. Steinman et al. // *Appl.Phys.Lett.* – 2004. – V. 84. – No. 12. – P. 2106-2108.
- [34] Influence of growth and annealing conditions on photoluminescence of Ge/Si layers grown on oxidized Si surfaces / A. A. Shklyaeu, S. P. Cho, Y. Nakamura et al. // *J. Phys.: Condens. Matter* – 2007. – V. 19. – P. 136004.
- [35] Si- and SiGe based LEDs / N.A. Sobolev // *Mater. Sci. Forum* – 2008. – V. 590. – P. 79-100.
- [36] Electroluminescence, photoluminescence, and photocurrent studies of Si/SiGe p-i-n heterostructures / M. Forster, U. Mantz, S. Ramminger et al. // *J. Appl. Phys.* – 1996. – V. 80. – No. 5. – P. 3017-3023.
- [37] Room-temperature SiGe light-emitting diodes / L. Vescan, T. Stoica // *J. Luminesc.* – 1999. – V. 80. – P. 485-489.
- [38] Room-temperature 1.3 and 1.5 μm electroluminescence from Si/Ge quantum dots (QDs)/Si multi-layers / Z. Pei, P.S. Chen, S.W. Lee et al. // *Appl. Surf. Sci.* – 2004. – V. 224. – P. 165-169.
- [39] Strong enhancement of direct transition photoluminescence at room temperature for highly tensile-strained Ge decorated using 5 nm gold nanoparticles / G. Dushaq, B. Paredes, M. Rasras // *Nanotechnology* – 2020. – V. 31. – P. 315201.
- [40] Direct-gap photoluminescence with tunable emission wavelength in alloys on silicon / J. Mathews, R. T. Beeler, J. Tolle et al. // *Appl. Phys. Lett.* – 2010. – V. 97. – P. 221912.
- [41] Tuning the structural and optical properties of GeSiSn/Si multiple quantum wells and GeSn nanostructures using annealing and a faceted surface as a substrate / V.A. Timofeev, V.I. Mashanov, A.I. Nikiforov et al. // *Appl. Surf. Sci.* – 2022. – V. 593. – P. 153421.
- [42] Monolithic Ge-on-Si lasers for large-scale electronic–photonic integration / J. Liu, L. C. Kimerling, J. Michel // *Semicond. Sci. Technol.* – 2012. – V. 27. – P. 094006.
- [43] Towards monolithic integration of germanium light sources on silicon chips / S. Saito, A. Z. Al-Attili, K. Oda, Y. Ishikawa // *Semicond. Sci. Technol.* – 2016. – V. 31. – P. 043002.
- [44] Strain-induced band gap shrinkage in Ge grown on Si substrate / Y. Ishikawa, K. Wada, D. D. Cannon et al. // *Appl. Phys. Lett.* – 2002. – V. 82. – No. 13. – P. 2044-2046.

- [45] Tensile strained Ge p-i-n photodetectors on Si platform for C and L band telecommunications / J. Liu, D. D. Cannon, K. Wada et al. // *Appl. Phys. Lett.* – 2005. – V. 87. – P. 011110.
- [46] Физико-химические свойства полупроводниковых веществ / справочник: отв. ред. А. В. Новоселова, В. Б. Лазарев // Москва: Изд. М.: Наука, 1978. – 340 с.
- [47] Band structure and optical gain of tensile-strained germanium based on a 30 band k-p formalism / M. El Kurdi, G. Fishman, S. Sauvage, P. Boucaud // *Journal of applied physics* – 2010. – V. 107. – P. 013710.
- [48] Band lineups and deformation potentials in model-solid theory / G. Chris, Van de Walle // *Phys. Rev. B.* – 1989. – V. 39. – P. 1871-1883.
- [49] Tensile-strained, n-type Ge as a gain medium for monolithic laser integration on Si / J. Liu, X. Sun, D. Pan et al. // *Optics express* – 2007. – V. 15. – No. 18. – P. 11272-11277.
- [50] Direct gap photoluminescence of n-type tensile-strained Ge-on-Si / X. Sun, J. Liu, L. C. Kimerling, J. Michel // *Appl. Phys. Lett.* – 2009. – V. 95. – P. 011911.
- [51] Ge-on-Si laser operating at room temperature / J. Liu, X. Sun, R., L.C. Kimerling, et al. // *Optics Lett.* – 2010. – V. 35. – No. 5. – P. 679-681.
- [52] An electrically pumped germanium laser / R. E Camacho-Aguilera, Y. Cai, N. Patel, et al. // *Opt. Express* – 2012. – V. 20. – P. 11316–11320.
- [53] Roadmap to an Efficient Germanium-on-Silicon Laser: Strain vs. n-Type Doping / Dutt B., Sukhdeo D., Donguk N., et al // *IEEE Photonics Journal* – 2012. – V. 4. – PP. 2002-2009.
- [54] Двуреченский, А. В. Импульсный отжиг полупроводниковых материалов / А. В. Двуреченский, Г. А. Качурин; отв. ред. А. В. Ржанов. – Москва: Наука, 1982. – 208 с.
- [55] Импульсный отжиг полупроводников. Состояние проблемы и нерешённые вопросы. / И.Б. Хайбуллин, Л.С. Смирнов // *Физ. техн. полупров.* – 1985. – Т. 19. – № 4. – С. 569-591.
- [56] Pulsed proton beam annealing semiconductors and silicides / J. E. E. Baglin, R. T. Hodgson, W. K. Chu, et al. // *Nucl. Instrum. Meth.* – 1981. – V. 191. P. 169-176.
- [57] Pulsed ion-beam melting of silicon / R. Fastow, Y. Maron, J. Mayer // *Phys. Rev. B* – 1985. – V. 31. – no. 2. – P. 893-898.
- [58] Диденко, А. Н. Воздействие пучков заряженных частиц на поверхность металлов и сплавов: монография / А.Н. Диденко, А.Е. Лигачёв, И.Б. Куракин. // Москва: Энергоатомиздат, – 1987. – 184 с.
- [59] Formation of heavily doped semiconductor layers by pulsed ion-beam treatment / R. M. Bayazitov, G. E. Remnev., I. B. Khaibullin, et al. // *Nucl. Instrum. Meth. B* – 1997. – V. 122. – P. 35-38.

- [60] Germanium extremely heavily doped by ion-implantation and laser annealing: A photoluminescence study / J. Wagner, G. Contreras, A. Compaan, et al. // MRS Online Proceedings Library. – 1983. – V. 23. – P. 147-152.
- [61] Enhanced photoluminescence of heavily n-doped germanium / M. El Kurdi, T. Kociniewski, T.-P. Ngo, et al. // Appl. Phys. Lett. – 2009. – V. 94. – P. 191107.
- [62] Dependences of photoluminescence from P-implanted epitaxial Ge / L. Ding, A. E.-J. Lim, J. T.-Y. Liow, et al. // Optics Express – 2012. – V. 20. – No. 8. – P. 8228-8239.
- [63] Optical properties of highly n-doped germanium obtained by in situ doping and laser annealing / J. Frigerio, A. Ballabio, K. Gallacher, et al. // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2017. – V. 50. – P. 465103.
- [64] Infrared Absorption in High Purity Germanium / H.B. Briggs // J. Opt. Soc. Amer. – 1952. – V. 42. – P. 686-687.
- [65] Глазов, В. М. Жидкие полупроводники: монография / В. М. Глазов, С. Н. Чижевская, Н. Н. Глаголева. – Москва: Наука, – 1967. – 244 с.
- [66] Ю.П. Основы физики полупроводников: монография / П. Ю., М. Кардона. – Москва: Физматлит, – 2002. – 560 с.
- [67] Optical Properties of Single-Crystal Germanium in the THz Range / I.A. Kaplunov, A.I. Kolesnikov, G.I. Kropotov, V.E. Rogalin – Optics and Spectroscopy. – 2019. – V. 126. – P. 192–194.
- [68] Optical Constants of Germanium in the Region 1 to 10 eV / H.R. Philipp, E.A. Taft // Phys. Rev. – 1959. – V. 113. – P.1002-1005.
- [69] New Radiation Resulting from Recombination of Holes and Electrons in Germanium / J.R. Haynes // Phys. Rev. – 1955. – V. 98. – P.1866-1868.
- [70] Photoluminescence of bulk germanium / R.R. Lietsen, K. Bustillo, T. Smets, et al. // Phys. Rev. B – 2012. – V. 86. – P.035204.
- [71] Optical Absorption of Arsenic-Doped Degenerate Germanium / J.I. Pankove, P. Aigrain // Phys. Rev – 1962. – V. 126. – P. 956-962.
- [72] Шалимова К.В. Физика полупроводников / К.В. Шалимова // 4-е изд., Москва: «Лань», 2010, с.392.
- [73] Claeys, C. Germanium-Based Technologies: From Materials to Devices / C. Claeys, E. Simoen. – Oxford : Elsevier, 2007. 449 p.
- [74] Correlation between Maximum Solid Solubility and Distribution Coefficient for Impurities in Ge and Si / S. Fischler // J. Appl. Phys. – 1962. – V. 33. – P. 1615.

- [75] A Simple Expression For Band Gap Narrowing (BGN) in Heavily Doped Si, Ge, GaAs and GeSi_{1-x} Strained Layers./ S.C. Jain, D.J. Roulston // Solid State Electron – 1991. – V. 34. – P. 453.
- [76] Мюллер Г. Выращивание кристаллов из расплава. Конвекция и неоднородности / Г. Мюллер // М.: «Мир», 1991. – 149 с.
- [77] Курносов А.И. Технология производства полупроводниковых приборов и интегральных микросхем / А.И. Курносов, В.В. Юдин // М. Высшая школа, 1986 – 368 с.
- [78] A Proposed Class of Hetero-Junction Injection Lasers / H. Kroemer // Proceedings of the IEEE 1963, – V. 51 (12). – P. 1782–1783.
- [79] Photoluminescence spectra of germanium / N.G. Nilsson // The direct radiative transitions in germanium and their use in the analysis of lifetime // Proc. VIIth Int. Conf. on Physics of Semiconductors (Paris: Dunod), p. 21–31 (1964)
- [80] Direct gap recombination in germanium at high excitation level and low temperature / W. Klingenstein, H. Schweizer // Solid State Electron. – 1978. – V. 21. – P. 1371–1374.
- [81] Photoluminescence spectra of germanium at high excitation intensities / H. Van Driel, A. Elci, J. Bessey, M.O. Scully // Solid State Communications – 1976. – V. 20. – P.837-840.
- [82] Photoluminescence in heavily doped Si and Ge / J. Wagner, A. Compaan, A. Axmann // J. Phys. Colloques – 1983. – V. 44. – P. C5-61 – C5-64.
- [83] Room temperature 1.6 μm electroluminescence from Ge light emitting diode on Si substrate / S.L. Cheng, J. Lu, G. Shambat, et. al // Opt. Express – 2009. – V. 17. – P.10019–24.
- [84] Effect of antimony doping on the energy of optical transitions in n-Ge layers grown on Si (001) and Ge (001) substrates / D.V. Yurasov, A.V. Novikov, N.A. Baidakova, et. al // J. Appl. Phys. – 2020. – V. 127. – P. 165701.
- [85] Structural and electrical properties of Ge-on-Si(0 0 1) layers with ultra heavy n-type doping grown by MBE / D.V. Yurasov, A.V. Antonov, M.N. Drozdov, et. al // Journal of Crystal Growth – 2018. – V. 491. – P. 26-30.
- [86] Усиленная фотолюминесценция сильно легированных слоев Ge/Si(001) n-типа проводимости / Прохоров Д.С., Шенгуров В.Г., Денисов С.А., и др. // ФТП – 2019. – Т. 53. – стр. 1293-1296.
- [87] High-quality Ge epilayers on Si with low threading-dislocation densities / H.-C. Luan, D.R. Lim, K.K. Lee, et al. // Appl. Phys. Lett. – 1999. – V. 75. – P. 2909–2911.
- [88] К вопросу об образовании ультрадисперсных слоёв германия при ионной бомбардировке / Г.Г. Закиров, И.Б. Хайбулин // ФТП – 1983. – Т. 17. – № 2. – С. 232.

- [89] Образование ультрадисперсного слоя германия при ионной бомбардировке / Г.Г. Закиров, И.Б. Хайбуллин, М.М. Зарипов // Физ. и техн. полупроводников. – 1983. – Т. 17. – № 2. – С. 232–234.
- [90] Ion beam annealing of semiconductors Available to Purchase / R.T. Hodgson, J.E.E. Baglin, R. Pal, et. al // Appl. Phys. Lett. - 1980. – V. 37. – P. 187–189.
- [91] Pulsed ion beam irradiation of silicon / W.K. Chu, S.R. Mader, E.F. Gorey, et. al // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research – 1982. – V. 194. – P. 443–447.
- [92] Петухов, В. Ю. Радиационная физика твёрдого тела. Лабораторный практикум по ионно-лучевому синтезу / В. Ю. Петухов, М. И. Ибрагимова, И. А. Файзрахманов, Г. Г. Гумаров. – Казань, – 1998.
- [93] High-power Ion Sources for Industrial Application / G.E. Remnev, I.F. Isakov, M.S. Opekounov, et al. // Surface and Coatings Technology – 1997. – V. 96. – P. 103–109.
- [94] Characterization of intense ion beam energy density and beam induced pressure on the target with acoustic diagnostics / A.I. Pushkarev, Yu.I. Isakova, Yu Xiao, I.P. Khailov // Review of Scientific Instruments – 2013. – V. 84. – P. 083304.
- [95] Пушкарев А. И., Исакова Ю. И., Хайлов И. П. Импульсный ионный ускоритель, патент на изобретение № 2559022. Приоритет от 12 марта 2014 года. Зарегистрирован в Госреестре изобретений РФ 10 июля 2015 г.
- [96] Бойко, В.И. Взаимодействие импульсных пучков заряженных частиц с веществом / В.И. Бойко, В.А. Скворцов, В.Е. Фортов, И.В. Шаманин – Москва: Физматлит. –2003. – 286 с.
- [97] Диагностика поверхности с помощью сканирующей силовой микроскопии (обзор) / А.А. Бухараев, Д. В. Овчинников, А.А. Бухараева // Заводская лаборатория. – 1997. – № 5. – С. 10–27.
- [98] Миронов, В. Л. / Основы сканирующей зондовой микроскопии: монография – Москва: Техносфера. –2004. – 143 с.
- [99] Структурные и фазовые переходы в полупроводниках при импульсных лучевых воздействиях / диссертация – 1999 Баязитов Р. М. стр. 205.
- [100] Карслоу, Г. Теплопроводность твердых тел: монография / Г. Карслоу, Д. Егер. – Москва: Наука. – 1996. – 488 с.
- [101] Optical heating in semiconductors: Laser damage in Ge, Si, InSb, and GaAs / J .R. Meyer, M.R. Kruer, F.J. Bartoli // J. Appl. Phys. – 1980. – V. 51. – P. 5513.
- [102] Shifting of the thermal properties of amorphous germanium films upon relaxation and crystallization / W. Szyszko, F. Vega, C. N. Afonso // Appl. Phys. A. – 1995. – V. 61. – P. 141–147.

- [103] Костржицкий, А. И. Справочник оператора установок по нанесению покрытий в вакууме / А. И. Костржицкий, В. Ф. Карпов, М. П. Кабанченко, О. Н. Соловьева. Москва: Машиностроение – 1991. – 176 с. – ISBN 5-217-00833-4
- [104] Справочник: Технология тонких пленок. / под ред. Л. Майссела, Р. Глэнга. пер. с англ. под ред. М. И. Елинсона, Г. Г. Смолко. – Москва: Советское радио, – 1977. – Т. 1. – 664 с.
- [105] Гуртов, В.А. Физика твердого тела для инженеров / В.А. Гуртов, Р.Н. Осауленко // Москва: Техносфера – 2007., – Гл. 6. – С. 11.
- [106] Perfectly tetragonal, tensile-strained Ge on Ge_{1-y}Sn_y buffered Si(100) / Y.-Y. Fang, J. Tolle, R. Roucka, et al. // Appl. Phys. Lett., – 2007. – V. 90. – P. 061915.
- [107] Панков, Ж. Оптические процессы в полупроводниках: монография / Ж. Панков. – Москва: Мир, – 1973. – 456 с.
- [108] High-level incorporation of antimony in germanium by laser annealing / E. Bruno, G.G. Scapellato, G. Bisognin, et al. // J. Appl. Phys. – 2010. – V. 108. – P. 124902.
- [109] Лазерный и термический отжиг ультрадисперсных имплантированных слоев германия / Г. Г. Закиров, И. Б. Хайбуллин, Е. И. Штырков // Физ. и техн. полупроводников – 1985. – Т. 19. – № 1. – С. 33–37.
- [110] Лазерный и термический отжиг ультрадисперсных имплантированных слоёв германия / Г.Г. Зарипов, И.Б. Хайбуллин, Е.И. Штырков // ФТП – 1985. – Т.19. – № 1. – С. 33-37.
- [111] Мейер, Д. Ионное легирование полупроводников. / Д. Мейер, Л. Эрикссон, Д. Девис. Москва: Мир – 1973. – 296 с
- [112] Anomalous transport of Sb in laser irradiated Ge / E. Bruno, G. G. Scapellato, A. La Magna, et al. // Appl. Phys. Lett. – 2012. – V. 101. – P. 172110.
- [113] N-type doping of Ge by As implantation and excimer laser annealing / R. Milazzo, E. Napolitani, G. Impellizzeri, et al. // Journ. Appl. Phys. – 2014. – V. 115. – P. 053501.
- [114] Глазов, В. М. Физико-химические основы легирования полупроводников / В. М. Глазов, В. С. Земсков. Москва: Наука – 1967. – 372 с.
- [115] Experimental doping dependence of the lattice parameter in n-type Ge: Identifying the correct theoretical framework by comparison with Si / C. Xu, C. L. Senaratne, J. Kouvetakis, J. Menendez // Phys. Rev. B. – 2016. – V. 93. – P. 041201.
- [116] Tunability of the dielectric function of heavily doped germanium thin films for mid-infrared plasmonics / J. Frigerio, A. Ballabio, G. Isella, et al. // Phys. Rev. B. – 2016. – V. 94. – P. 085202.
- [117] Диагностика импульсных пучков электронов, ионов и атомов / А.И. Пушкарев, А.И. Прима, Ю.И. Егорова, В.В. Ежов // Приборы и техника эксперимента – 2020. –№ 3. стр. 5-24.