

ПОЛУЧЕНИЕ СИЛЬНО ЛЕГИРОВАННЫХ СЛОЕВ Ge:Sb С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ИОННОЙ ИМПЛАНТАЦИИ И ИМПУЛЬСНОГО ИОННОГО ОТЖИГА

Р.И. Баталов, Р.М. Баязитов, Г.А. Новиков
Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского,
Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр РАН»,
ул. Сибирский тракт 10/7, 420029 Казань, Россия,
batalov@kfti.knc.ru, bayaz@kfti.knc.ru, h.novikoff@gmail.com

В данной работе для создания сильно легированных слоев Ge:Sb проведена высокодозная имплантация монокристалла p-Ge ионами сурьмы (энергия $E = 80$ кэВ, доза $\Phi = 10^{16}$ см $^{-2}$) с последующим отжигом имплантированного слоя импульсным пучком ионов углерода (энергия $E = 300$ кэВ, длительность импульса $\tau = 100$ нс, плотность энергии $W = 0.5$ Дж/см 2). В процессе отжига происходило плавление и кристаллизация слоя толщиной около 0.5 мкм. Исследовалась морфология поверхности, глубинные профили Sb, кристаллическая структура слоя, концентрация электрически активных атомов и фотolumинесценция слоев Ge:Sb. Данные по глубинному распределению Sb в Ge сравнивались с результатами компьютерного моделирования для определения коэффициента диффузии в расплаве и неравновесного коэффициента сегрегации. Полученные результаты показали высокую степень активации имплантированной примеси Sb (до 3×10^{20} см $^{-3}$) и возникновение в сильно легированном слое прямозонной фотolumинесценции при 300 К с максимумом при 0.77 эВ.

Ключевые слова: германий; сурьма; ионная имплантация; импульсный ионный отжиг; плавление; кристаллизация; диффузия; плазменное отражение; фотolumинесценция.

FORMATION OF HIGHLY DOPED Ge:Sb LAYERS BY ION IMPLANTATION AND PULSED ION-BEAM ANNEALING

Rafael Batalov, Rustem Bayazitov, Herman Novikov
Zavoisky Kazan Physical-Technical Institute, Federal Research Center "Kazan Scientific center of RAS",
10/7 Sibisky trakt, 420029 Kazan, Russia,
batalov@kfti.knc.ru, bayaz@kfti.knc.ru, h.novikoff@gmail.com

In this work, in order to produce a highly doped Ge: Sb layer, a high-dose implantation of p-Ge single crystal by antimony ions (energy $E = 80$ keV, dose $\Phi = 10^{16}$ cm $^{-2}$) followed by annealing the implanted layer with a pulsed carbon ion beam (energy $E = 300$ keV, pulse duration $\tau = 100$ ns, energy density $W = 0.5$ J/cm 2) was carried out. During the annealing, melting and crystallization of a layer about 0.5 microns thick occurred. The surface morphology, Sb depth profiles, the crystal structure of the layer, the concentration of electrically active atoms and the photoluminescence of Ge:Sb layers were studied. The data on the Sb depth distribution in Ge were compared with the results of computer simulation to determine the diffusion coefficient in the melt and the nonequilibrium segregation coefficient. The results obtained showed a high degree of activation of the implanted Sb impurity (up to 3×10^{20} cm $^{-3}$) and the appearance of a direct-gap photoluminescence in a heavily doped layer at 300 K with a maximum at 0.77 eV.

Keywords: germanium; antimony; ion implantation; pulsed ion beam annealing; melting; crystallization; diffusion; plasma reflection; photoluminescence.

Введение

В последние годы отмечается повышенный интерес к получению и исследованию свойств сильно легированных (свыше 10^{19} см $^{-3}$) донорными примесями (P, As, Sb) слоев Ge. Такие слои могут найти применение для создания быстродействующих полевых КМОП транзисторов, ИК-фотоприемников, светодиодов, лазеров и сенсоров химических веществ. Высокие концентрации донорных примесей способны приводить к сужению запрещенной зоны Ge и усилению прямых оптических переходов через Г-долину [1]. Для создания таких слоев перспективным методом является ионная имплантация в сочетании с импульсным лазерным отжигом (ИЛО).

К настоящему времени с использованием ИЛО имплантированных кристаллов p-Ge демонстрировались высокие концентрации примесей в положении замещения (до 10^{21} см $^{-3}$) [2], высококачественные p-n переходы ($I_{пр}/I_{обр} \sim 10^5$) [3], фотодиоды с высоким фотооткликом (0.48 А/Вт при 1.55 мкм) [4]

и интенсивная электролюминесценция в области длин волн 1.57-1.66 мкм при 300 К [5].

Альтернативой ИЛО может быть импульсный ионный отжиг (ИИО) мощным ионным пучком (C^+ , H^+), генерируемый в ионном ускорителе ТЕМП. Такой отжиг обладает длительностью импульса ~ 100 нс, низкой дозой внедряемых ионов за один импульс ($\sim 10^{13}$ см $^{-2}$), высокой энергией ионов (до 300 кэВ), большой площадью пятна (до 3 см в диаметре), и, как следствие, более высокой производительностью обработки. Ранее нами исследовались ИИО осажденных слоев Ge:Sb и его результаты сравнивались с ИЛО [6]. В данной работе впервые изучается воздействие мощных импульсных ионных пучков на слои Ge, имплантированные высокой дозой ионов Sb^+ .

Эксперимент

Подложками служили монокристаллы p-Ge с удельным сопротивлением 0.05 и 45 Ом·см. Образцы были имплантированы двухзарядными

ионами Sb^{++} с энергией $E = 80$ кэВ, дозой $\Phi = 1 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ при плотности ионного тока $j = 1\text{--}2$ мкА/см². Далее образцы были подвергнуты ИИО в камере ускорителя ионов ТЕМП при уровне вакуума $\sim 10^{-5}$ Торр. Пучок ионов состоял на $\sim 80\%$ из C^+ и на $\sim 20\%$ из H^+ . Плотность энергии в импульсе составляла $W = 0.5$ Дж/см².

Морфология поверхности слоев Ge:Sb изучалась методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе EVO50 (Carl Zeiss). Глубинные профили ионов Sb^{++} в Ge исследовались методом времяпролетной вторичной ионной масс-спектрометрии (ВИМС) на приборе TOF.SIMS5 (ION-TOF). Экспериментальные профили атомов Sb в Ge сравнивались с расчетными профилями, полученными компьютерным моделированием нагрева, плавления и кристаллизации Ge при ИИО и диффузии примеси Sb в расплаве по методике, описанной в работе [6].

Исследование кристаллической структуры слоев Ge:Sb проводилось методом рентгеновской дифракции (РД), в т.ч. в скользящих лучах (угол падения $\varphi = 1\text{--}3^\circ$, $\text{CuK}\alpha$). При этом по положению пика Ge:Sb, обусловленного искажением решетки Ge примесью Sb в пределах сильно легированного слоя, оценивалась концентрация электрически активной (узельной) примеси Sb.

Электрические свойства слоев Ge:Sb, изучались путем измерения слоевого сопротивления и слоевой концентрации носителей по Холлу в геометрии Ван дер Пау. Концентрация носителей в слое Ge:Sb также оценивалась из положения характеристической плазменной частоты ω_p , при измерениях спектров ИК-отражения с использованием Фурье-спектрометра IFS 125HR (Bruker) в диапазоне 0.1–1 эВ при 300 К.

Фотолюминесценция (ФЛ) слоев Ge:Sb измерялась при 300 К в диапазоне $\lambda = 1\text{--}2$ мкм. Для возбуждения ФЛ применялся непрерывный ИК-лазер с длиной волны 808 нм и мощностью до 0.8 Вт.

Результаты и их обсуждение

После ионной имплантации облученная сторона образца приобретала черный цвет. Исследования методом СЭМ показали, что поверхность образца становится пористой с поперечным размером пор (темные участки) 15–25 нм (рис. 1). Образование пористого Ge, в котором падающий свет претерпевает повышенное рассеяние и поглощение, является причиной почернения образца. Пористая структура поверхности исчезала после ИИО в результате полного плавления имплантированного слоя и нижележащего слоя монокристаллической Ge подложки.

Исследование распределения примеси Sb в Ge методом ВИМС показало (рис. 2), что исходный профиль имплантированной примеси (кривая 2) отличается от расчетного (кривая 1), полученного по формуле для Гауссова распределения ионов. Расхождение в указанных профилях может быть связано как с повышением распыления облучаемой матрицы, так и с диффузией примеси вглубь образца за счет его нагрева ионным пучком в процессе имплантации. Влияние ИИО на профиль распределения Sb показано на рис. 2 кривыми 3 и 4,

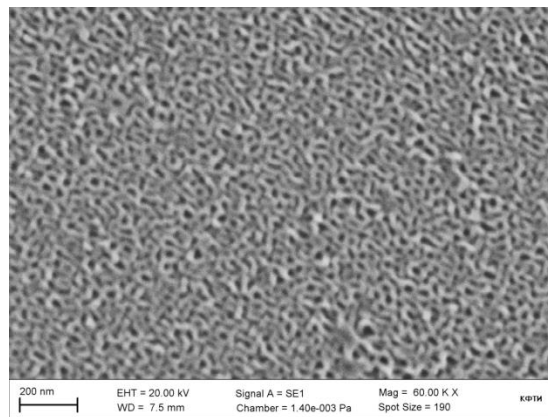


Рис. 1. СЭМ изображение поверхности монокристалла p-Ge, имплантированного ионами Sb^{++} (80 кэВ, $1 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$)

Fig. 1. SEM image of p-Ge single crystal surface implanted with Sb^{++} ions (80 keV, $1 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$)

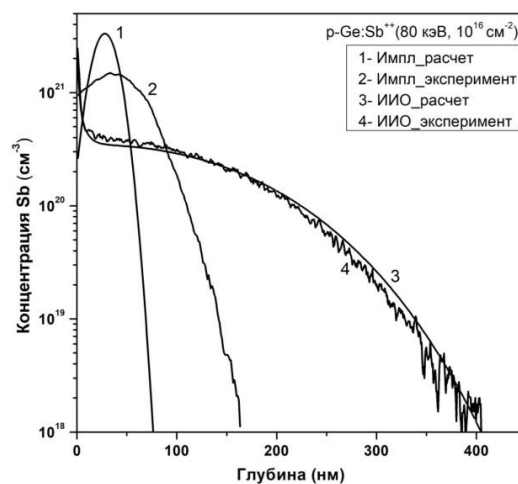


Рис. 2. ВИМС-профили распределения атомов Sb в Ge после ионной имплантации (кривая 2) и последующего ИИО (300 кэВ, 0.5 Дж/см²) (кривая 4). Также приведены соответствующие расчетные профили (кривые 1 и 3)

Fig. 2. SIMS profiles of the distribution of Sb atoms in Ge after ion implantation (curve 2) and followed annealing (300 keV, 0.5 J/cm²) (curve 4). Also shown are the corresponding calculated profiles (curves 1 and 3).

которые соответствуют расчетным и экспериментальным данным. Экспериментальная кривая демонстрирует как вытеснение части примеси Sb к поверхности в виде узкого пика (сегрегации), так и ее диффузию вглубь Ge (до 0.4 мкм на уровне 10^{18} см^{-3}). При этом интегральное количество Sb в имплантированном образце после ИИО уменьшилось на 30% до значения $7 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$, по-видимому, за счет испарения примеси с поверхности. Расчетный профиль Sb после ИИО, был получен по методике, описанной в [6], и с учетом сегрегации. Подгонка расчетной кривой к экспериментальной позволила получить значения коэффициента диффузии примеси D_{Sb} в расплаве ($D_{\text{Sb}} = 4 \times 10^{-4} \text{ см}^2/\text{с}$) и неравновесного коэффициента сегрегации ($k_{\text{Sb}} = 0.5$), значительно превышающего равновесный коэффициент, составляющий 0.003.

Исследования структуры имплантированного

слоя Ge:Sb до и после ИИО, проведенные методом РД в скользящих лучах (угол падения $\varphi = 1-3^\circ$), приведены на рис. 3. Из результатов РД исследований следует, что имплантированный слой имеет смешанную аморфно-поликристаллическую структуру, что выражено в виде относительно узких пиков поликристаллического Ge, смещенных влево на $0.2^\circ-0.4^\circ$ относительно табличных значений, на фоне аморфного «пьедестала» (рис. 3, кривая 1).

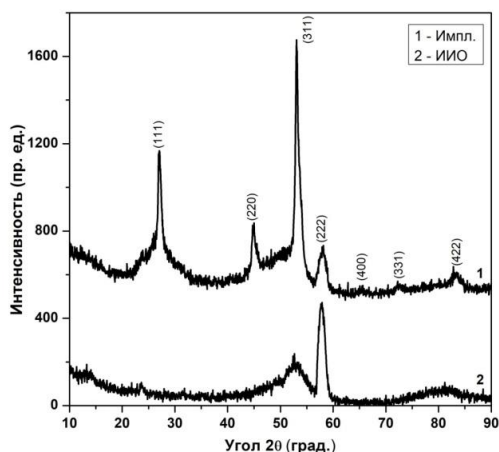


Рис. 3. Спектры РД в скользящих лучах ($\varphi = 2^\circ$) монокристалла Ge(100) после имплантации ионами Sb^{++} (спектр 1) и последующего ИИО (спектр 2)

Fig. 3. X-ray spectra in gliding rays ($\varphi = 2^\circ$) of a Ge (100) single crystal after implantation with Sb^{++} ions (spectrum 1) and followed annealing (spectrum 2)

Образование поликристаллической фазы Ge в слое может быть связано с нагревом образца ионным пучком, поскольку образец не имел хорошего теплового контакта с держателем. Оценка максимальной температуры нагрева поверхности образца, исходя из мощности ионного пучка (~ 0.16 Вт) и потерь тепла только на тепловое излучение, дает величину близкую к 200°C , что может быть достаточно для зарождения поликристаллической фазы. Из Рис. 3 (кривая 2) также видно, что влияние ИИО на имплантированный слой Ge:Sb выражено в исчезновении пиков (111) и (220) поликристаллической фазы Ge (пики (311) и (222) обусловлены подложкой), что свидетельствует о трансформации структуры слоя в монокристалл.

С целью детального исследования влияния высокой внедренной концентрации примеси Sb на решетку Ge были проведены измерения РД в геометрии $\theta-2\theta$ с высоким (шаг 0.005°) угловым разрешением в области пика Ge(004). Проведенные измерения (Рис.4) показали наличие пика при $2\theta=65.795^\circ$, обусловленного растяжением решетки Ge примесью Sb. Используя зависимость относительного изменения параметра решетки легированного слоя Ge:Sb от концентрации примеси Sb в виде $(a-a_0)/a_0 = \beta N_d$ из работы [7], где a_0 – параметр решетки подложки Ge, a – параметр решетки слоя Ge:Sb, β – коэффициент пропорциональности, равный $7.8 \times 10^{-24} \text{ см}^3$, а N_d – концентрация примеси в положении замещения.

Поскольку относительная деформация решетки в слое Ge:Sb составила 0.262%, то концентрация

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 (рис. 2) такая концентрация приходится на область толщиной около 100 нм от поверхности (без учета сегрегационного пика).

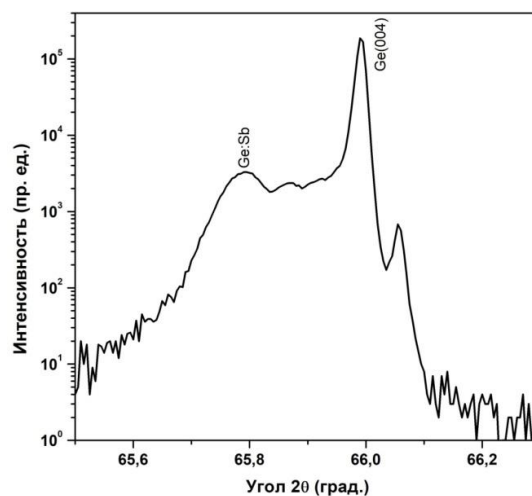


Рис. 4. Спектр РД высокого разрешения, снятый в области пика Ge(004), для образца Ge после ионной имплантации и последующего ИИО

Fig. 4. High resolution XRD spectrum, taken in the region of the Ge (004) peak, for the Ge sample after ion implantation and followed annealing

С помощью бесконтактного метода ИК-отражения также возможно оценить концентрацию носителей в слое, поскольку существует корневая зависимость характеристической плазменной частоты от концентрации электронов вида $\omega_p \sim (n/m^*)^{0.5}$ [8]. В спектрах ИК-отражения положение плазменной частоты обычно соответствует глобальному минимуму и при концентрациях выше 10^{19} см^{-3} такой минимум может быть отчетливо виден.

На рис. 5 показан спектр ИК-отражения Ge после ионной имплантации и ИИО. С использованием данных из работы [8] из положения минимума отражения для $\omega_p = 0.42$ эВ была определена концентрация электронов в образце, которая составила $n = 2.2 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$. Полученная величина сравнима с концентрацией электрически активной Sb, определенной из рентгеновских данных.

Измерения слоевого сопротивления отожженного образца дали значения $R_s = 5.2 \text{ Ом}/\square$. Проведенные Холловские измерения в магнитном поле 0.35 Тл 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 (Рис. 2). Это означает, что значительная доля Sb в образце становилась электрически активной.

Результаты исследований ФЛ-свойств полученных слоев Ge:Sb приведены на Рис. 6. Спектр ФЛ имплантированного образца Ge (кривая 1 на рис. 6) демонстрирует полосу ФЛ Гауссовой формы с максимумом при 0.694 эВ. Положение данного максимума соответствует запрещенной зоне Ge, отсчитываемой от дна непрямой L-долины. Полагается,

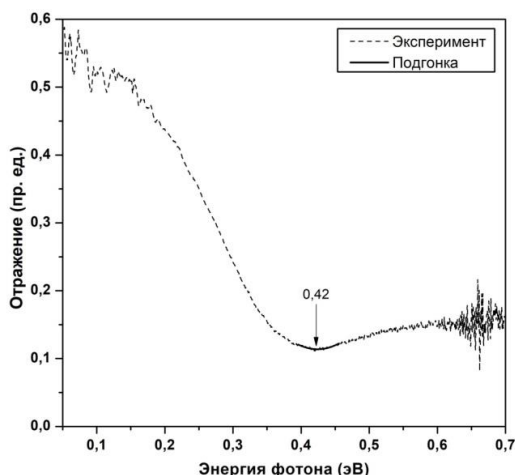


Рис. 5. Спектр ИК-отражения образца Ge после имплантации ионами Sb^{++} и последующего ИИО. Стрелка указывает на положение глобального минимума, соответствующего плазменной частоте

Fig. 5. IR-reflection spectrum of a Ge sample after implantation with Sb^{++} ions and followed annealing. The arrow indicates the position of the global minimum corresponding to the plasma frequency

что данный сигнал связывается с рекомбинацией носителей заряда в областях Ge образца, не подвергнутых воздействию имплантированных ионов Sb^{++} .

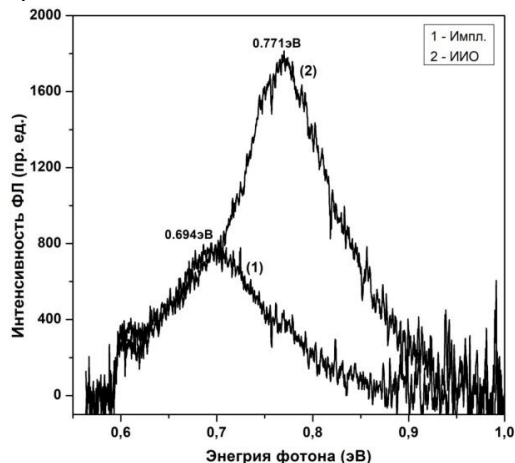


Рис. 6. Спектры ФЛ ($T = 300 \text{ K}$) образца Ge после имплантации ионами Sb^{++} (кривая 1) и последующего ИИО (кривая 2). Цифры указывают на положение максимумов полос ФЛ.

Fig. 6. Photoluminescence spectra ($T = 300 \text{ K}$) of a Ge sample after implantation with Sb^{++} ions (curve 1) and followed annealing (curve 2). The numbers indicate the position of the maxima of the PL bands

Спектр ФЛ образца после ИИО (рис. 6, кривая 2) показывает возникновение интенсивной полосы с максимумом при 0.771 эВ при сохранении сигнала в области 0.694 эВ. В этом случае сигнал в районе 0.694 эВ как и раньше связывается с сигналом от исходной p-Ge подложки, а более высокоэнергетичный сигнал ФЛ – с рекомбинацией электронов из Г-долины в имплантированном Ge:Sb слое, подвергнутом ИИО. Появление интенсивного сигнала ФЛ от Ge:Sb слоя после ИИО указывает, что дан-

ный тип отжига позволяет эффективно восстановить кристаллическую структуру имплантированных слоев и существенно уменьшить в них концентрацию центров безызлучательной рекомбинации.

Заключение

Впервые изучено воздействие мощных импульсных ионных пучков (C^+ , H^+) на слой Ge, имплантированный ионами Sb. Исследованы морфология поверхности, глубинное распределение Sb, кристаллическая структура слоев Ge:Sb, концентрация электрически активных атомов Sb и фотолюминесценция слоев Ge:Sb при 300 K. Полученные данные свидетельствуют об исчезновении пористой структуры на поверхности имплантированного образца, вследствие его 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 приводило к диффузии Sb на эту глубину. Оценен коэффициент диффузии Sb в расплаве Ge ($D_{\text{Sb}} = 4 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$) и неравновесный коэффициент сегрегации ($k_{\text{Sb}} = 0.5$). Из спектров рентгеновской дифракции и плазменного отражения оценена концентрация электронов в слое, составившая $(2 \pm 3) \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. Электрические измерения показали низкое слоевое сопротивление $R_s = 5 \text{ Ом}/\square$ и высокую слоевую концентрацию носителей (по Холлу) $N_s = 6 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$. Спектр ФЛ демонстрировал усиление прямозонной люминесценции в виде полосы при 0.771 эВ после ИИО.

Работа выполнена в рамках Государственного задания КФТИ ФИЦ КазНЦ РАН.

Библиографические ссылки / References

1. Liu J., Kimerling L.C., Michel J. Monolithic Ge-on-Si lasers for large-scale electronic-photon integration. *Semicond. Sci. Technol.* 2012; 27:094006 (1-13).
2. Bruno E., Scapellato G.G., Bisognin G., Carria E., Romano L., Carnera A., et al. High-level incorporation of antimony in germanium by laser annealing. *J. Appl. Phys.* 2010; 108: 124902 (1-6).
3. Huang S.-H., Lu F.-L., Huang W.-L., Huang C.-H., Liu C.-W. The $\sim 3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ electron concentration and low specific contact resistivity of phosphorus-doped Ge on Si. *IEEE Elect. Dev. Lett.* 2015; 36(11): 1114-1117.
4. Wang C., Li C., Wei J., Lin G., Lan X., Chi X., et al. High-performance Ge p-n photodiode achieved with preannealing and excimer laser annealing. *IEEE Phot. Technol. Lett.* 2015; 27(14):1485-1488.
5. Lin G., Wang C., Li C., Chen C., Huang Z., Huang W., et al. Strong electroluminescence from direct band and defects in Ge n+/p shallow junctions at room temperature. *Appl. Phys. Lett.* 2016; 108: 191107 (1-5).
6. Batalov R.I., Bayazitov R.M., Novikov H.A., Faizrahmanov I.A., Shustov V. A., Ivlev G.D. Nanosecond-pulse annealing of heavily doped Ge:Sb layers on Ge substrates. *Russ. Microelectr.* 2018; 47(5): 354-363.
7. Xu C., Senaratne C.L., Kouvetakis J., Menendez J. Experimental doping dependence of the lattice parameter in n-type Ge. *Phys. Rev. B.* 2016; 93: 041201(1-5).
8. Baldassarre L., Sakat E., Frigerio J., Samarelli A., Gallacher K., Calandrini E., et al. Midinfrared plasmon-enhanced spectroscopy with germanium antennas on silicon substrates. *Nano Lett.* 2015; 15: 7225-7231.