

УДК 533.376
 EDN: ZBLQDO

PACS: 85.30.-z

Моно- и поликристаллические пленки германия и германий-олова, легированные атомами галлия в процессе газофазного осаждения

© В. Г. Шенгуров¹, А. М. Титова^{1,*}, Н. А. Алябина¹, С. А. Денисов¹, В. Ю. Чалков¹,
 В. Н. Трушин¹, А. В. Кудрин¹, Ю. Н. Бузынин²

¹ *Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет
 им. Н. И. Лобачевского, г. Нижний Новгород, 603950 Россия*

* *E-mail: asya_titova95@mail.ru*

² *Институт физики микроструктур РАН,
 Нижегородская обл. Кстовский район, д. Афонино, 603950 Россия*

*Статья поступила в редакцию 25.02.2025; после доработки 31.03.2025; принята к публикации 11.08.2025
 Шифр научной специальности: 2.2.6*

Моно- и поликристаллические пленки Ge и GeSn, in situ легированные атомами Ga, которые испарялись из источника Ge:Ga, выращивали методом HW CVD на подложках Si(100) и SiO₂/Si(100). Методами рентгеновской дифракции, а также методами холловских измерений и CV-профилометрии исследованы их структурные и электрические свойства. При соиспарении легирующей примеси (Ga) из сублимирующего источника Ge:Ga в газофазном осаждении Ge с разложением GeH₄ на «горячей нити», внедрение атомов Ga в растущую пленку контролировали путем изменения температуры подложки от 300 до 500 °C или соотношения потоков Ga и Ge. Для повышения потока атомов Ga из источника Ge:Ga в нем формировали зону расплава, что позволило увеличить концентрацию дырок в поликристаллических пленках GeSn:Ga до $5,4 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$.

Ключевые слова: эпитаксия; поликристаллические пленки; GeSn; легирование.

DOI: 10.51368/1996-0948-2025-4-74-80

Введение

Пленки твердого раствора GeSn являются альтернативным пост-кремниевым материалом опто- и микроэлектроники, поскольку они обладают более высокой подвижностью носителей заряда, чем Si и Ge. Добавление Sn в решетку Ge, помимо достижения прямозонности материала, приводит к меньшей эффективной массе и большей подвижности носителей по сравнению с Si и Ge. В настоящее время поликристаллические пленки GeSn на диэлектрических подложках с высокими транспортными параметрами привлекают большое внимание исследователей из-за возможности создания на их основе различных

опто- и микроэлектронных устройств. Важно заметить, что для некоторых приборных применений, таких как трехмерные интегральные схемы (3D ИС), матрицы управления жидкокристаллических (ЖК) дисплеев безальтернативным вариантом является применение поликристаллических пленок, в частности, GeSn. Обусловлено это тем обстоятельством, что при переходе к 3D ИС монокристаллическую структуру пленок с высокими электрофизическими характеристиками, возможно, обеспечить лишь в первой слое, образующемся на монокристаллической подложке. Как только на этот слой наносится изолирующий оксид или металл, это приводит к формированию аморфной или поликристаллической структу-

ры последующих слоев. Невозможно получить слой с монокристаллической структурой и на стеклянных аморфных подложках жидкокристаллического дисплея. Для получения поликристаллических плёнок GeSn с высокой подвижностью носителей, их формируют на диэлектрических подложках путем перекристаллизации аморфных пленок GeSn с использованием твердофазной кристаллизации (SPC) [1, 2], лазерного отжига [3, 4], и кристаллизации, индуцированной металлом [5, 6].

В настоящее время для увеличения подвижности дырок в поликристаллических плёнках GeSn, стремятся увеличить размер зерен, чаще всего, путем рекристаллизации аморфных плёнок GeSn с использованием SPC, которая большей частью проводится при длительном отжиге (450°C до 50 часов) в печи сопротивления в потоке инертных газов. Следует заметить, что при разработке таких устройств, как 3D ИС и матрицы управления ЖК-дисплеев, необходимо использовать низкотемпературный процесс в пределах теплового бюджета 400°C в течение 2 часов, что является максимально допустимым режимом термообработки без ухудшения характеристик электронных устройств на нижних пленках при 3D ИС и подложек-экранов ЖК-дисплеев.

В связи с этим необходимы методы осаждения пленок в условиях низкого теплового бюджета, среди которых значительные преимущества имеет метод газофазного осаждения с разложением моногермана на «горячей нити» – Hot Wire Chemical Vapor Deposition (HWCVD). В отличие от традиционного CVD метода термическое разложение прекурсора (GeH_4), в процессе HWCVD происходит не на подложке, а на горячей нити, находящейся вблизи подложки. В результате осаждение пленки происходит с высокой скоростью и при низкой температуре. По-видимому, метод HWCVD будет перспективным и для осаждения пленок GeSn на аморфных подложках, нагретых до столько же низких температур.

В то же время, на сегодняшний день имеется мало информации относительно поведения легирующих примесей в поликристаллических пленках GeSn и свойств этих пленок. В частности, малоизученным остается вопрос *in situ* легирования поликристаллических пленок GeSn *p*-типа. Среди легирующих примесей такого типа привлекает внимание

галлий (Ga), который имеет более высокую растворимость в матрице Ge, чем бор и алюминий [7]. Целью работы является исследование *in situ* легирования атомами Ga моно- и поликристаллических пленок GeSn в процессе их роста методом HWCVD. Ранее [8] нами было показано, что данный метод может быть успешно применен для роста высококачественных эпитаксиальных слоев Ge на Si(001) при низкой температуре ($\sim 350^\circ\text{C}$).

Методика эксперимента

Осаждение моно- и поликристаллических плёнок Ge и GeSn проводили методом HWCVD на установке, разработанной в НИФТИ ННГУ. Схема установки приведена на рисунке 1.

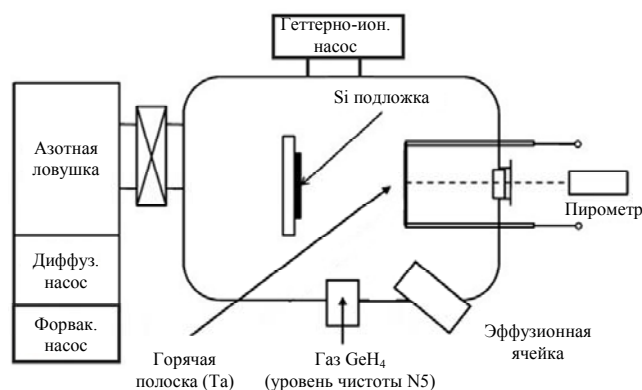


Рис. 1. Схема установки для выращивания поликристаллических пленок GeSn методом HWCVD

Из-за термодинамической нестабильности твердых растворов GeSn рост пленок проводился при условиях, далеких от равновесных, т. е. при низких температурах ($T_s = 250\text{--}350^\circ\text{C}$).

Подложки нагревались радиационно, с использованием разработанного нами устройства нагрева. Базовое давление в ростовой камере составляло $\sim 5 \times 10^{-9}$ Торр и создавалось титановыми геттерно-ионными насосами (ГИН). Предварительная откачка ГИНов и ростовой камеры осуществлялась диффузионным насосом и форвакуумным насосом. Диффузионный насос позволяет откачивать любые газы (в том числе и моногерман) в атомарном и молекулярном состоянии. Над диффузионным насосом располагалась азотная ловушка, препятствующая обратной диффузии масла из

форвакуумного и диффузионного насосов в объем ростовой камеры. Поток атомов германия создавали путем разложения на нагретой до 1400 °С танталовой полоске моногермана (GeH_4) чистоты N5, напускаемого в ростовую камеру до давления 4×10^{-4} Торр. Давление моногермана в ростовой камере в процессе выращивания поликристаллических пленок GeSn поддерживалось постоянным с помощью системы напуска газа. Поток Sn создавали испарением его из стандартной эффузионной ячейки. Поскольку *in situ* легирование поликристаллических пленок GeSn в процессе HWCVD атомами Ga, испаряемыми из источника Ge:Ga, проводилось впервые, то первоначально необходимо было выявить закономерности переноса легирующей примеси из источника в эпитаксиальную пленку.

Для создания подконтактных областей приборов нужны поликристаллические пленки с высокой (до 10^{20} см^{-3}) концентрацией легирующей примеси. В данной работе нами применен метод испарения примеси из зоны расплава, сформированной на Ge:Ga источнике при повышении величины тока, пропускаемого через источник, до появления на его поверхности зоны расплава. При этом, поскольку величина коэффициента диффузии атомов Ga в расплаве полупроводника на несколько порядков выше по сравнению с коэффициентом диффузии в твердом состоянии [9], то плотность потока примеси увеличивается и это приводит к увеличению концентрации Ga в осаждаемых пленках GeSn.

Структура монокристаллических и поликристаллических пленок GeSn, выращенных на подложках $\text{SiO}_2/\text{Si}(001)$ была изучена методом рентгеновской дифрактометрии высокого разрешения на дифрактометре BrukerD8 Discover. Электрические параметры пленок Ge и GeSn исследовали методом Ван-дер-Пау, при комнатной температуре на установке Nanometrics H5500PC. Распределение концентрации носителей заряда по толщине монокристаллических пленок определяли методом C-V профилирования.

Результаты эксперимента и их обсуждение

Нами был исследован перенос атомов Ga из источника Ge: Ga (Ge марки ГДГ 0,003 с

концентрацией Ga $\sim 1 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$) в эпитаксиальную пленку Ge от температуры подложки в интервале от 300 до 500 °С. Скорость роста пленок Ge составила ~ 12 нм/мин. Толщина выращенных пленок составляли $1 \div 2$ мкм. Зависимость концентрации дырок в пленке Ge:Ga от обратной температуры роста представлена на рисунке 2. Видно, что она носит экспоненциальный характер. Энергия активации легирования, вычисленная по наклону графика составляла 20,3 Ккал/моль.

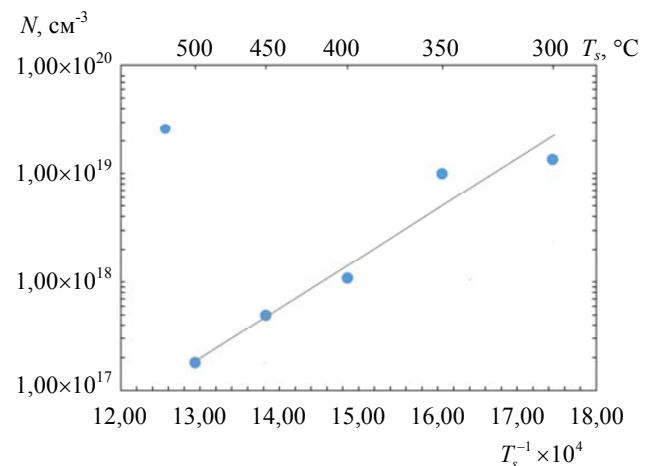


Рис. 2. Зависимость концентрации дырок в эпитаксиальных слоях Ge:Ga от температуры подложки

Исследование переноса примеси Ga из сублимирующего источника Ge:Ga в пленку Ge в процессе роста Ge/Si(001) методом HWCVD показало, что выбирая соответствующий источник и варьируя температуру роста, можно получать пленки с концентрациями дырок от $1 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$ до $1 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Контроль концентрации легирующей примеси в пленках осуществляли также соотношением атомных потоков Ga/Ge при постоянной скорости роста $v = 12$ нм/мин и температуре подложки $T_s = 350$ °С. Следует подчеркнуть простоту и надежность данного метода легирования при получении эпитаксиальных пленок со средним и высоким уровнем концентрации примеси. Выращивание высоколегированных пленок сопряжено с максимальным снижением температуры роста. Важно заметить, что метод HW CVD благодаря наличию сурфактанта – атомарного водорода позволяет получать при низких температурах (300 °С) совершенные по структуре слои Ge:Ga на Si(001). В таблице 1 приведены

структурные параметры (по данным метода РД) пленок Ge:Ga/Si(001). Для сравнения в этой серии опытов были дополнительно выращены нелегированные пленки Ge. Как видно из таблицы легирование галлием приводит к улучшению структурного совершенства

пленок Ge, о чем говорит снижение параметра FWHM.

На рисунке 3 приведен профиль распределения концентрации дырок в эпитаксиальной пленке Ge:Ga/Si(001), выращенной при температуре ~ 325 °С.

Таблица 1

Условия роста и структурные параметры пленок Ge/Si(001) и Ge:Ga/Si(001)

№ п/п	1	2	3	4	5
Тип пленки	Ge	Ge:Ga	Ge:Ga	Ge:Ga	Ge:Ga
T_s , °С	300	300	350	450	500
Толщина, мкм	1,5	1,6	2,0	0,8	1,4
FWHM, угл. мин	6,9	3,87	3,75	5,7	2,898

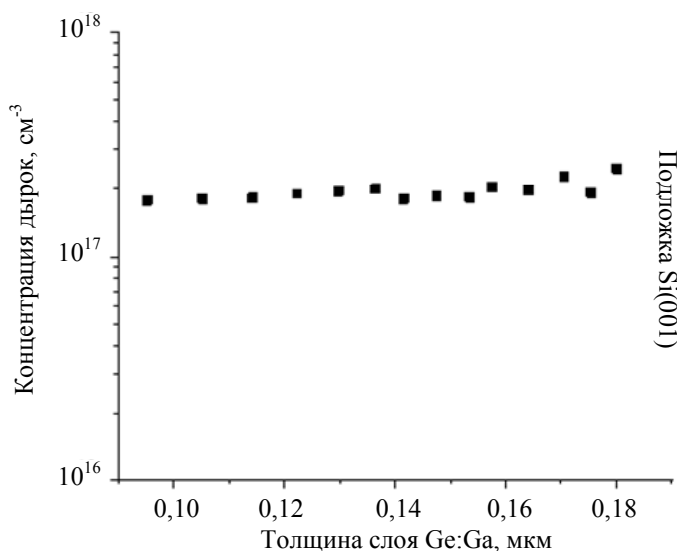


Рис. 3. Распределение концентрации дырок по толщине эпитаксиального слоя Ge:Ga/Si(001) выращенной при $T_s = 325$ °С

Концентрацию дырок в эпитаксиальной пленке определили из данных зависимости емкости диода с n^+p -переходом, расположенным между подложкой и слоем. Видно, что начиная от подложки и почти по всей измеренной толщине пленки концентрация дырок распределена однородно на уровне $\sim 2 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Отметим, что это значение было получено и при определении концентрации дырок методом Ван-дер-Пау при выращивании пленки Ge:Ga на высокоомной подложке. Такое однородное распределение концентрации Ga по толщине пленки Ge указывает на то, что при ее росте не происходит поверхностной сегрегации Ga. Возможно, что такому поведению легирующей примеси способствует атомарный водород, образующийся при термическом

распаде GeH_4 на «горячей нити», который является сурфактантом и способствует послойному росту пленок Ge:Ga.

В таблице 2 приведены данные по параметрам роста (температура T_a – нити, T_{Sn} – температура эффузионной ячейки с оловом), как эпитаксиальных, так и поликристаллических пленок, а также данные по их составу (x) $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$, структурному совершенству (FWHM), электрическим параметрам (концентрация и подвижность носителей заряда, величина удельного сопротивления).

Можно отметить, что для эпитаксиальных пленок GeSn их структурное совершенство ухудшается с повышением содержания олова и улучшается при *in situ* легировании

атомами Ga. При испарении Ga из источника Ge:Ga с расплавленной зоной удалось увеличить максимальную концентрацию дырок в

поликристаллических пленках GeSn, выращенных на подложках SiO₂/Si(100), до значений $5,4 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$.

Таблица 2

Условия роста, структурные и электрические параметры эпитаксиальных и поликристаллических пленок Ge_{1-x}Sn_x

№ образца	T _{Ga} , °C	T _{Sn} , °C	Данные РД		Электрические параметры		
			x, %	FWHM, °	N, см ⁻³	μ, см ² /В·с	ρ, Ом·см
Эпитаксиальные пленки GeSn							
1	1450	1040	3,4	0,39	$2,6 \times 10^{17}$	124	0,19
2	1400	1040	3,7	0,43	$5,2 \times 10^{17}$	133	0,09
Эпитаксиальные пленки GeSn:Ga							
3	1400	1040	1,7	0,2	$4,4 \times 10^{17}$	299	0,05
4	1450	1040	2,2	0,24	$1,3 \times 10^{17}$	247	0,13
Поликристаллические пленки GeSn							
5	1400	1020	–	–	$5,9 \times 10^{18}$	34	0,03
6	1400	1030	–	–	$3,9 \times 10^{18}$	37	0,043
Поликристаллические пленки GeSn:Ga							
7	1400	1030	–	–	$5,4 \times 10^{19}$	33	0,014
8	1450	1030	–	–	$7,0 \times 10^{18}$	51	0,017

Заключение

Исследованы закономерности *in situ* легирования из сублимирующего Ge:Ga источника моно- и поликристаллических пленок Ge и GeSn в процессе их получения методом *HW CVD*. Из зависимости концентрации атомов Ga (дырок) в монокристаллических пленках Ge от температуры подложки определена энергия активации легирования, которая составляла 20,3 Ккал/моль. Однородное распределение Ga по толщине пленки Ge указывает на отсутствие поверхностной сегрегации Ga в процессе роста. Для увеличения концентрации дырок в подконтактных *p*⁺-областях оптоэлектронных приборов на основе поликристаллических пленок GeSn, выращенных на подложках SiO₂/Si(100) впервые применен метод легирования с формированием на Ge:Ga источнике зоны расплава, обеспечивающей повышение потока атомов из источника Ga и его концентрацию в пленках GeSn до значений $5,4 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$, что выше, чем в сублимирующем источнике Ge:Ga.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (№ 23-22-00156).

Конфликт интересов:

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Takeuchi W.* / Appl. Phys. Lett. 2015. Vol. 107. P. 22103.
2. *Uchida N.* / Appl. Phys. Lett. 2015. Vol. 107. P. 232105.
3. *Matsumura R.* / ECS Solid State. Lett. 2015. Vol. 4. P. 95.
4. *Takahashi K.* / Appl. Phys. Lett. 2018. Vol. 112. P. 062104.
5. *Toko K.* / Appl. Phys. Lett. 2015. Vol. 106. P. 82109.
6. *Li H.* / Opt. Mater. Express. 2013. Vol. 3. P. 1385.
7. *Shengurov V. G.* / Semiconductors. 2015. Vol. 49. № 10. P. 1411–1414.
8. *Глазов В. М., Земсков В. С.* Физико-химические основы легирования полупроводников: Монография. – М.: Наука, 1967.
9. *Шенгуров В. Г.* / Поверхность. Физика, химия, механика. 1994. № 10–11. С. 44–50.
10. *Болтакс Б. И.* Диффузия в полупроводниках. – М.: Гос. изд-во физ.-мат. литературы, 1961.

In situ Ga-doped mono- and polycrystalline Ge and GeSn films deposited by HW CVD

V. G. Shengurov¹, A. M. Titova^{1,*}, N. A. Alyabina¹, S. A. Denisov¹, V. Yu. Chalkov¹,
V. N. Trushin¹, A. V. Kudrin¹ and Yu. N. Buzynin²

¹Lobachevskii State University of Nizhnii Novgorod, Nizhnii Novgorod, 603950 Russia

*E-mail: asya_titova95@mail.ru

²Institute of Microstructure Physics of the Russian Academy of Sciences,
Nizhny Novgorod Region, Kstovo region, Afonino, 603087 Russia

Received 25.02.2025; revised 31.03.2025; accepted 11.08.2025

Mono- and polycrystalline Ge and GeSn films doped in situ with Ga atoms evaporated from a Ge:Ga source were grown by HW CVD on Si(100) and SiO₂/Si substrates. Their structural and electrical properties were studied using X-ray diffraction, Hall measurements, and CV-profilometry. During co-evaporation of the dopant from a sublimating Ge:Ga source in the vapor-phase deposition of Ge with the decomposition of GeH₄ on “hot wire”, the incorporation of Ga atoms into the growing film was controlled by changing the substrate temperature from 300 to 500 °C on the ratio of Ga and Ge flows. To increase the Ga atom flux from the Ge:Ga source, a melt zone was formed in it, which made it possible to increase the hole concentration in the polycrystalline GeSn films to $5.4 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$.

Keywords: epitaxy; polycrystalline films; GeSn; alloying.

REFERENCES

1. Takeuchi W., Appl. Phys. Lett. **107**, 22103 (2015).
2. Uchida N., Appl. Phys. Lett. **107**, 232105 (2015).
3. Matsumura R., ECS Solid State. Lett. **4**, 95 (2015).
4. Takahashi K., Appl. Phys. Lett. **112**, 062104 (2018).
5. Toko K., Appl. Phys. Lett. **106**, 82109 (2015).
6. Li H., Opt. Mater. Express. **3**, 1385 (2013).
7. Shengurov V. G., Semiconductors **49** (10), 1411–1414 (2015).
8. Glazov V. M. and Zemskov V. S. Physicochemical foundations of doping semiconductors: Monograph, Moscow, Nauka, 1967.
9. Shengurov V. G., Surface. Physics, Chemistry, Mechanics, № 10-11, 44–50 (1994).
10. Boltaks B. I., Diffusion in Semiconductors. Moscow, State Publishing House of Physics and Mathematics Literature, 1961.

Об авторах

Шенгуров Владимир Геннадьевич, ведущий научный сотрудник, Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского (603950, г. Нижний Новгород, просп. Гагарина, 23, корп. 3). E-mail: shengurov@nifti.unn.ru Author ID 121826

Титова Анастасия Михайловна, младший научный сотрудник, Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского (603950, г. Нижний Новгород, просп. Гагарина, 23, корп. 3). E-mail: asya_titova95@mail.ru

Алябина Наталья Алексеевна, ведущий инженер, Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского (603950, г. Нижний Новгород, просп. Гагарина, 23, корп. 3). Author ID 38741

Денисов Сергей Александрович, заведующий лабораторией, Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского (603950, г. Нижний Новгород, просп. Гагарина, 23, корп. 3). E-mail: denisov@nifti.unn.ru SPIN-код РИНЦ 2743-6356, Author ID 624171

Чалков Вадим Юрьевич, инженер, Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского (603950, г. Нижний Новгород, просп. Гагарина, 23, корп. 3). E-mail: chalkov@nifti.unn.ru Author ID 125938

Трушин Владимир Николаевич, ведущий научный сотрудник, Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского (603950, г. Нижний Новгород, просп. Гагарина, 23, корп. 3). E-mail: trushin@phys.unn.ru SPIN-код РИНЦ 9995-2987, Author ID 27460

Кудрин Алексей Владимирович, старший научный сотрудник, Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского (603950, г. Нижний Новгород, просп. Гагарина, 23, корп. 3). E-mail: kudrin@nifti.unn.ru SPIN-код РИНЦ 4194-2289, Author ID 612878

Бузынин Юрий Николаевич, научный сотрудник, Институт физики микроструктур РАН (603950, Россия, Нижегородская область, Кстовский район, д. Афонино, ул. Академическая, д. 7). E-mail: byzynin@ipmras.ru Author ID 28166