УДК 546.28

РАСШИРЕНИЕ ИК ПОГЛОЩЕНИЯ КРЕМНИЯ ПОСРЕДСТВОМ ЕГО ЛЕГИРОВАНИЯ АТОМАМИ СЕРЫ

И. М. Подлесных[1], М. С. Ковалев[1,2], Е. Н. Кабачков[3,4], В. А. Дравин[1], С. И. Кудряшов[1,2]

Расширение спектрального диапазона поглощения кристаллического кремния до ближней и средней инфракрасной области возможно посредством его легирования с помощью технологий ионной имплантации и последующего отжига. Импульсный лазерный отжиг позволяет провести устранение ионно-индуцированных дефектов, рекристаллизацию кристаллической структуры и активацию примеси. В данной статье мы проводим комплексный анализ кристаллической структуры полученных образцов, а также его химических, оптических и электрических характеристик.

Ключевые слова: кремний, сера, легирование, ионная имплантация, импульсный лазерный отжиг, инфракрасное поглощение.

Введение. Большинство исследований в области твердотельной микроэлектроники посвящено управлению уровнями легирования для достижения определенных свойств полупроводников. Основной способ модификации свойств – это внедрение примесей или дефектов в полупроводниковые структуры [1]. Технологический прогресс привел к появлению эффективных методов неравновесного легирования полупроводников, особенно кремния. Ионная имплантация и наносекундный импульсный лазерный отжиг (ИЛО) позволяют достичь глубоких уровней (энергия ионизации 0.1–0.5 эВ) примесей в запрещенной зоне кремния [2, 3]. Кроме того, для формирования достаточного числа центров примесного поглощения концентрация легирования должна быть на несколько

[1] ФИАН 119991 Россия, Москва, Ленинский пр-т, 53; e-mail: i.podlesnykh@lebedev.ru.

[2] МГТУ им. Н.Э. Баумана, 105005 Россия, Москва, 2-я Бауманская ул., 5, стр. 1.

[3] ФГБУН ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук, 142432 Россия, Московская область, г. Черноголовка, пр-т Академика Семенова, 1.

[4] ИФТТ РАН, 142432 Россия, г. Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, 2.

порядков выше, чем предел равновесной растворимости в кремнии (типовое значение: 10^{15}–10^{16} см$^{-3}$), что достигается комбинацией вышеуказанных методов [4, 5].

В ранних исследованиях неравновесное легирование достигалось путем облучения поверхности кремния лазерными импульсами ультракороткой длительности в примесно-содержащей среде, к примеру в SF_6 или CS_2 [6–8]. В процессе обработки атомы примеси диффундировали в глубь кремния, но при этом формировалась светоулавливающая нано- и микроструктура ("черный кремний") [9]. При этом поглощательная способность сильно возрастала. Однако вследствие нескольких механизмов поглощения в интерпретации результатов легирования наблюдались сложности. К тому же формировавшаяся структура негативно влияла на электрические характеристики фотоприемников на основе "черного кремния" из-за сильной поверхностной рекомбинации носителей. Поэтому исследования по неравновесному легированию перешли к более контролируемому технологическому подходу – ионной имплантации и последующему ИЛО.

В данной работе мы провели анализ структурных, химических, оптических и электрофизических свойств образцов кремния, имплантированных атомами серы, а также провели процедуру ИЛО с целью восстановления их кристалличности. В работе был определен наилучший режим ИЛО, при котором удавалось достичь наилучшей рекристаллизации образцов после ионной имплантации. Наряду с улучшением кристалличности образцов важно было достичь значительного поглощения образцов за краем собственного поглощения кремния.

Методы и материалы. В качестве исходного образца для ионной имплантации и последующего ИЛО была выбрана нелегированная монокристаллическая подложка кремния (Si) с двухсторонней полировкой, с кристаллографической ориентацией (100) и удельным сопротивлением > 1 кОм·см. Предварительно с пластиной Si была проведена процедура удаления поверхностного оксида (SiO_2) посредством ее погружения в раствор плавиковой кислоты. В дальнейшем образец был промыт в дистиллированной воде и высушен сжатым воздухом.

Имплантация кремниевой пластины однозарядными S^+ ионами происходила на ионно-лучевом ускорителе. В качестве исходного материала для получения ионов выступал кристалл сульфида кадмия. Имплантация проводилась в 5 этапов с различными дозами (от $0.26 \cdot 10^{16}$ до $1.96 \cdot 10^{16}$ см$^{-2}$) и энергиями (от 300 до 40 КэВ) ионов для достижения равномерного профиля концентрации атомов серы по глубине до 400 нм. Расчет-

ная объемная концентрация примеси в приповерхностном слое образца (Si:S) составила приблизительно 10^{21} см$^{-3}$.

Nd:YAG лазерная система QX500 (Solar Laser Systems, Беларусь) использовалась для проведения ИЛО образца. Максимальная энергия, длительность и частота следования импульсов составляли 80 мДж, 10 нс и 20 Гц, соответственно, а длина волны излучения – 532 нм. Длина волны излучения была подобрана таким образом, чтобы обеспечить образование расплава на глубине большей, чем глубина имплантированного приповерхностного слоя. Для фокусировки лазерного пучка и сканирования поверхности использовались цилиндрическая линза с фокусным расстоянием 200 мм (приблизительный размер пятна фокусировки – 2800×140 мкм^2 по уровню $1/e^2$) в сочетании с 2-координатным моторизированным столиком. Эксперименты по лазерному отжигу проводились при нормальном падении луча в среде гексафторида серы (SF_6), подававшегося в изолированную камеру под давлением 2×10^5 Па для замещения атмосферных газов и водяных паров.

Анализ кристалличности образца до и после ИЛО проводился с помощью 3D конфокальной сканирующей спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) с использованием микроскопа-спектрометра Confotec 350 (SOL instruments, Беларусь). Длина волны возбуждающего излучения составляла 532 нм, а спектральное разрешение спектрометра – 0.5 см$^{-1}$. Химический состав полученного после ИЛО образца исследовался посредством рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) с помощью электронного спектрометра для химического анализа Specs PHOIBOS 150 MCD-9, оснащенного рентгеновской трубкой с магниевым анодом (Mg Kα – излучение 1253.6 эВ). Съемка спектров РФЭС проводилась при базовом вакууме $\sim 3 \cdot 10^{-10}$ мбар в аналитической камере спектрометра. Спектры регистрировались в режиме постоянной энергии пропускания (40 эВ для обзорного спектра и 10 эВ для отдельных линий). Обзорный спектр записывался с шагом 1 эВ, спектры отдельных линий – с шагом 0.1 эВ. Для определения распределения химического состава по глубине пластины применялась обработка поверхности образца пучком ионов Ar^+ с различными временами травления.

Спектры пропускания и отражения поверхности образца до и после проведения ИЛО измерялись в вакууме в диапазоне длин волн от 0.8 мкм до 20 мкм на ИК-спектрометре VERTEX, Bruker (Германия). В дальнейшем с помощью полученных спектров были рассчитаны спектральные зависимости поглощательной способности образцов. Холловские измерения проводились при величине магнитного поля в 281 мТл, при комнатной температуре и в темноте. Были проанализированы основные электрофизические ха-

рактеристики Si:S образца до и после ИЛО – концентрация и подвижность основных носителей заряда, а также их тип.

На начальном этапе исследований с целью подбора оптимального режима ИЛО изменялась плотность энергии лазерного излучения, воздействующего на поверхность кремния, в диапазоне от 0.1 до 2.0 Дж/см^2 с шагом 0.1 Дж/см^2. Расчет плотности энергии проходил по методике, схожей с методикой, описанной в работе [10], с использованием сканирующего электронного микроскопа (СЭМ, Tescan Vega). К тому же изменялась экспозиция, то есть количество импульсов, экспонировавших одну точку поверхности, – 5, 10, 20 и 50 импульсов путем изменения скорости сканирования – 560, 280, 140 и 56 мкм/с, соответственно. Посредством анализа спектров КР для всех режимов ИЛО был выбран оптимальный, при котором происходит восстановление кристалличности образцов (т. е. наибольшее увеличение доли кристалличности), а также уменьшение радиационно-наведенных дефектов, образованных в процессе ионной имплантации. Таким образом, был выбран оптимальный режим лазерного отжига, при котором плотность энергии составляет 0.4 Дж/см^2, а экспозиция – 5 импульсов в точку. Дальнейшие исследования проводились для квадратного образца размера 5×5 мм^2 с концентрацией примеси 10^{21} см$^{-3}$ до и после ИЛО, проведенного в подобранном оптимальном режиме (0.4 Дж/см^2; 5 импульсов в точку).

Результаты и обсуждение. Кристалличность образца исследовалась посредством анализа спектров КР, снятых в 100 точках в рамках небольшой области (100×100 мкм^2) Si:S образца. В дальнейшем спектры были усреднены для интегральной оценки по всей площади образца. Расчётная глубина анализа составляет 1 мкм, соответствующая глубине проникновения возбуждающего излучения (532 нм) в кремний. На рис. 1 изображены спектры КР Si:S образца до и после проведения ИЛО, а также спектр исходного кремния. Спектр КР кремния характеризуется типовыми аморфными (170 и 480 см$^{-1}$) и кристаллическими (305, 521 и 955 см$^{-1}$) пиками. До проведения ИЛО кристаллические пики полностью отсутствуют, что соответствует спонтанной аморфизации материала при имплантации примеси. Для Si:S образца после проведения ИЛО аморфный пик на 170 см$^{-1}$ все еще наблюдается, как и несимметричность основного кристаллического пика на 521 см$^{-1}$ в области 480 см$^{-1}$, что говорит о присутствии аморфной фазы кремния в образце. Ввиду столь высокой концентрации примеси кристаллическая структура кремния не может быть полностью восстановлена после процедуры отжига. В процессе лазерного отжига при повторной рекристаллизации слоя примесь может объединяться

в отдельные кластеры, что приводит к образованию аморфных включений кремния на границе кластера и кристаллита кремния.

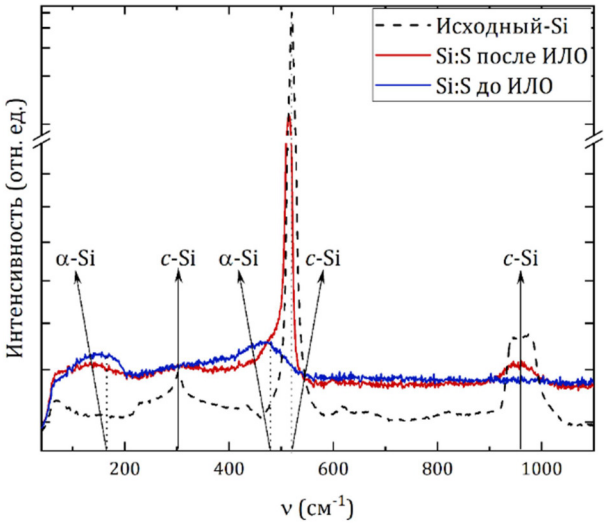


Рис. 1: *Спектры КР Si:S образца до и после проведения ИЛО, а также спектр исходного монокристаллического кремния.*

Также на рис. 1 наблюдается уменьшение интенсивности и сдвиг (в область меньших волновых чисел) основного кристаллического пика. Такой сдвиг возникает вследствие образования нанокристаллов кремния в образце. Размер нанокристаллов и доля кристалличности могут быть приблизительно рассчитаны по значению сдвига и интенсивности пиков КР [11, 12]. Полученные расчётные значения приведены в табл. 1. Таким образом, после проведения отжига в образце были образованы нанокристаллы (зерна) кремния диаметром приблизительно 2.5 нм. Причем на границах этих зерен располагаются кластеры примеси и аморфные включения. Поэтому стоит ожидать, что подвижность носителей заряда в образце будет небольшой вследствие большого числа центров рекомбинации.

Таблица 1

Сдвиг основного кристаллического пика КР кремния, соответствующие рассчитанные размеры нанокристаллов, а также доля кристалличности

Образец	Сдвиг основного кристалл. пика, $см^{-1}$	Размер нанокристалла (диаметр), нм	Доля кристалличности, %
Si:S до ИЛО	–	–	≈15
Si:S после ИЛО	5.1	2.5	≈70

На рис. 2 продемонстрированы результаты анализа химического состава методом РФЭС для основных химических соединений в образце – Si 2p (рис. 2(а)), S 2p (рис. 2(б)), O 1s (рис. 2(в)), C 1s (рис. 2(г)). В процессе ионного травления верхнего слоя наблюдалась модификация всех приведённых пиков в сторону увеличения их интенсивности с ростом глубины травления. Подобная модификация говорит об эффективном удалении поверхностного оксида (SiO_2) в процессе травления. Пик кремния Si^0 наблюдается вблизи энергии 99.9 эВ и демонстрирует наличие нанокристаллов кремния, которые были изучены в предыдущем вышеуказанном исследовании КР спектров. Фотоэлектронные (ФЭ) линии состояний серы в области энергий 160–175 эВ характеризуются двумя основными пиками. Характерный пик атомарной серы S $2p_{3/2}$ наблюдается в области энергии 162.9 эВ. Пик в области энергии 169.6 эВ соответствует химической связи серы и кислорода (сульфата) SO_4^{2-} [13]. ФЭ-линии O 1s и C 1s характеризуются локальными пиками в области энергий 532.3 эВ и 284.6 эВ, соответственно.

Из обзорных спектров РФЭС рассчитано содержание химических элементов в приповерхностных слоях образца, концентрация которых представлена в табл. 2. Пересчет времени травления в глубину РФЭС анализа проводился путем калибровки ионной пушки (∼2 нм/мин). По мере увеличения глубины анализа растет концентрация кремния и серы, а также уменьшается концентрация кислорода и углерода. Подобное распределение демонстрирует значительное загрязнение приповерхностного слоя (10–20 нм) образца. Диффузия углерода в глубь образца происходит в процессе ионной имплантации, а внедрение кислорода (перераспределение атомов из поверхностного оксида в глубь образца) вследствие лазерного отжига в процессе образования расплава. Также в приповерхностном слое наблюдается содержание атомов фтора, который диффундирует при проведении ИЛО в атмосфере элегаза SF_6.

Таблица 2

Анализ химического состава образца Si:S после проведения ИЛО

Время травления, с	Глубина анализа, нм	Концентрация элементов, ат.%						
		Si 2p	S 2p	O 1s	C 1s	F 1s	N 1s	Ar 2p
30	1	16.6	4.0	14.5	62.8	1.4	0.8	–
300	10	49.1	8.1	6.1	31.7	–	2.0	3.0
600	20	52.7	8.5	5.9	28.4	–	1.4	3.0

На рис. 3 представлены спектры поглощательной способности в диапазоне длин волн 0.8–20 мкм (энергий фотона: $\approx 1.8 - 0.06$ эВ) Si:S образца до и после проведения ИЛО,

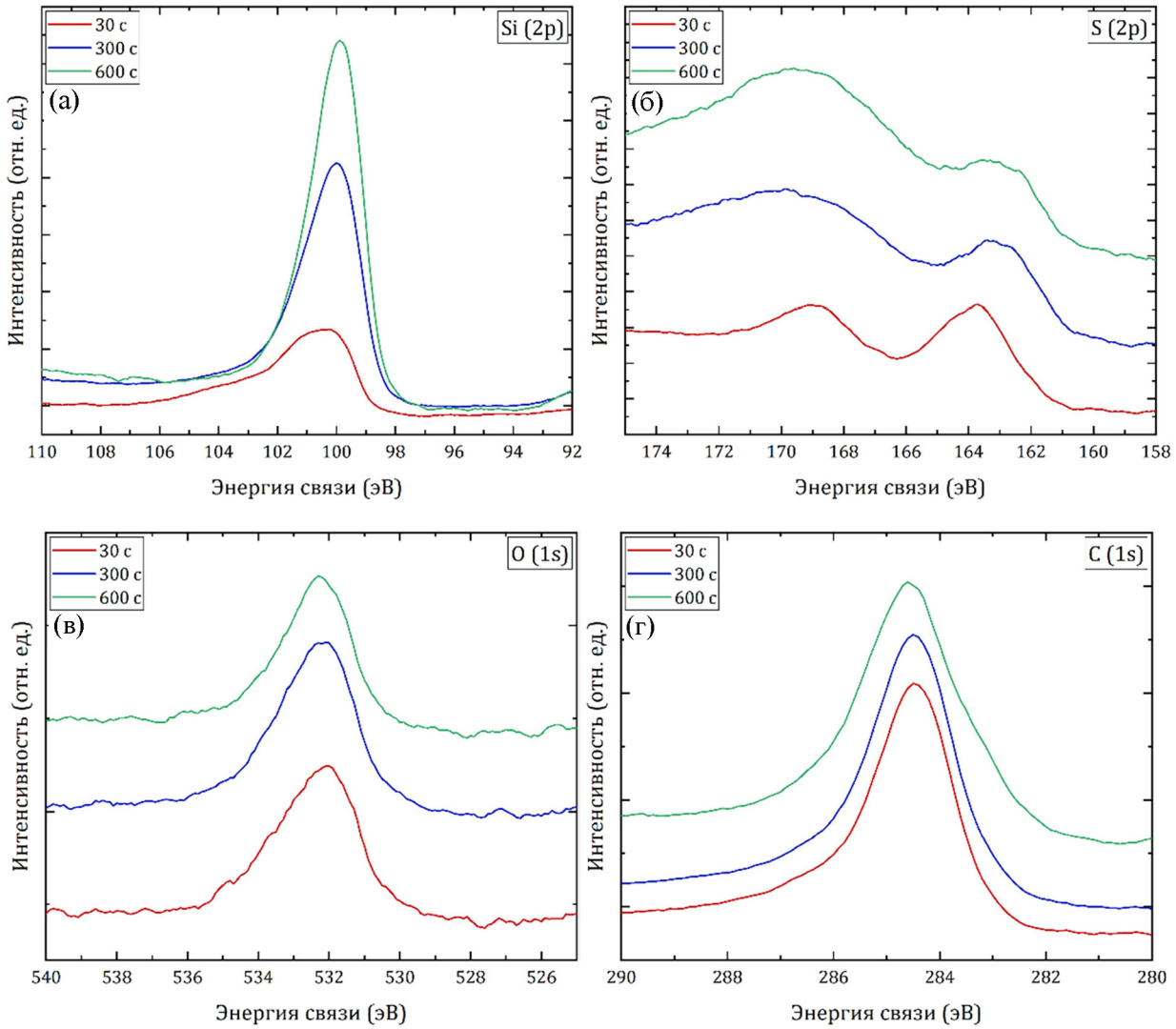


Рис. 2: *РФЭС спектры Si:S образца после проведения ИЛО в области энергий уровней: (а) – Si (2p), (б) – S (2p), (в) – O (1s), (г) – C (1s).*

а также спектр исходного кремния. При этом на графике нанесены основные полосы примесного поглощения серы в кремнии [14, 15]. Кластерное расположение примеси образует примесные уровни с малыми энергиями ионизации: $E_c - 0.11$ эВ, $E_c - 0.09$ эВ и $E_c - 0.08$ эВ для $S_C^0(X_1)$, $S_C^0(X_2)$ и $S_C^0(X_3)$, соответственно. Глубокие примесные уровни образуются вследствие расположения примеси в позициях замещения или диммерных состояниях в кристаллической решетке кремния. К основным глубоким примесным уровням серы в кремнии относят нейтральное (S^0), ионизированное (S^+), нейтральное диммерное (S_2^0) и ионизированное диммерное (S_2^+) зарядовые состояния, которые обра-

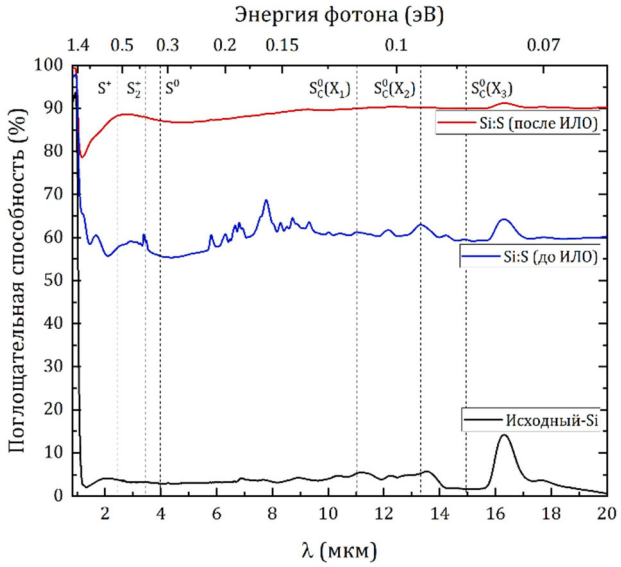


Рис. 3: *Поглощательная способность Si:S образца до и после проведения ИЛО, а также спектр исходного монокристаллического кремния.*

зуют примесные уровни с энергиями ионизации $E_c - 0.32$ эВ, $E_c - 0.61$ эВ, $E_c - 0.19$ эВ и $E_c - 0.37$ эВ, соответственно. Средняя поглощательная способность исходного кремния составляет приблизительно 4% во всем исследуемом диапазоне, что связано с невысоким решеточным поглощением. После проведения ионной имплантации и ИЛО резко возрастает поглощательная способность приблизительно до уровня собственного поглощения кремния и в среднем составляет около 85%. Такое увеличение поглощательной способности связано с ростом примесного поглощения вследствие активации атомов примеси – их расположения в различные позиции в кристаллической структуре кремния. К тому же термическая ионизация большого числа мелких примесных уровней может приводить к увеличению носителей заряда, которые также могут способствовать росту среднего поглощения.

Таблица 3

Основные электрофизические параметры приповерхностного имплантированного слоя Si:S образцов до и после ИЛО

Образец	Концентрация носителей заряда, $см^{-2}$	Подвижность носителей заряда, $см^2/(В{\cdot}с)$
Si:S до ИЛО	$2.5 \cdot 10^{12}$	8
Si:S после ИЛО	$5.9 \cdot 10^{15}$	102

В табл. 3 представлены результаты измерения электрических параметров Si:S образцов до и после проведения ИЛО. В результате исследований методом эффекта Холла была обнаружена проводимость n-типа (электронная), что соответствует термической ионизации мелких донорных уровней серы. Концентрация носителей до проведения ИЛО составила $2.5 \cdot 10^{12}$ см$^{-2}$, а подвижность составила 8 см^2/(В·с). Столь низкое значение подвижности носителей связано с разрушением кристаллической структуры вследствие спонтанной аморфизации ввиду больших имплантационных доз. После проведения ИЛО образуется большое количество кластеров серы, способствующих образованию мелких энергетических уровней и их термической ионизации. Таким образом, концентрация носителей после проведения отжига возрастает до $5.9 \cdot 10^{15}$ см$^{-2}$, а их подвижность – до 102 см^2/(В·с) ввиду восстановления кристаллической структуры образца.

Заключение. В данной работе были исследованы основные оптические (ИК) и электрические характеристики образца Si:S, приготовленного методом имплантации ионов серы с объемной концентрацией 10^{21} см$^{-3}$ с последующим импульсным лазерным отжигом. Был определен оптимальный режим ИЛО (плотность энергии: 0.4 Дж/см^2; экспозиция: 5 импульсов в точку), обеспечивающий наилучшую кристалличность образца. Анализ кристалличности образцов методом спектроскопии КР продемонстрировал восстановление кристаллической структуры и образование нанокристаллов размером 2.5 нм. Доля кристалличности составила ≈70%. Методом РФЭС был изучен химический состав Si:S образца после проведения ИЛО. Поглощательная способность после проведения имплантации и ИЛО возросла в среднем с 15% до 85%. Концентрация носителей заряда составила $5.9 \cdot 10^{15}$ см$^{-2}$, а их подвижность – 102 см^2/(В $\cdot$ с). Таким образом, было достигнуто одновременное восстановление кристаллических и электрических свойств образца наряду с резким ростом поглощательной способности.

Результаты были получены в рамках Государственного задания № FSFN-2024-0019.

Исследование выполнено с использованием оборудования аналитического центра НЦЧ ИФТТ РАН и АЦКП ФИЦ ПХФ и МХ РАН при поддержке государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (№ 124013000692-4).

Л И Т Е Р А Т У Р А

[1] K. Sánchez, I. Aguilera, P. Palacios, P. Wahnón, Phys. Rev. B **82**, 165201 (2010). DOI: 10.1103/PhysRevB.82.165201.

[2] M. J. Sher, E. G. Hemme, Semicond. Sci. Technol. **38**, 033001 (2023). DOI: 10.1088/1361-6641/acb16b.

[3] Z. Tong, M. Bu, Y. Zhang, et al., J. Semicond. **43**(9), 093101 (2022). DOI: 10.1088/1674-4926/43/9/093101.
[4] C. Li, J. H. Zhao, Z. G. Chen, J. Alloys Compd. **883**, 160765 (2021). DOI: 10.1016/j.jallcom.2021.160765.
[5] M. S. Kovalev, I. M. Podlesnykh, R. I. Batalov, et al., Opt. Spectrosc. **132**(1), 39 (2024). DOI: 10.61011/EOS.2024.01.58288.13-24.
[6] C. H. Crouch, J. E. Carey, M. Shen, et al., Appl. Phys. A **79**, 1635 (2004). DOI: 10.1007/s00339-004-2676-0.
[7] S. Kudryashov, K. Boldyrev, A. Nastulyavichus, et al., Opt. Mater. Express **11**(11), 3792 (2021). DOI: 10.1364/OME.438023.
[8] M. Kovalev, A. Nastulyavichus, I. Podlesnykh, et al., Materials **16**(12), 4439 (2023). DOI: 10.3390/ma16124439.
[9] M. Kovalev, I. Podlesnykh, A. Nastulyavichus, et al., Materials **16**(6), 2350 (2023). DOI: 10.3390/ma16062350.
[10] Y. Cheng, A. V. Bulgakov, N. M. Bulgakova, et al., Micromachines **14**(11), 2048 (2023.) DOI: 10.3390/mi14112048.
[11] V. A. Sachkov, J. Exp. Theor. Phys. **116**(1), 87 (2013). DOI: 10.1134/S1063776112130183.
[12] H. Richter, Z. P. Wang, L. Ley, Solid State Commun. **39**(5), 625 (1981). DOI: 10.1016/0038-1098(81)90337-9.
[13] B. J. Lindberg, K. Hamrin, G. Johansson, et al., Phys. Scr. **1**, 286 (1970). DOI: 10.1088/0031-8949/1/5-6/020.
[14] E. Janzén, R. Stedman, G. Grossmann, H. G. Grimmeiss, Phys. Rev. B **29**, 1907 (1984). DOI: 10.1103/PhysRevB.29.1907.
[15] M. Wang, Y. Berencén, E. García-Hemme, et al., Phys. Rev. Appl. **10**, 024054 (2018). DOI: 10.1103/ PhysRevApplied.10.024054.

Поступила в редакцию 1 ноября 2024 г.
После доработки 28 ноября 2024 г.
Принята к публикации 2 декабря 2024 г.