

СТРУКТУРА И ШИРОКОПОЛОСНОЕ ИК-ПОГЛОЩЕНИЕ КРЕМНИЯ, ГИПЕРДОПИРОВАННОГО ИМПЛАНТАЦИЕЙ СЕЛЕНА С ПОСЛЕДУЮЩИМИ ТЕРМООБРАБОТКАМИ

Ф.Ф. Комаров¹⁾, Н.С. Ковальчук²⁾, О.В. Мильчанин¹⁾, И.Н. Пархоменко³⁾,
Л.А. Власукова³⁾, Ю.В. Харлович¹⁾, И.С. Роговая¹⁾

¹⁾Институт прикладных физических проблем им. А.Н. Севченко
Белорусского государственного университета, ул. Курчатова 7, Минск 220045, Беларусь,
komarovf@bsu.by, milchanin@tut.by, yuliya.nii.pfp@gmail.com,
rogovayaira.151299@gmail.com

²⁾ОАО «ИНТЕГРАЛ» - управляющая компания холдинга «ИНТЕГРАЛ»,
ул. Казинца 121А, Минск 220108, Беларусь

³⁾Белорусский государственный университет, ул. Курчатова 5, Минск 220045, Беларусь

Сверхпересыщенные селеном слои кремния являются перспективным материалом для изготовления эффективных широкополосных фотоприемников и солнечных элементов со встроенной промежуточной подзоной в запрещенной зоне кремния. Гипердопированные селеном слои кремния на кремнии получены ионной имплантацией Se с последующими тремя типами равновесной термообработки и с использованием импульсного лазерного отжига (ИЛО). Результаты исследований свидетельствуют о том, что большая часть атомов Se в узлах решетки кремниевой матрицы после равновесных термообработок находится в электрически не активных состояниях. Такой эффект можно объяснить формированием большого количества нейтральных комплексов атомов селена, когда они встраиваются в соседние узлы кремниевой решетки и образуют ковалентные связи друг с другом.

Ключевые слова: кремний; имплантация Se; равновесные и импульсная термообработки; структура; концентрация носителей тока; оптические свойства.

STRUCTURE AND WIDE-BAND IR ABSORPTION OF SILICON HYPERDOPED BY SELENIUM IMPLANTATION FOLLOWED BY HEAT TREATMENTS

F.F. Komarov¹⁾, N.S. Kovalchuk²⁾, O.V. Milchanin¹⁾, I.N. Parkhomenko³⁾,
L.A. Vlasukova³⁾, Y.V. Kharlovitch¹⁾, I.S. Rogovaya¹⁾

¹⁾A.N. Sevchenko Institute of Applied Physical Problems of Belarusian State University,
7 Kurchatov Str., 220045 Minsk, Belarus, komarovf@bsu.by, milchanin@tut.by,
yuliya.nii.pfp@gmail.com, rogovayaira.151299@gmail.com

²⁾OJSC Integral, 121A Kazinets Str., 220108 Minsk, Belarus

³⁾Belarusian State University, 5 Kurchatov Str., 220108 Minsk, Belarus

Selenium supersaturated silicon layers are a promising material for the fabrication of efficient broadband photodetectors and solar cells with an embedded intermediate subzone in the silicon forbidden zone. Selenium hyperdoped silicon layers were obtained by Se ion implantation followed by three types of equilibrium heat treatment and using pulsed laser annealing (PLA). The results of the studies indicate that most of the Se atoms in the sites of the silicon matrix lattice are in electrically inactive states after equilibrium heat treatments. This effect can be explained by the formation of a large number of neutral complexes of selenium atoms, when they are embedded in neighboring sites of the silicon lattice and form covalent bonds with each other.

Keywords: silicon; Se implantation; equilibrium and pulse heat treatments; structure; current carrier concentration; optical properties.

Введение

По прогнозам, новые свойства гипердопированного кремния позволят суще-

ственно расширить области его применения, в частности для фотоприемников ИК-диапазона и солнечных элементов. Ги-

пердопирование кремния халькогенами (S, Se, Te) приводит к эффективному поглощению излучения в ближнем ИК-диапазоне [1, 2]. При ширине запрещенной зоны 1.12 эВ сам кремний является прозрачным в спектральном диапазоне длин волн более 1.1 мкм. Вследствие этого современные кремниевые фотодетекторы нечувствительны в области основных полос оптоволоконных телекоммуникационных систем: S (1.46–1.53) мкм, C (1.53–1.565) мкм и L (1.565–1.625) мкм.

В данной работе исследованы различные режимы равновесного и неравновесного отжига имплантированных селеном слоев кремния, обеспечивающие восстановление кристаллической структуры и достаточно высокий уровень легирования в сформированных сверхпересыщенных примесью функциональных слоях фотоприемников.

Методика эксперимента

Имплантация ионов селена в р-типа подложки (100)-ориентации ($\rho=10 \text{ Ом}\cdot\text{см}$) кремния проводилась при комнатной температуре с энергией ионов 140 кэВ флюенсами $3.1 \times 10^{15} \text{ ион/см}^2$ и $6.1 \times 10^{15} \text{ ион/см}^2$ соответственно. Последующая термическая обработка имплантированных ионами Se кремниевых образцов выполнялась в трех различных режимах равновесного отжига и с использованием импульсного лазерного отжига (ИЛО). В первом случае был использован одноступенчатый режим быстрой термической обработки (БТО) (850 °C, 8 с, в среде Ar). В двух других проводилась двухступенчатая термообработка с предварительным прогревом образцов при 550 °C в течение 30 мин. ИЛО имплантированных образцов осуществлялось импульсом рубинового лазера ($\lambda=694 \text{ нм}$, FWHM=70 нс) по участку диаметром 4 мм. Плотность энергии в импульсе выбрана, равной 2 Дж/см². Процедура лазерного отжига проходила с оптико-пирометрической диагностикой *in situ* фазовых превращений [1].

В качестве методов исследования структуры имплантированных и отожженных слоев использована электронная микроскопия в режимах plan-view и cross-section на просвечивающем микроскопе Hitachi H-800.

Определение концентрации внедренной примеси по глубине, доли атомов селена в узлах кристаллической решетки кремния и степени кристаллического совершенства имплантированных слоев проводилось путем компьютерного анализа спектров резерфордского обратного рассеяния (ROP). Спектры ROP были получены на ускорительном комплексе AN-2500 с использованием ионов He^+ с энергией $E=1.5 \text{ МэВ}$ при угле регистрации 170° в режимах каналирования вдоль направления кристалла $\langle 100 \rangle$ и без него. Спектры пропускания и отражения образцов в ближнем ИК-диапазоне регистрировались на спектрометре Lambda 1050 WB для спектрального диапазона 0.2–2.5 мкм и на Фурье ИК-спектрометре Spectrum 3 Optica в диапазоне 3–25 мкм. Оптическое поглощение (A) в исследованных слоях кремния рассчитывали по спектрам пропускания (T) и отражения (R), по выражению:

$$A = 100\% - R - T.$$

Поверхностное сопротивление (R_s) имплантированных слоев измерялось 4^х-зондовым методом на установке ИУС-4. Сканирующая туннельная микроскопия и спектроскопия образцов при низких температурах выполнялась на системе фирмы Createc.

Результаты и их обсуждение

Отжиг аморфизованного имплантацией ионов селена слоя происходит с расплавлением его и с последующей эпитаксиальной кристаллизацией при ИЛО. Время жизни расплавленной области кремния 0.27 мкс определялось из измерения коэффициента отражения излучения зондирующего непрерывного лазера [1] от поверхности образца. Толщина расплавленной области

0.4 мкм вычислялась с использованием метода, основанного на решении уравнений теплопроводности Стефана. Учитывая эти величины процесса ИЛО, средняя скорость перекристаллизации расплавленной области оценивается как 1.48 м/с.

Для режима ИЛО (3.1×10^{15} ион/см²) наблюдается перераспределение примеси как к поверхности, так и вглубь кремния (рис. 1б) с формированием области концентраций на уровне 5×10^{19} – 1.5×10^{20} см⁻³ и с аккумуляцией части примеси в приповерхностной области. Это свидетельствует о роли сегрегации части примеси движущимся фронтом кристаллизации расплавленной области к поверхности.

Результаты структурных исследований методом просвечивающей электронной микроскопии образцов кремния после одностадийного режима БТО регистрируют полную рекристаллизацию имплантированного слоя. На глубине ~150-155 нм формируется тонкий слой вторичных дефектов структуры. Анализ дефектов в этом слое в планарном сечении показал, что в нем преимущественно содержатся мелкие дислокационные петли со средними размерами от 10 нм до 30 нм. Не симметричная форма отдельных петель может свидетельствовать о декорировании атомами примеси данных дефектов. При использовании ступенчатой термообработки с коротким режимом БТО (8 с) в образцах кремния наблюдается схожая дефектная структура, как и при одноступенчатой термообработке. На глубине формируются мелкие дислокационные петли с размерами 10–25 нм, также декорированные атомами примеси. С увеличением длительности режима БТО до 5 мин в случае двухступенчатой термообработки дефектный слой на глубине 150-155 нм состоит из мелких дислокационных петель (в среднем 3-10 нм).

Методом регистрации спектров РОР в случайном и каналированном режимах обнаружено формирование сверхпересыщенных селеном слоев кремния (5×10^{19} – 1.5×10^{20} см⁻³) с достаточно высоким структурным совершенством слоя Si. При рав-

новесных термообработках наблюдается только небольшое диффузионное перераспределение имплантированной примеси вглубь матричного кремния. Для ИЛО имплантированных слоев наблюдается сильное перераспределение селена как вглубь, так и к поверхности с выходом части примеси на поверхность.

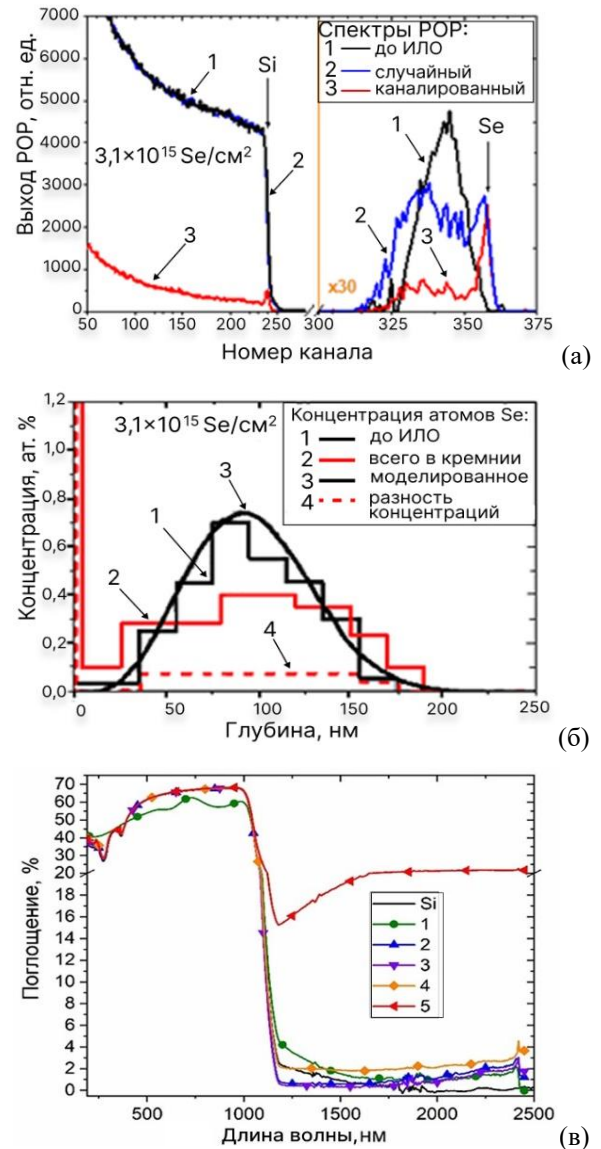


Рис. 1. Спектры РОР (а), а также рассчитанные и измеренные распределения концентрации атомов селена в Si до и после ИЛО (б) (штриховая линия (1) на рис. 1б характеризует разницу между общей концентрацией примеси после ИЛО (3) и находящейся в узлах решетки Si), спектры поглощения Si после имплантации ионов Se⁺ (140 кэВ, 3.1×10^{15} см⁻²) (1) и термообработок: 850 °С, 8 с (2); 550 °С, 30 мин+850 °С, 8 с (3); 550 °С, 30 мин+850 °С, 5 мин (4) и после ИЛО (5) (в)

Методом сканирующей туннельной спектроскопии впервые экспериментально зарегистрировано формирование энергетической подзоны в запрещенной зоне кремния и измерены её характеристики.

Увеличение оптического поглощения (24-35 %) в ИК-диапазоне (1.1–5 мкм) зарегистрировано только для ИЛО имплантированного слоя, а для равновесных термообработок оно не превышало 1–2 % (рис. 1в). Результаты электрофизических измерений свидетельствуют о том, что большая часть атомов Se в узлах кристаллической решетки Si после равновесных термообработок находится в электрически не активных состояниях. За такое поведение замещающих атомов примеси в узлах решетки Si может быть ответственно формирование бинарной решетки на основе матричной решетки Si, в которой атомы селена преимущественно находятся в составе комплексов Se_6 , состоящих из шести атомов Se, топологически замкнутых в кольцо. Это обуславливает высокую энергию образования такого комплекса (~2 эВ) по сравнению с пространственно не замкнутыми комплексами ($Se_2 \dots Se_5$) [3]. Характер расположения одноэлектронных энергетических уровней этого комплекса позволяет ожидать проявления им свойств нейтрального центра или очень глубокого уровня. Это и определяет не высокую плотность электронов проводимости в сравнении с концентрацией атомов Se в замещающем положении кристаллической решетки.

Заключение

Гипердопированные слои кремния с концентрациями селена на 3-4 порядка величины превышающими предельный уровень равновесной растворимости при комнатной температуре (5×10^{19} – 1.5×10^{20} см⁻³), сформированы ионной имплантацией с последующими изотермическими термообработками и наносекундным лазерным отжигом. Методом регистрации спектров

РОР в случайном и каналированном режимах обнаружено формирование сверхпересыщенных селеном слоев кремния с достаточно высоким структурным совершенством. При изотермических термообработках наблюдается только небольшое диффузионное перераспределение имплантированной примеси вглубь матричного кремния. Для ИЛО имплантированных слоев наблюдается сильное перераспределение селена как в глубь, так и к поверхности с выходом части примеси на поверхность за счет эффекта сегрегации её движущимся фронтом кристаллизации расплавленного лазерным импульсом слоя Si.

Увеличение оптического поглощения (24-35 %) в ИК диапазоне (1.1-5 мкм) зарегистрировано только для ИЛО имплантированного слоя.

Для случая равновесных термообработок это можно объяснить образованием замкнутых комплексов Se_6 с высокой энергией образования (~2 эВ) и глубокими уровнями в запрещенной зоне. Одним из эффективных путей повышения концентрации носителей в сверхпересыщенных атомами халькогенов слоях Si может быть способ двойной имплантации таких примесей, как халькогены и азот или халькогены и углерод.

Для флюенса ионов Se 3.1×10^{15} ион/см⁻² после ИЛО зарегистрирована энергетическая подзона в запрещенной зоне Si на среднем расстоянии ~0.55 эВ выше уровня Ферми с шириной в пределах 0.15-0.3 эВ.

Библиографические ссылки

1. Komarov F.F., Parkhomenko I.N., Mil'chanin O.V., Ivlev G.D., Vlasukova L.A., Žuk Yu. at all. Effect of Pulsed Laser Annealing on Optical Properties of Selenium-Hyperdoped Silicon. *Optics and Spectroscopy* 2021; 129(10): 1114-1124.
2. Tong Z., Bu M., Zhang Y., Yang D., Pi X. Hyperdoped silicon: Processing, properties, and devices. *Journal of Semiconductors* 2022; 43(9): 093101.
3. Taskin A.A., Tishkovskii E.G. Formation of selenium-containing complexes in silicon. *Semiconductors* 2002; 36: 605-614.