

## ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГИПЕРЛЕГИРОВАННОГО СЕЛЕНОМ КРЕМНИЯ, ФОРМИРУЕМОГО ПОСТИМПЛАТАЦИОННЫМ НАНОСЕКУНДНЫМ ЛАЗЕРНЫМ ОБЛУЧЕНИЕМ

Ф.Ф. Комаров<sup>1), 2)</sup>, Г.Д. Ивлев<sup>3)</sup>, И.Н. Пархоменко<sup>3)</sup>,  
Л.А. Власукова<sup>3)</sup>, М.А. Моховиков<sup>1)</sup>, Ю. Жук<sup>4)</sup>

<sup>1)</sup>Белорусский государственный университет, Институт прикладных физических проблем им. А.Н. Севченко, ул. Курчатова 7, 220045 Минск, Беларусь, komarovyf@bsu.by

<sup>2)</sup>Научно-исследовательский технологический университет «МИСиС», Ленинский пр. 4, 119049 Москва, Россия, komarovyf@bsu.by

<sup>3)</sup>Белорусский государственный университет, пр. Независимости 4, 220030 Минск, Беларусь, ivlev@bsu.by, parkhomenko@bsu.by, vlasukova@bsu.by

<sup>4)</sup>Университет М. Кюри-Склодовской, ул. Марии Кюри-Склодовской 5, 20-031 Люблин, Польша, jotzet@hektor.umcs.lublin.pl

Гиперлегированные селеном слои кремния (Si:Se<sub>пл</sub>) с концентрацией халькогена на 4 порядка выше предела равновесной растворимости, полученные ионной имплантацией Se с последующей импульсной лазерной обработкой (ИЛО) на  $\lambda = 694$  нм, проявляют существенное поглощение излучения в видимом и ИК диапазоне. Проведено сравнение спектральных зависимостей коэффициента поглощения излучения видимой и ИК- области в образцах Si:Se<sub>пл</sub> при ряде значений плотности энергии ( $W$ ) ИЛО 0.55-2.5 Дж/см<sup>2</sup> в наносекундном импульсе излучения рубинового лазера. Методом *in-situ* получены данные о динамике лазерно-индуцированных фазовых превращений. Установлено, что поглощение увеличивается при низких плотностях энергии, однако полное восстановление кристаллической структуры Si происходит при  $W \geq 1$  Дж/см<sup>2</sup>.

**Ключевые слова:** кремний; имплантация селена; лазерная обработка; наносекундное облучение; легирование; примесная подзона; оптические свойства.

## OPTICAL PROPERTIES OF SELENIUM-HYPERDOPED SILICON SYNTHESISED BY NANOSECOND LASER ANNEALING

Fadei Komarov<sup>1), 2)</sup>, Gennadii Ivlev<sup>3)</sup>, Irina Parkhomenko<sup>3)</sup>, Liudmila Vlasukova<sup>3)</sup>,  
Maxim Makhavikou<sup>1)</sup>, Jerzy Żuk<sup>4)</sup>

<sup>1)</sup>Sevchenko Institute of Applied Physics Problems, Belarussian State University, 7 Kurchatov Str., 220045 Minsk, Belarus, komarovyf@bsu.by

<sup>2)</sup>National University of Science and Technology «MISI», 4 Lenin Ave., 119049 Moscow, Russia, komarovyf@bsu.by

<sup>3)</sup>Belarusian State University, 4 Nezavisimosty Ave., 220030 Minsk, Belarus, ivlev@bsu.by, parkhomenko@bsu.by, vlasukova@bsu.by

<sup>4)</sup>Maria Curie-Sklodowska University, 5 Plac Marii Curie-Sklodowskiej Str., 20-031 Lublin, Poland, jotzet@hektor.umcs.lublin.pl

Silicon layers hyperdoped with selenium to concentrations of four orders of magnitude higher than the equilibrium solubility limit of this impurity, have been obtained by Se ion implantation followed by pulsed laser annealing (PLA) using ruby laser  $\lambda = 694$  nm. The effect of pulse energy densities  $W = 0.55 \dots 2.5$  J/cm<sup>2</sup> on transmission and reflectance in visible and IR spectral range has been investigated. Laser-induced phase transformation has been analysed by *in-situ* optical diagnostic. Selenium-hyperdoped layers exhibit significant absorption (~50%) in IR spectral range already at low  $W$ . However, the restoration of crystal structure of the implanted layers occurs only after the laser annealing at  $W \geq 1$  J/cm<sup>2</sup>.

**Keywords:** silicon; hyperdoping; selenium implantation; laser annealing; nanosecond radiation; doping; impurity subband; optical properties.

## Введение

Кремний, являясь основным материалом микроэлектроники, значительно реже используется в оптоэлектронике, т.к. является непрямозонным полупроводником с шириной запрещенной зоны  $E_g = 1.12$  эВ. С такой  $E_g$  кремниевые солнечные батареи пропускают ИК часть солнечного спектра в полосе (1.1-3.0 мкм), что составляет около 30% общего потока солнечной энергии [1]. Также отметим, что кремниевые фотодетекторы нечувствительны к трем основным полосам оптоволоконных телекоммуникационных систем S (1460-1530) нм, C (1530-1565) нм и L (1565-1625) нм [2]. В этой связи ведется активный поиск недорогих и эффективных ИК-фотодетекторов, совместимых с кремниевой КМОП-технологией. Установлено, что наибольший коэффициент поглощения света в ИК-диапазоне ( $\sim 10^4$  см<sup>-1</sup>) наблюдается у монокристаллического Si, пересыщенного атомами халькогенов (S, Se, Te) [3].

Равновесная растворимость халькогенов в Si составляет  $\sim 10^{16}$  см<sup>-3</sup>. При такой степени легирования в запрещенной зоне кремния создаются глубокие уровни. При превышении равновесной растворимости на 4-5 порядков примесные уровни сливаются в подзону. Становится возможным поглощение фотонов через электронные переходы «валентная зона – примесная подзона» и «примесная подзона – зона проводимости» [4]. Чтобы получить такое пересыщение, легирование кремния халькогенами проводят методом ионной имплантации с последующей импульсной обработкой фемто-, пико- или наносекундным лазерным излучением [3, 5] или флэш-отжигом [6].

Цель данной работы заключается в оптической диагностике *in situ* происходящих под действием наносекундных импульсов излучения рубинового лазера процессов модификации кремния с высоким содержанием имплантированной примеси селена и в исследовании оптических свойств формируемых этим методом

гиперлегированных слоев Si:Se<sub>гл</sub> на монокристаллической основе полупроводника.

## Эксперимент

Образцы, вырезанные из пластин Si р-типа с удельным сопротивлением  $\rho = 10$  Ом·см с термически выращенным слоем SiO<sub>2</sub> толщиной 60 нм, имплантировались ионами Se<sup>+</sup> при комнатной температуре в полиэнергетическом режиме. Энергия и флюенс ионов на первом и втором этапах имплантации составляли соответственно 220 кэВ и  $1.45 \cdot 10^{16}$  ион/см<sup>2</sup> и 100 кэВ,  $5.12 \cdot 10^{15}$  ион/см<sup>2</sup>. Такой выбор энергий и флюенсов ионов, смоделированный теоретически, обеспечивает более однородный по глубине концентрационный профиль примеси. Тонкий слой SiO<sub>2</sub> создавался с целью предотвращения возможной потери внедренной примеси

ИЛО образцов SiO<sub>2</sub>/Si:Se<sup>+</sup> проводилась при ряде значений плотности энергии  $W = 0.55-2.5$  Дж/см<sup>2</sup> в наносекундном (75 нс) импульсе излучения рубинового лазера ( $\lambda = 694$  нм). Оптическая схема лазерной установки, на которой выполнен ряд предшествующих работ (см., например, [7]), обеспечивала однородное распределение энергии лазерного импульса по зоне ИЛО размером  $4 \times 4$  мм<sup>2</sup>; отклонение в распределении плотности энергии относительно средней по зоне ИЛО величины  $W$ , варьируемой калиброванными фильтрами из стекла НС, не превышало  $\pm 5\%$ .

Оптическая диагностика *in situ* лазерно-индуцированных процессов в тестируемых образцах проводилась путем детектирования фотоприемником (фотодиод ФД-256) зеркально отраженного от области ИЛО потока зондирующего излучения (ЗИ), испускаемого полупроводниковым лазером в непрерывном режиме генерации на длине волны 537 нм. Мощность направленного в центральную область зоны ИЛО пучка ЗИ диаметром  $\sim 1$  мм (угол падения на образец 40°) была менее 10 мВт. Выходной сигнал фотоприемника – датчика ЗИ подавался на вход цифрового осциллографа В-424.

Спектральные зависимости коэффициента поглощения излучения в исследуемых слоях кремния  $A(\lambda)$  рассчитывались по коэффициентам пропускания  $T(\lambda)$  и отражения  $R(\lambda)$  [ $A(\lambda) = 1 - T(\lambda) - R(\lambda)$ ], измеренным в диапазоне 190 – 2400 нм на спектрометре Lambda 1050 WB.

### Результаты и их обсуждение

В условиях ИЛО поверхности монокристалла (с-Si без пленки SiO<sub>2</sub>) развитое лазерно-индуцированное плавление с-Si, то есть фазовый переход полупроводник → жидкий металл (l-Si), достигается при достаточном превышении  $W$  над энергетическим порогом плавления  $W_m$  (~1 Дж/см<sup>2</sup>) [7]. При наибольшей в эксперименте величине  $W = 2.5$  Дж/см<sup>2</sup> лазерный импульс (рис. 1, осц. 1) инициирует фазовые переходы с-Si ↔ l-Si, длительность которых измеряется временем  $\tau_m$  повышенного коэффициента отражения ЗИ ( $R_{max}$ ) от зоны ИЛО (осц. 2) и составляет 0.3 мкс. На начальной стадии плавления величина  $R(t)$  скачкообразно возрастает до максимального значения (за время <20 нс), определяемого комплексным показателем преломления расплава, затем, на заключительной стадии эпитаксиального процесса,  $R$  спадает за 60 нс и далее относительно медленно уменьшается по мере остывания нагретой области. Расчетная глубина проплавления образца  $d_m$  в этой ситуации составляет ~0.8 мкм.

В таком же режиме ИЛО системы SiO<sub>2</sub>/Si:Se<sup>+</sup> наблюдаемая зависимость  $R(t)$  (осц. 3) значительно отличается от соответствующей ИЛО с-Si (осц. 2) меньшими начальным и максимальным  $R$  ЗИ, почти четырехкратным (т. е. более значительным) и длительным (более 100 нс), возрастанием  $R$  относительно исходного значения и почти трехкратно большей длительностью лазерно-индуцированных фазовых превращений (0.8 мкс против 0.3 мкс), приводящих в эпитаксиальном процессе к образованию гиперлегированного Se слоя кремния при большей глубине проплавления подложки.

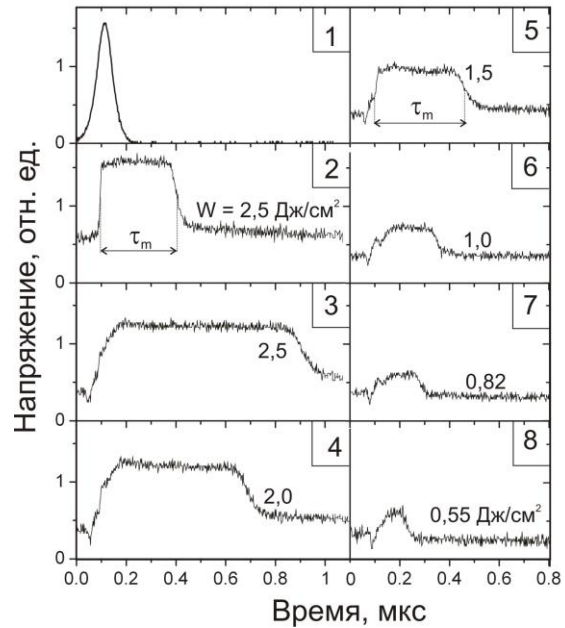


Рис. 1. Осциллограммы лазерного импульса (1), воздействующего на образцы кремния и тонкопленочной системы SiO<sub>2</sub>/Si:Se<sup>+</sup>, и сигналов датчика ЗИ, отраженного от облучаемой лазером зоны Si (2) и SiO<sub>2</sub>/Si:Se<sup>+</sup> (3 – 8) при разных значениях  $W$   
Fig. 1. Oscillograms of laser pulse (1) effected on silicon and SiO<sub>2</sub>/Si:Se<sup>+</sup> samples and signals from detector of probing radiation reflected from laser-irradiated Si area (2) and SiO<sub>2</sub>/Si:Se<sup>+</sup> (3-8) at different values of  $W$

Последовательное уменьшение задаваемого значения  $W$  приводит к сокращению  $\tau_m$  до 0.6 мкс (2 Дж/см<sup>2</sup>, осц.4), 0.4 (1.5 Дж/см<sup>2</sup>, осц.5) и 0.35 мкс (1 Дж/см<sup>2</sup>, осц.6). Последнее значение  $\tau_m$  приближается к соответствующей длительности фазовых переходов, происходящих в условиях ИЛО с-Si (осц.2) при значительно большей (в 2.5 раза) плотности энергии облучения образца. Понижение  $W$  до 0.8 и 0.55 Дж/см<sup>2</sup> приводит к сокращению длительности фазовых переходов до 0.2 и 0.1 мкс, соответственно (осц.7 и 8), и их локализации в имплантированном слое ( $d_m < d_a$ ). При последовательном уменьшении плотности энергии от двух до 0,55 Дж/см<sup>2</sup> наблюдается снижение достигаемой в процессе плавления Si под слоем SiO<sub>2</sub> максимальной отражательной способности зоны ИЛО (т. е.  $R_{max}$ ).

При заданном флюенсе ионов Se<sup>+</sup> ( $2 \cdot 10^{16}$  ион/см<sup>2</sup>) приповерхностная область кремния толщиной около 0.2 мкм [8] переходит в аморфное состояние (a-

Si). Коэффициент теплопроводности a-Si на порядок величины меньше [9], чем у c-Si. Кроме того, температура плавления a-Si на ~200 К ниже в сравнении с c-Si [10,11]. Эти факторы приводят к снижению пороговой плотности энергии  $W_m$  примерно в 2 раза и увеличению толщины расплавленного слоя [10, 12]. Наличие на образце тонкого/наноразмерного слоя SiO<sub>2</sub> также может понижать величину  $W_m$  из-за меньшего коэффициент отражения лазерного излучения от системы пленка/подложка. Минимальная в эксперименте величина  $W = 0.55$  Дж/см<sup>2</sup> была на 10-15% выше энергетического порога плавления a-Si под слоем SiO<sub>2</sub>.

Пониженная температура плавления a-Si обуславливает при достаточно высокой скорости нагрева, реализуемой в условиях ИЛО, образование метастабильной (значительно переохлажденной) жидкой фазы, в которой возможно зарождение поликристалла. На стадии предплавления в аморфной фазе также вероятно возникновение промежуточных метастабильных состояний. Оба фактора могут приводить (рис. 1) к немонотонному (осц. 6 и 7) и более длительному в сравнении с ситуацией плавления c-Si (осц. 1) возрастанию отражательной способности образца и к начальному отрицательному скачку  $R$ , наблюдаемому во всех режимах ИЛО SiO<sub>2</sub>/Si:Se<sup>+</sup> (осц. 3 – 8) на начальной стадии действия лазерного излучения

На рис. 2 представлены характерные спектры пропускания, отражения и поглощения исследуемых образцов. ИЛО имплантированных слоев кремния привела к снижению  $R(\lambda)$  (на 4–10%) и к более резкому уменьшению  $T(\lambda)$  (на 30–40%) в ИК области спектра. Следовательно, ИЛО приводит к резкому возрастанию поглощения в ИК области (рис. 2, b), причем существенной зависимости поглощения от  $W$  ИЛО не наблюдается.

Для исходного образца SiO<sub>2</sub>/Si:Se<sup>+</sup>, а также для образцов после ИЛО при  $W = 0.55$  и  $0.8$  Дж/см<sup>2</sup> в спектрах  $R(\lambda)$  проявляются интерференционные максимумы и

минимумы, обусловленные наличием тонкого аморфного сильнолегированном слоя Si. При  $W \geq 1$  Дж/см<sup>2</sup> в спектрах отражения проявляется узкая полоса при 370 нм, свидетельствующая о восстановлении кристаллической структуры имплантированного слоя кремния.

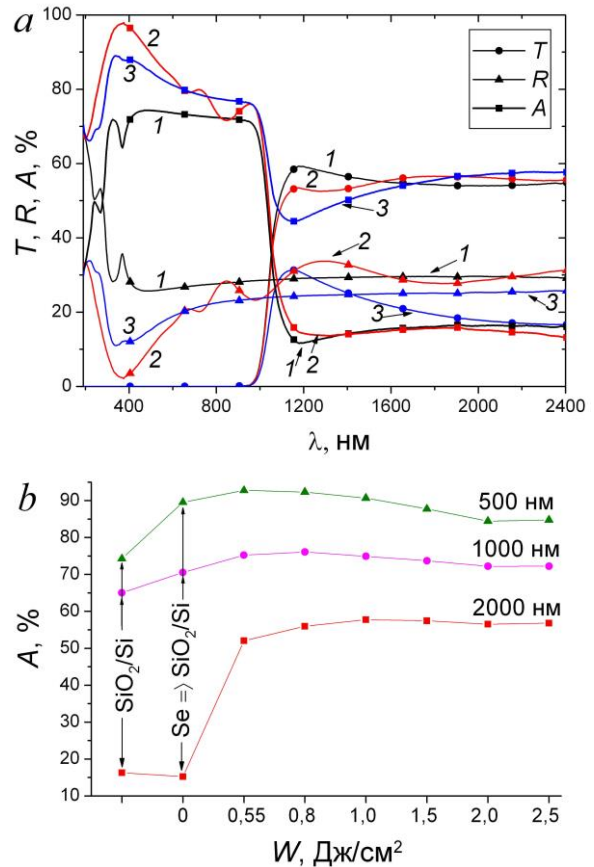


Рис. 2. Спектры пропускания, отражения и поглощения SiO<sub>2</sub>/Si (1) и SiO<sub>2</sub>/Si:Se<sup>+</sup> до (2) и после ИЛО при  $W=2.5$  Дж/см<sup>2</sup> (3) (a) и зависимости величины поглощения от  $W$  в различных спектральных диапазонах (b)

Fig. 2. Transmittance, reflectance and absorption spectra of SiO<sub>2</sub>/Si (1) and SiO<sub>2</sub>/Si:Se<sup>+</sup> before (2) and after pulsed laser annealing at  $W=2.5$  J/cm<sup>2</sup> (3) (a) and dependence of absorption at different spectral ranges on the laser pulse energy density  $W$  (b)

Отметим более существенное (на 15–50%) уменьшение в видимой области после ИЛО. Наименьшая величина  $R(\lambda)$  в видимой области регистрируется для образцов, облученных при небольших  $W$  ( $0.55$  и  $0.8$  Дж/см<sup>2</sup>), то есть, наибольшим поглощением в видимой области обладает образец после ИЛО при малых  $W$ .

## Заключение

Методом полиэнергетической ионной имплантации селена с последующей ИЛО удалось увеличить поглощение кремния в видимом (на 20%) и в ИК диапазоне (на 40%). С превышением порога плавления  $W_m$  дальнейшее увеличение плотности энергии ИЛО приводит к незначительному изменению ИК-поглощения (в пределах 5%) в модифицированном (гиперлегированном селеном) слое кремния.

## Библиографические ссылки

1. Luque A., Marti A., Stanley C. Understanding intermediate-band solar cells. *Nature Photon.* 2012; 6: 146-152.
2. Carey J.E., Crouch C.H., Shen M., Mazur E. Visible and near-infrared responsivity of femtosecond-laser microstructured silicon photodiodes. *Opt. Lett.* 2005; 30(14): 1773-1775.
3. Umezū I., Warrender J.M., Charnvanichborikarn S., Kohno A., Williams J.S., Tabbal M. et al. Emergence of very broad infrared absorption band by hyperdoping of silicon with chalcogens. *J. Appl. Phys.* 2013; 113: 213501.
4. Schibli E., Milnes A.G. Deep impurities in silicon. *Mater. Sci. Eng.* 1967; 2(4): 173-180.
5. Komarov F.F., Nechaev N.S., Ivlev G.D., Vlasukova L.A., Parkhomenko I.N., Wendler E. et al. Structural and optical properties of Si hyperdoped with Te by ion implantation and pulsed laser annealing. *Vacuum.* 2020; 178: 109434.
6. Berencén Y., Prucnal S., Liu F., Skorupa I., Hübner R., Rebohle L. et al. Room-temperature short-wavelength infrared Si photodetector. *Sci. Rep.* 2017; 7:43688.
7. Ивлев Г.Д., Гацкевич Е.И. Оптико-пирометрическая диагностика состояния кремния при наноимпульсном лазерном облучении. *Журнал технической физики*, 2012; 82(6): 69-72.
8. Комаров Ф.Ф., Новиков А.Н., Соловьев В.С., Ширяев С.Ю. Дефекты структуры в ионно-имплантированном кремнии. Минск: Университетское; 1990. 320 с.
9. Буренков А.Ф., Комаров Ф.Ф., Кумахов М.А., Темкин М.М. Пространственные распределения энергии, выделенной в каскаде атомных столкновений в твердых телах. Москва: Энергоатомиздат; 1985. 246 с.
10. Комаров Ф.Ф., Комаров А.Ф. Физические процессы при ионной имплантации в твердые тела. Минск: Технопринт; 2001. 394 с.
11. Thompson M.O., Galvin J.G., Mayer J.W., Peercy P.S., Poate J.M., Jacobson D.C. et al. *Phys. Rev. Lett.* 1984; 52(26): 2360-2364.
12. Двуреченский А.В., Качурин Г.А., Нидаев Е.В., Смирнов Л.С. Импульсный отжиг полупроводниковых материалов. Москва: Наука; 1982. 208 с.

## References

1. Luque A., Marti A., Stanley C. Understanding intermediate-band solar cells. *Nature Photon.* 2012; 6: 146-152.
2. Carey J.E., Crouch C.H., Shen M., Mazur E. Visible and near-infrared responsivity of femtosecond-laser microstructured silicon photodiodes. *Opt. Lett.* 2005; 30(14): 1773-1775.
3. Umezū I., Warrender J.M., Charnvanichborikarn S., Kohno A., Williams J.S., Tabbal M. et al. Emergence of very broad infrared absorption band by hyperdoping of silicon with chalcogens. *J. Appl. Phys.* 2013; 113: 213501.
4. Schibli E., Milnes A.G. Deep impurities in silicon. *Mater. Sci. Eng.* 1967; 2(4): 173-180.
5. Komarov F.F., Nechaev N.S., Ivlev G.D., Vlasukova L.A., Parkhomenko I.N., Wendler E. et al. Structural and optical properties of Si hyperdoped with Te by ion implantation and pulsed laser annealing. *Vacuum.* 2020; 178: 109434.
6. Berencén Y., Prucnal S., Liu F., Skorupa I., Hübner R., Rebohle L. et al. Room-temperature short-wavelength infrared Si photodetector. *Sci. Rep.* 2017; 7:43688.
7. Ivlev G.D., Gatskevich E.I. Optical-pyrometric diagnostics of the state of silicon during nanopulsed laser irradiation. *Tech. Phys.* 2012; 57: 803-806.
8. Komarov F.F., Novikov A.N., Solov'ev V.S., Shiryaev S.Yu. Defekty struktury v ionno-implantirovannom kremnii [Structural defects in ion-implanted silicon]. Minsk: Uni-versitetskoe; 1990. 320 p. (In Russian).
9. Burenkov A.F., Komarov F.F., Kumakhov M.A., Temkin M.M. Prostranstvennyye raspredeleniya energii, vydelennoy v kaskade atomnykh stolknoveniy v tverdykh telakh [Spatial distributions of energy released in a cascade of atomic collisions in solids]. Moscow: Energoatomizdat; 1985. 246 p. (In Russian).
10. Komarov F.F., Komarov A.F. Fizicheskie processy pri ionnoj implantacii v tverdye tela [Physical processes during ion implantation into solids] Minsk: Tehnoprnt; 2001. 394 p. (In Russian).
11. Thompson M.O., Galvin J.G., Mayer J.W., Peercy P.S., Poate J.M., Jacobson D.C. et al. *Phys. Rev. Lett.* 1984; 52(26): 2360-2364.
12. Dvurechenskij A.V., Kachurin G.A., Nidaev E.V., Smirnov L.S. Impul'snyj otzhig poluprovodnikovyh materialov [Pulsed annealing of semiconductor materials]. Moscow: Nauka; 1982. 208 p. (In Russian).