

## Исследование пористого кремния, полученного имплантацией ионов криптона и лазерным отжигом

© М.Ф. Галаяудинов, Н.В. Курбатова, Э.Ю. Буйнова, Е.И. Штырков, А.А. Бухараев

Казанский физико-технический институт Российской академии наук,  
420029 Казань, Россия

(Получена 20 августа 1996 г. Принята к печати 25 октября 1996 г.)

Эллипсометрическим методом исследован процесс образования мелкопористого слоя, насыщенного атомами инертного газа, в кристаллической решетке кремния, легированного большими дозами криптона, а затем облученного наносекундными лазерными импульсами. Изучено изменение комплексного показателя преломления в этом слое под действием лазерных импульсов разной мощности. С помощью сканирующего силового микроскопа прослежена трансформация пор в зависимости от плотности энергии лазерного отжига и оценены их размеры.

### Введение

За последние пять лет в литературе появилось много работ, посвященных исследованию пористого кремния (ПК), полученного электрохимическим травлением монокристаллического Si [1–5]. В результате реакции в исходном монокристалле Si образуется разветвленная система пор с размерами от 2 до 50 нм, направленных в глубь кристалла [5,6]. Интерес к ПК вызван его уникальным свойством — наличием интенсивной фотolumинесценции в видимой области спектра, что делает его особенно ценным для оптоэлектроники [1,3–5,7]. Несмотря на большое количество работ, посвященных выяснению микроскопической природы фотolumинесценции в ПК, этот вопрос пока остается открытым [8]. По мнению большинства исследователей, необычные свойства ПК вызваны квантовыми размерными эффектами. Согласно другой точке зрения, фотolumинесценция в ПК обусловлена силосеном и его производными, которые образуются в процессе анодного травления. С этой точки зрения пористый кремний, полученный нами в результате имплантации ионов инертного газа  $Kr^+$  в монокристаллическую подложку с последующим лазерным отжигом (ЛО) [9], представляет интерес для исследования, так как существенно отличается от традиционно приготовленного ПК.

В предлагаемой работе выполнено исследование как эллипсометрическим методом, так и с помощью сканирующей силовой микроскопии ПК, полученного в различных режимах имплантации и ЛО.

### Эксперимент

Исследовался монокристаллический кремний  $p$ -типа проводимости, легированный ионами  $Kr^+$  с энергией  $E = 40$  кэВ дозами  $D = 6 \cdot 10^{14}$ ,  $1.08 \cdot 10^{15}$ ,  $4.8 \cdot 10^{15}$ ,  $6 \cdot 10^{15}$ ,  $1.08 \cdot 10^{16}$ ,  $6 \cdot 10^{16}$ ,  $2.4 \cdot 10^{17}$  см $^{-2}$  при плотности ионного тока от 2 до 5 мкА/см $^2$ . На каждом из семи полученных образцов импульсным излучением рубинового лазера (длина волны  $\lambda = 0.69$  мкм, длительность импульса  $\tau = 50$  нс) через диафрагму

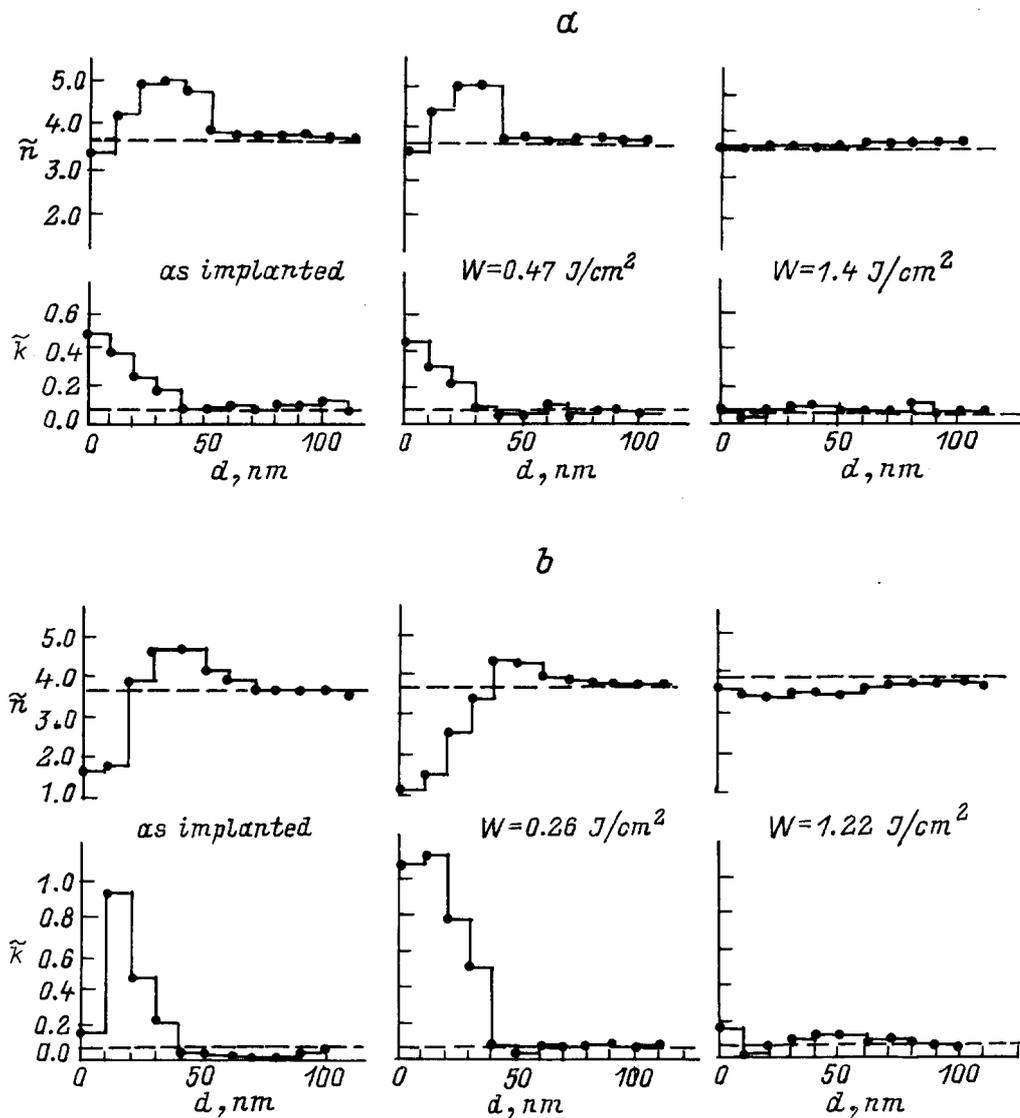
отжигались дискретные участки при разной плотности энергии  $W = 0.1 \div 2.0$  Дж/см $^2$ . Таким образом, на каждом образце одновременно имелось несколько участков с разной степенью разупорядочения кристаллической решетки: от полной аморфизации при  $W = 0$  до полной рекристаллизации при пороговом значении  $W$ , характерном для каждого образца, а также контрольный участок кремния, не подвергнутого имплантации.

С помощью лазерного эллипсометра ЛЭФ 3М-1 исследовалось изменение поляризации монохроматического пучка света ( $\lambda = 0.63$  мкм) при отражении его от каждого отожженного участка и от контрольного на всех образцах, различающихся количеством введенных примесных атомов  $Kr$ . Измерения проводились при комнатной температуре и атмосферном давлении при угле падения зондирующего излучения на образец  $70^\circ$ , оптимальном для кремния [9]. Измеряемые параметры поляризации отраженного света  $\Delta$  и  $\Psi$  зависят от угла падения света на образец, от толщины слоя естественного окисла  $SiO_2$  и его показателя преломления, а также от распределения показателя преломления  $n$  и коэффициента экстинкции  $k$  исследуемого слоя по глубине. Параметры  $\Delta$  и  $\Psi$  являются интегральными, так как содержат информацию о свойствах всего исследуемого объема образца, размеры которого в свою очередь определяются глубиной проникновения света. В сильно разупорядоченных образцах кремния из-за сильного поглощения зондирующее излучение ( $\lambda = 0.63$  мкм) проникает на глубину не более 100 нм.

Импантированную часть подложки удаляли послойно методом анодного окисления и последующего травливания окисла в разбавленной кислоте. Толщина травленного слоя  $d$  составляла в нашем эксперименте 10 нм на каждом шаге. После каждого шага удаления слоя измерялись эллипсометрические параметры  $\Delta$  и  $\Psi$ .

Эллипсометрические параметры связаны с оптическими постоянными  $n$  и  $k$  исследуемой поверхности основным уравнением эллипсометрии [10]

$$\operatorname{tg} \Psi \exp i\Delta = f(n, k, \dots). \quad (1)$$

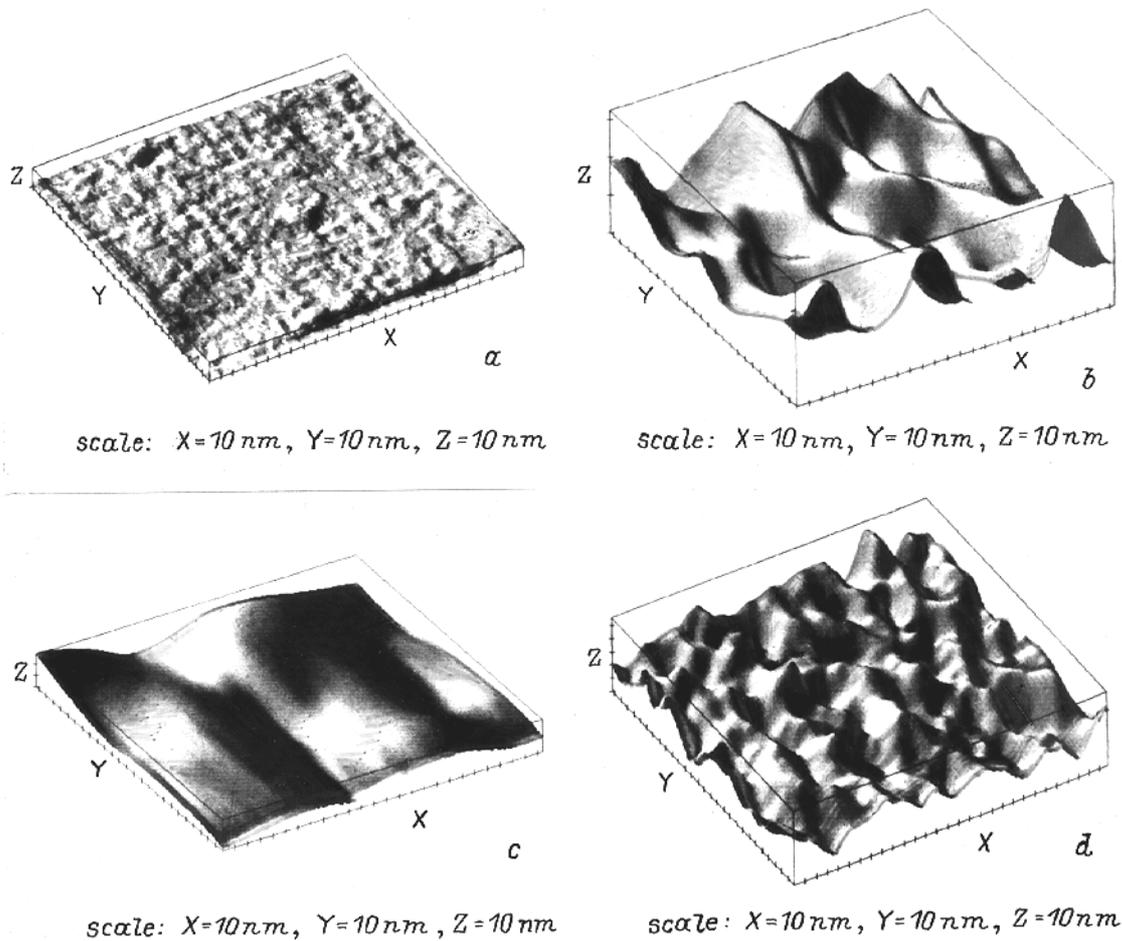


**Рис. 1.** Изменение эффективных оптических постоянных  $\tilde{n}$  и  $\tilde{k}$  (действительной и мнимой части комплексного показателя преломления) в приповерхностном слое кремния, легированного большими дозами ионов криптона, после наносекундного лазерного отжига. *a:*  $E = 40$  кэВ,  $D = 6 \cdot 10^{14}$  см $^{-2}$ . *b:*  $E = 40$  кэВ,  $D = 2.4 \cdot 10^{17}$  см $^{-2}$ .

При определении  $n$ ,  $k$  из экспериментальных эллипсометрических параметров конкретный вид функции в правой части задается в соответствии с выбранной моделью поверхности. Для получения искомого величин оптических постоянных  $n$  и  $k$  для каждого шага травления решалась обратная задача эллипсометрии в модели "чистой поверхности" ("воздух/имплантированный слой") по специальной программе анализа эллипсометрических измерений [11]. Выбор именно этой модели объяснялся тем, что в исследованных образцах из-за сильного поглощения зондирующий свет проникал на глубину, не превышающую толщину имплантированного слоя. После каждого шага травления рассчитывались эффективные оптические постоянные  $\tilde{n}$  и  $\tilde{k}$  всей оставшейся части имплантированного слоя. Эта операция была проделана десять раз, пока не был полностью

стравлен слой, содержащий ионы  $\text{Kr}^+$  ( $d \approx 100$  нм). Дифференциальные значения  $n(d)$  и  $k(d)$  для каждого тонкого слоя не рассчитывались, так как нас интересовал лишь характер поведения оптических постоянных в пределах имплантированной части подложки, а не их абсолютное значение в каждом тонком слое. Поэтому исследовалось изменение эффективных постоянных  $\tilde{n}$  и  $\tilde{k}$  в приповерхностном слое, содержащем атомы инертного газа криптона. Как показало аналогичное послыное эллипсометрическое исследование кремния, легированного ионами  $\text{Ag}^+$  ( $E = 40$  кэВ,  $D = 10^{15}$  см $^{-2}$ ) [12], характер изменения эффективных оптических постоянных  $\tilde{n}$  и  $\tilde{k}$  в имплантированном слое соответствует поведению  $n(d)$  и  $k(d)$ , рассчитанных для каждого тонкого слоя.

В результате для исследованных образцов были получены профили, характеризующие изменение показате-



**Рис. 2.** Изображение поверхности кремния, легированного ионами  $Kr^+$  ( $E = 40$  кэВ,  $D = 2.4 \cdot 10^{17}$  см $^{-2}$ ), полученное с помощью сканирующего силового микроскопа: *a* — исходный монокристалл Si КДБ-1 (111); *b* — аморфный участок; *c* — после ЛО  $\lambda = 0.69$  мкм,  $\tau = 50$  нс,  $W = 0.19$  Дж/см $^2$ ; *d* — после ЛО  $\lambda = 0.69$  мкм,  $\tau = 50$  нс,  $W = 1.1$  Дж/см $^2$ .

ля преломления и коэффициента экстинкции (т.е. действительной и мнимой части комплексного показателя преломления  $N = n - ik$ ) в пределах всего слоя, содержащего имплантированную примесь, для участков, отожженных ноносекундными лазерными импульсами при разной плотности энергии  $W$ . Эти зависимости для двух образцов приведены на рис. 1, *a, b*. Соединение рассчитанных точек ломаной линией говорит лишь о том, что измерения выполнялись дискретно, после стравливания каждый раз слоя образца толщиной 10 нм. Пунктирные горизонтальные линии на всех зависимостях рис. 1 соответствуют  $\tilde{n}_c$  и  $\tilde{k}_c$  — значениям оптических постоянных исходного монокристалла. Они были измерены на контрольном, не подвергнутом имплантации участке исследованной пластины кремния. Эти измерения также были выполнены послойно, через 10 нм. Постоянство  $\tilde{n}_c$  и  $\tilde{k}_c$  в пределах всего исследованного слоя толщиной 100 нм говорит о совершенстве кристаллической решетки исходного кремния, поскольку комплексный показатель преломления, как известно, чувствителен к малейшим изменениям структуры материала.

Микроскопические исследования проводились с помощью сканирующего силового микроскопа P4-SPM-MDT, разработанного фирмой "Нанотехнология-MDT" (г. Зеленоград). Измерения проводились в режиме контактной моды.

## Обсуждение результатов

Как видно из рис. 1, *a*, внедрение ионов  $Kr^+$  при дозе  $6 \cdot 10^{14}$  см $^{-2}$  в совершенную кристаллическую решетку Si с постоянными по всей глубине оптическими постоянными  $\tilde{n}_c = 3.85$ ,  $\tilde{k}_c = 0.02$  приводит к существенному увеличению  $\tilde{n}$  и  $\tilde{k}$  в пределах исследованного слоя. Это указывает на значительное нарушение кристаллической структуры материала, причем слой с максимальным значением  $\tilde{n} = 5$  удален от поверхности в глубь образца на 30 нм, тогда как точка максимального значения  $\tilde{k} = 0.5$  лежит на поверхности. Несовпадение максимумов по глубине объясняется тем, что профиль  $\tilde{n}(d)$  определяется как распределением внедренных ионов, так и

распределением дефектов, тогда как профиль  $\tilde{k}(d)$  — только дефектами [9,12]. Лазерный отжиг такого образца при определенной плотности энергии  $W$  восстанавливает нарушенную кристаллическую решетку, а вместе с ней и профили  $\tilde{n}(d)$  и  $\tilde{k}(d)$  (рис. 1, *a*,  $W = 1.4$  Дж/см<sup>2</sup>).

При почти десятикратном увеличении дозы ионов  $Kr^+$  процесс рекристаллизации при лазерном отжиге имеет особенность, отмеченную нами в работе [9]. А именно, в результате облучения аморфного образца одним наносекундным лазерным импульсом с плотностью энергии ниже порога эпитаксиальной рекристаллизации вблизи поверхности обнаруживается слой толщиной  $\sim 30$  нм с эффективным показателем преломления  $\tilde{n} \simeq 3$ , что не соответствует ни кристаллическому, ни аморфному кремнию. Это может быть объяснено образованием микропор, насыщенных инертным газом. Само по себе явление образования газовых "пузырьков" в полупроводнике, легированном большими дозами инертного газа ( $> 10^{17}$  см<sup>-2</sup>), известно [13]. Однако здесь заслуживает внимания главным образом возможность управлять свойствами ПК с помощью лазерного отжига.

Образование пор в сильно легированных криптоном образцах ( $> 10^{16}$  см<sup>-2</sup>) и их трансформация под действием лазерных импульсов прослежены на рис. 1, *b*. Как видно, пористый слой может образоваться сразу в результате имплантации с эффективностью тем большей, чем больше внедрено ионов инертного газа (уменьшение  $\tilde{n}$  в приповерхностном слое по сравнению с  $\tilde{n}_c$  больше в образце с максимальной дозой инертных атомов). Взаимодействие со слабым одиночным наносекундным импульсом приводит, по-видимому, к трансформации пор, так как наблюдается значительное уменьшение эффективного показателя преломления и увеличение эффективного коэффициента экстинкции более чем в 50 раз по сравнению с  $\tilde{k}_c$  (рис. 1, *b* для  $W = 0.26$  Дж/см<sup>2</sup>). При таком поглощении толщина зондируемого слоя не превышает 20 нм, а малое значение  $\tilde{n}$  указывает на то, что основной вклад в показатель преломления дают заполненные инертным газом поры, сконцентрированные в этом приповерхностном слое.

Облучение такого ПК одиночным наносекундным лазерным импульсом с плотностью энергии  $W > 1$  Дж/см<sup>2</sup> вызывает эпитаксиальную рекристаллизацию, при которой основная часть внедренной примеси криптона вытесняется к поверхности с последующим газовыделением [14]. В результате получается более мелкопористый материал с показателем преломления, близким к  $\tilde{n}_c$  (рис. 1, *b* для  $W = 1.22$  Дж/см<sup>2</sup>).

Сделанные в результате эллипсометрического исследования выводы относительно образования пористого кремния и его модификации наносекундными лазерными импульсами нашли подтверждение при исследовании с помощью сканирующего силового микроскопа (ССМ). Однако неожиданно это оказалось не простой задачей. С помощью ССМ исследовался образец с максимальной дозой инертного газа,  $Si \leftarrow Kr^+$  ( $E = 40$  кэВ,  $D = 2.4 \cdot 10^{17}$  см<sup>-2</sup>), который, согласно эллипсо-

метрическим исследованиям, явно должен иметь пористую структуру вблизи поверхности. Но обнаружить ее удалось только после электрохимического травления слоя толщиной 10 нм, под которым был захоронен ПК (рис. 2, *a-b*).

Как видно (рис. 2, *a*), исходный монокристаллический Si КДБ-1 ориентации (111) имеет ровную поверхность с незначительными шероховатостями высотой  $\sim 1$  нм и поперечными размерами  $\sim 10$  нм.

В имплантированном Si (рис. 2, *b*) видны поры размером  $\sim 100$  нм, глубиной до 150 нм. После ожига слабым лазерным импульсом ( $\lambda = 0.69$  мкм,  $\tau = 50$  нс,  $W = 0.19$  Дж/см<sup>2</sup>) поперечные размеры пор возросли до  $\sim 150$  нм, а глубина уменьшилась до  $\sim 30$  нм (рис. 2, *c*). После облучения одиночным импульсом с плотностью энергии  $W = 1.1$  Дж/см<sup>2</sup> получили мелкопористый кремний с размерами пор  $30 \div 50$  нм (рис. 2, *d*).

## Заключение

Проведенное эллипсометрическое и микроскопическое исследование кремния, легированного ионами криптона, показало, что имплантация атомов инертного газа в количестве  $10^{15} \div 10^{17}$  см<sup>-2</sup> и последующий отжиг одиночными наносекундными лазерными импульсами превращают совершенный монокристалл Si с оптическими постоянными  $\tilde{n}_c = 3.85$ ,  $\tilde{k}_c = 0.02$  в материал, содержащий вблизи поверхности пористый слой, "захороненный" под пленкой кремния толщиной 10 нм. Эти поры заполнены инертным газом, что приводит к уменьшению эффективного показателя преломления образца втрое по сравнению с  $\tilde{n}_c$ , в то же время эффективный коэффициент экстинкции увеличивается в 50 раз по сравнению с  $\tilde{k}_c$ . При этом размерами пор можно управлять в пределах от 10 до 150 нм, изменяя плотность энергии отжигающего лазерного импульса от 0.1 до 1.5 Дж/см<sup>2</sup>.

Работа выполнена при частичной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (№ 96-02-18245) и Государственной научно-технической программы "Физика твердотельных наноструктур".

## Список литературы

- [1] L.T. Canham. Appl. Phys. Lett., **57**, 1046 (1990).
- [2] N. Koshida, H. Koyama. Appl. Phys. Lett., **60**, 347 (1992).
- [3] R. Tsu, H. Shen, M. Dutta. Appl. Phys. Lett., **60**, 112 (1992).
- [4] Y.M. Weng, Zh.N. Fan, X.F. Zong. Appl. Phys. Lett., **63**, 168 (1993).
- [5] X. Zhao, O. Schoenfeld, Y. Aoyagi, T. Sugano. Appl. Phys. Lett., **65**, 1290 (1994).
- [6] А.В. Мельников, Ю.Н. Моисеев, Т.В. Мурзина. ЖЭТФ, **108**, 669 (1995).
- [7] В.А. Караванский, А.Н. Образцов. ФТП, **29**, 582 (1995).
- [8] V.M. Dubin, F. Ozaham, J.N. Chazalviev. Phys. Rev. B, **50**, 14867 (1994).

- [9] М.Ф. Галаяутдинов, Э.Ю. Карась, Н.В. Курбатова, Е.И. Штырков. *Оптика и спектроскопия*, **73**, 344 (1992).
- [10] В.И. Пшеницын, М.И. Абаев, И.Ю. Лызлов. *Эллипсометрия в физико-химических исследованиях* (Л., 1986).
- [11] L. Frank, F.L. McCrackin *A Fortran Program for Analysis of Ellipsometer Measurements* (NBS Technical Note 479, April 1969).
- [12] Л.Ф. Бахтурова, В.В. Баковец, И.П. Домовесова, Б.М. Аюпов. *ФТП*, **27**, 588 (1993).
- [13] Г.Г. Закиров, Е.А. Никитина. *Тез. докл. Всес. конф. "Ионно-лучевая модификация материалов"* (Каунас, 1989) с. 189.
- [14] C. Jech, R. Kelly. *J. Phys. Chem. Sol.*, **30**, 465 (1969).

Редактор Л.В. Шаронова

### **Investigation of porous silicon formed as a result of krypton ions implantation and laser annealing**

M.F. Galyautdinov, N.V. Kurbatova, E.Y. Buynova,  
E.I. Shtyrkov, A.A. Bukharaev

Kazan Physical-Technical Institute,  
Russian Academy of Sciences,  
420029 Kazan, Russia.

**Abstract** A new modification of porous silicon formed as a result of laser annealing (wave length of 694.3 nm, pulse width of 50 ns) of *c*-Si implanted with krypton ions in high doses ( $6 \cdot 10^{14} \div 2.4 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ ) was examined by ellipsometry. The porous layer transformation depending on laser energy was observed by means of the scanning force microscopy.

Fax: 7(8432)76-50-75;

E-mail: mansur@ksc.iasnet.ru