

06

## Наносекундный импульсный отжиг кремния, имплантированного ионами магния

© Н.Г. Галкин,<sup>1,3</sup> С.В. Ваванова,<sup>1</sup> К.Н. Галкин,<sup>1</sup> Р.И. Баталов,<sup>2</sup> Р.М. Баязитов,<sup>2</sup> В.И. Нуждин<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Институт автоматики и процессов управления ДВО РАН,  
690041 Владивосток, Россия

<sup>2</sup> Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского КазНЦ РАН,  
420029 Казань, Россия

<sup>3</sup> Дальневосточный федеральный университет,  
690900 Владивосток, Россия  
e-mail: sveta@iacp.dvo.ru

(Поступило в Редакцию 25 января 2012 г.)

Проведена имплантация ионов магния в монокристаллический кремний при комнатной температуре с последующим импульсным ионным отжигом. Изучены морфология поверхности, кристалличность и оптические свойства имплантированного кремния до и после импульсного отжига. Показано, что в результате ионной имплантации приповерхностная область кремния (до  $\sim 0.1 \mu$ ) становится аморфной. Наносекундный импульсный ионный отжиг приводит к рекристаллизации кремния и формированию кристаллических преципитатов силицида магния. Определены оптимальные условия (доза имплантации и плотность энергии импульса) для формирования преципитатов силицида магния в приповерхностном слое кремния.

### Введение

В настоящее время серьезное внимание исследователей уделяется кремнию со встроенными нанокристаллами полупроводниковых силицидов хрома, железа и магния [1–5], поскольку такие материалы обладают новыми оптическими и электрическими свойствами, важными для создания оптоэлектронных и термоэлектрических приборов на кремнии. Силицид магния ( $Mg_2Si$ ) интересен как узкозонный полупроводник ( $E_g = 0.37–0.70$  eV [6]) с повышенной величиной термоэдс [7]. Технология получения тонких эпитаксиальных пленок  $Mg_2Si$  на кремнии осложнена низким коэффициентом прилипания магния к кремнию, его активной десорбцией при температурах выше  $400^\circ C$ , а также несоответствием параметров кристаллических решеток Si и  $Mg_2Si$  на  $\sim 1.3\%$  [6]. Тем не менее, формирование встроенных в кремний кристаллитов (далее преципитатов)  $Mg_2Si$  возможно методом ионной имплантации и быстрого термического отжига [8] либо методом твердофазной эпитаксии [5].

В настоящей работе впервые изучены особенности наносекундного импульсного ионного отжига (ИИО) кремния, имплантированного ионами магния, приводящего к быстрой ориентированной кристаллизации кремния и синтезу силицидов. По сравнению с лазерным отжигом ИИО характеризуется более равномерным нагревом приповерхностного слоя кремния толщиной до  $1 \mu$  в течение действия импульса ( $\sim 100$  ns), минимизирующим нарушение поверхности и испарение примеси [4].

### 1. Эксперимент

Имплантация ионов  $Mg^+$  проводилась в монокристаллические подложки кремния  $p$ -типа проводимости с

ориентацией (111) и удельным сопротивлением  $1 \Omega \cdot cm$  при комнатной температуре. Энергия ионов магния составляла  $E = 40$  keV, что, согласно расчетам по программе SRIM-2006 [9], соответствует проективному пробегу ионов  $R_p = 75$  nm и стандартному отклонению  $\Delta R_p = 34$  nm. Таким образом, толщина имплантированного слоя составляет около  $0.1 \mu$ . Для имплантации использовались 3 дозы ионов магния:  $\Phi = 6 \cdot 10^{15}$ ,  $10^{16}$  и  $6 \cdot 10^{16} cm^{-2}$ . После имплантации образцы подвергались ИИО мощным пучком ионов углерода и водорода ( $C^+ — 80\%$ ,  $H^+ — 20\%$ ,  $E = 300$  keV,  $\tau = 50$  ns) с тремя плотностями энергий  $W = 0.5$ ,  $1.0$  и  $1.5 J/cm^2$  (таблица). Доза ионов углерода и водорода, имплантированных в кремний в процессе ИИО, не превышала  $10^{14} cm^{-2}$ . Глубина проплавания зависит от  $W$  и составляет  $0.5–1 \mu$ .

Морфология поверхности образцов кремния после имплантации и ИИО исследовалась методом атомной силовой микроскопии (АСМ) на сканирующем зондовом микроскопе Solver P47 (NT-MTD). Образцы перед проведением исследований методом АСМ подвергались ультразвуковой очистке в изопропиловом спирте. Оптические спектры пропускания ( $T$ ) и отражения ( $R$ ) кремниевых образцов исследовались на автоматическом спектрофотометре Hitachi U-3010 с интегрирующей сферой (в диапазоне  $1.3–6.5$  eV) и на монохроматоре MSDD-1000 с автоматизированной системой управления (в диапазоне  $0.59–1.7$  eV) при комнатной температуре. Спектры комбинационного рассеяния света (КРС) регистрировались с помощью установки INTEGRA SPECTRA (NT-MTD) при комнатной температуре в геометрии обратного рассеяния. Длина волны лазерного луча составляла  $\lambda = 488$  nm, мощность на образце  $3–5$  mW, луч фокусировался на образец в точку диаметром  $1–2 \mu$ , глубина зондирования составляла не более  $400$  nm [10]. Однако глубина выхода КРС-излучения зависит от кристаллического состояния верхнего слоя образца и для

Параметры ионной имплантации и импульсного ионного отжига монокристаллов *p*-Si(111)

Образец №	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Имплантированная доза ионов Mg <sup>+</sup> , cm <sup>-2</sup>	6 · 10 <sup>15</sup>				10 <sup>16</sup>				6 · 10 <sup>16</sup>			
Плотность энергии импульсного ионного отжига, J/cm <sup>2</sup>	–	0.5	1.0	1.5	–	0.5	1.0	1.5	–	0.5	1.0	1.5

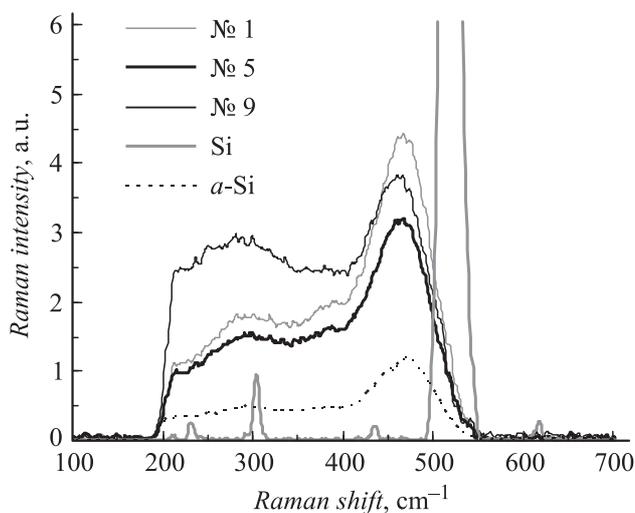
аморфных структур не превышает 20 nm [11]. После регистрации проводилась коррекция спектров КРС с учетом рассеяния.

## 2. Результаты и обсуждение

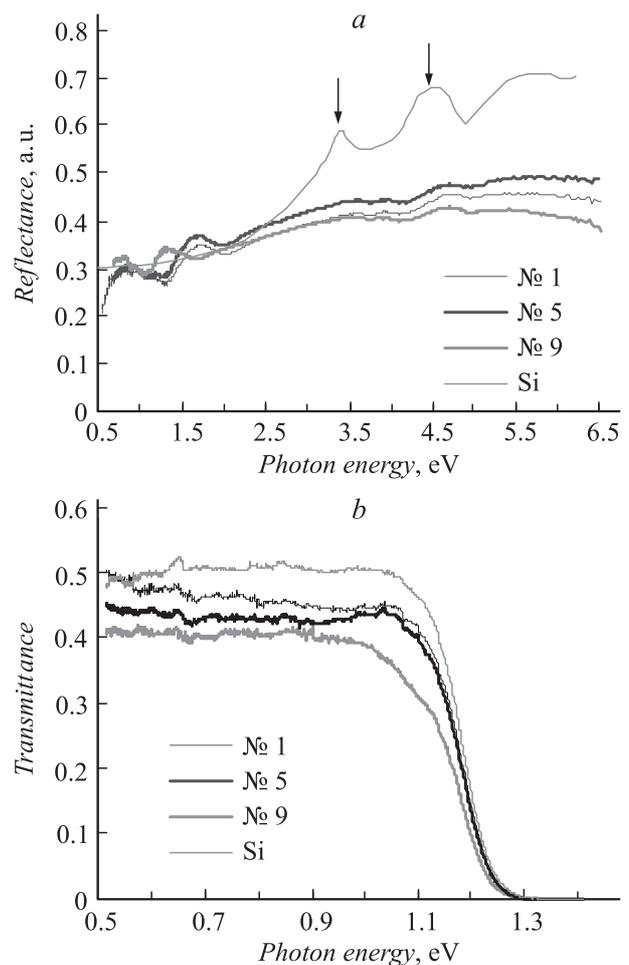
### 2.1. Морфология поверхности и оптические свойства кремния после ионной имплантации

Морфология поверхности образцов, имплантированных различными дозами ионов магния, по данным АСМ, имеет однородную структуру с небольшими островками, высотой до 10–20 nm. Среднеквадратичная шероховатость поверхности всех образцов составляет порядка 0.4–0.5 nm. Ее низкая величина и отсутствие кристаллических образований указывают на аморфизацию поверхности кремния в процессе имплантации ионов магния.

Структурное состояние приповерхностной области имплантированных образцов исследовалось методом КРС. Спектры КРС для образцов кремния после имплантации различными дозами ионов магния характеризуются широким пиком при ~ 460–470 cm<sup>-1</sup> (рис. 1), который сдвинут на ~ 50–60 cm<sup>-1</sup> от пика, характер-



**Рис. 1.** Спектры КРС имплантированных образцов кремния без отжига. Также приведены спектры монокристалла Si и аморфной пленки *a*-Si [11].



**Рис. 2.** Спектры отражения (*a*) и спектры пропускания (*b*) для кремния, имплантированного различными дозами ионов магния до импульсного отжига. Также приведены спектры монокристалла Si.

ного для монокристаллического кремния (520 cm<sup>-1</sup>), и соответствует аморфному кремнию [11,12]. Это согласуется с данными АСМ. Пики, соответствующие вкладу от кристаллического Mg<sub>2</sub>Si (258 и 348 cm<sup>-1</sup> [13,14]), не наблюдаются. Значит, силицидообразования во время имплантации ионов магния не произошло, а ионы магния распределены в приповерхностном аморфном слое на глубине до 0.1 μ.

Дополнительная информация о структуре кремния после имплантации и о возможном силицидообразовании может быть получена из анализа спектров пропускания  $T$  и отражения  $R$  в диапазоне энергий фотонов 0.5–6.5 eV (рис. 2).

В спектрах отражения  $R$  всех имплантированных образцов (рис. 2, *a*) пики, характерные для кристаллического кремния (3.35–4.5 eV [15], указаны стрелками), слабо различимы. Это подтверждает аморфизацию приповерхностного слоя кремния в результате имплантации и согласуется с данными АСМ и КРС. Отражение и пропускание уменьшаются во всем диапазоне энергий с увеличением дозы имплантации (рис. 2), что связано с увеличением толщины аморфного слоя кремния. На спектрах  $R$  пика, характерного для  $Mg_2Si$  ( $\sim 2.3$  eV) [6,16], не наблюдается, что согласуется с результатами КРС. На спектрах пропускания  $T$  также не наблюдается дополнительного силицидного поглощения в области энергий от 0.5 до 1.0 eV.

Следовательно, в процессе имплантации ионов  $Mg^+$  в монокристаллический кремний силицидообразования не происходит, а наблюдается образование аморфного слоя кремния толщиной около  $0.1 \mu$ , внутри которого распределены ионы магния.

## 2.2. Морфология поверхности и оптические свойства кремния после ионной имплантации и импульсного ионного отжига

По данным АСМ после ИИО с различной плотностью энергии ( $W = 0.5, 1.0$  и  $1.5 \text{ J/cm}^2$ , таблица) поверхности всех образцов с минимальной (рис. 3, *a*) и средней (рис. 3, *b*) дозами имплантации имеют схожую морфологию. На поверхности образцов наблюдаются плотные скопления сферических образований с размерами от 50 до 100 nm, площадь поверхности, занятая этими островками, увеличивается с дозой имплантации. Эти образования, вероятно, являются островками  $Mg_2Si$ , сформировавшимися в результате быстрых процессов плавления и кристаллизации, а также вытеснения магния к поверхности и его частичной десорбции. При этом стоит отметить увеличение среднеквадратичной шероховатости до  $\sim 6$  nm, обусловленное вышеуказанными процессами.

После ИИО образцов с максимальной дозой имплантации (№ 10–12) наблюдается значительное увеличение шероховатости, причем с увеличением плотности энергии отжига шероховатость уменьшается (рис. 4). На поверхности образцов № 10 ( $W = 0.5 \text{ J/cm}^2$ ) (рис. 4, *a*) и № 12 ( $W = 1.5 \text{ J/cm}^2$ ) (рис. 4, *c*) формируется система окружностей, представляющих собой глубокие кратеры, размеры которых увеличиваются при увеличении энергии отжига. Однако при энергии отжига  $1.0 \text{ J/cm}^2$  (образец № 11, рис. 4, *b*) вид поверхности образца существенно изменяется. Поверхность представляет собой плотно сросшиеся зерна с нерегулярными межзеренными границами, состоящими из прослоек, состав которых достаточно трудно определить оптическими методами.

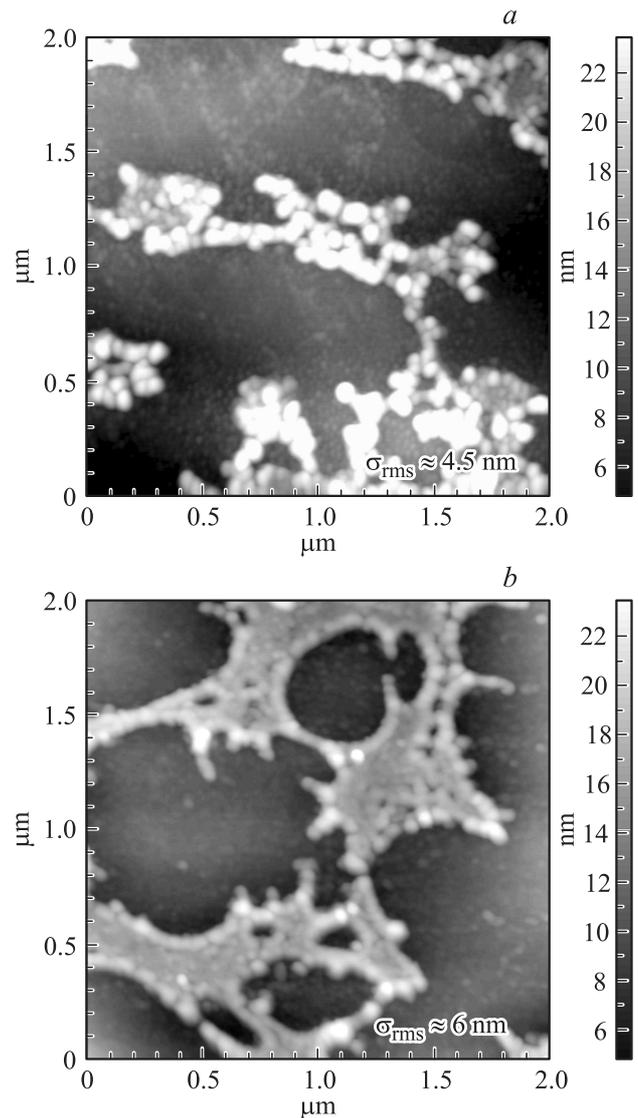


Рис. 3. АСМ-изображения образцов № 2 (*a*) и № 7 (*b*).

Полученные результаты могут быть объяснены следующим. При малых плотностях энергии (рис. 4, *a*) образование кратеров может быть связано с выбросом паров магния из расплава кремния, нагреваемого до температуры  $\sim 1500^\circ\text{C}$  (согласно расчетам). При максимальных энергиях образование кратеров связано с достижением точки кипения кремния  $2000\text{--}2500^\circ\text{C}$  в зависимости от содержания магния в расплаве. При средней (оптимальной) плотности энергии магний наряду с испарением вытесняется (сегрегирует) движущимся фронтом кристаллизации кремния, как к поверхности, так и в латеральном направлении от центров кристаллизации. В результате образуется ячеистая структура, представляющая собой ячейки эпитаксиально выращенного кремния, окруженные стенками силицида. Специфический рельеф поверхности (выступ в стенках) связан с различием точек плавления/кристаллизации кремния ( $1410^\circ\text{C}$ ),  $Mg_2Si$  ( $1085^\circ\text{C}$ ) [6] и обогащенного магнием

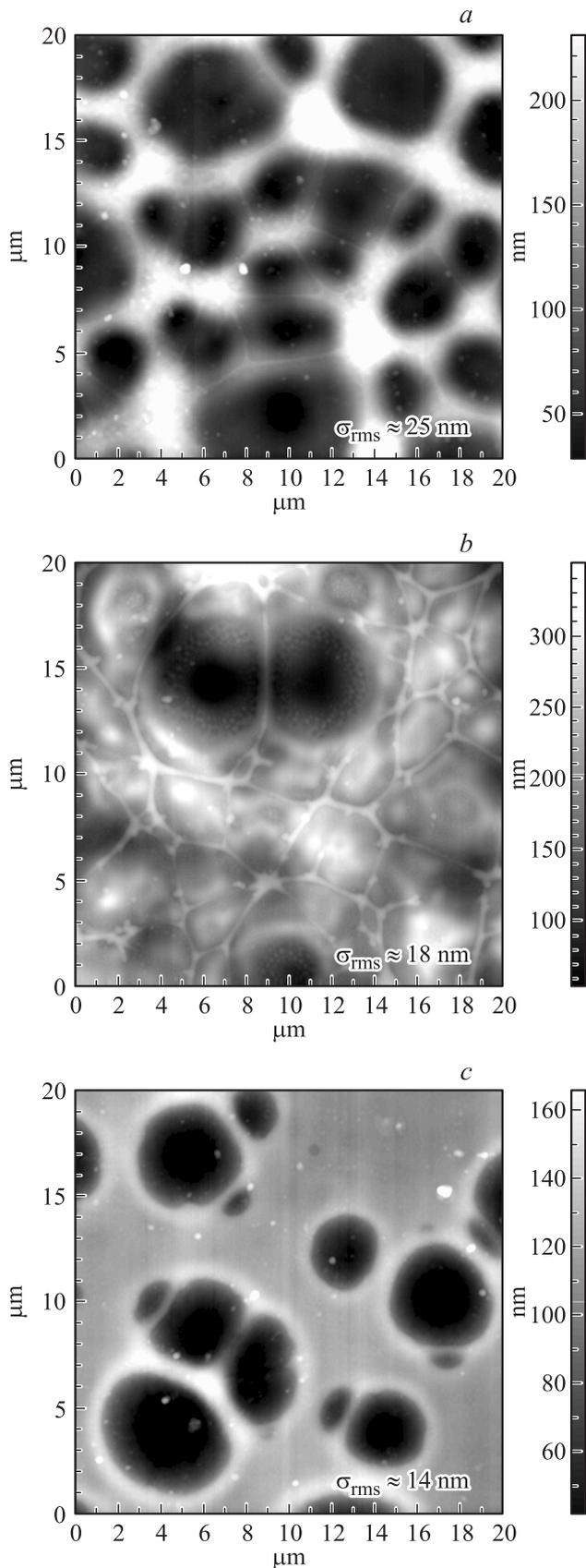


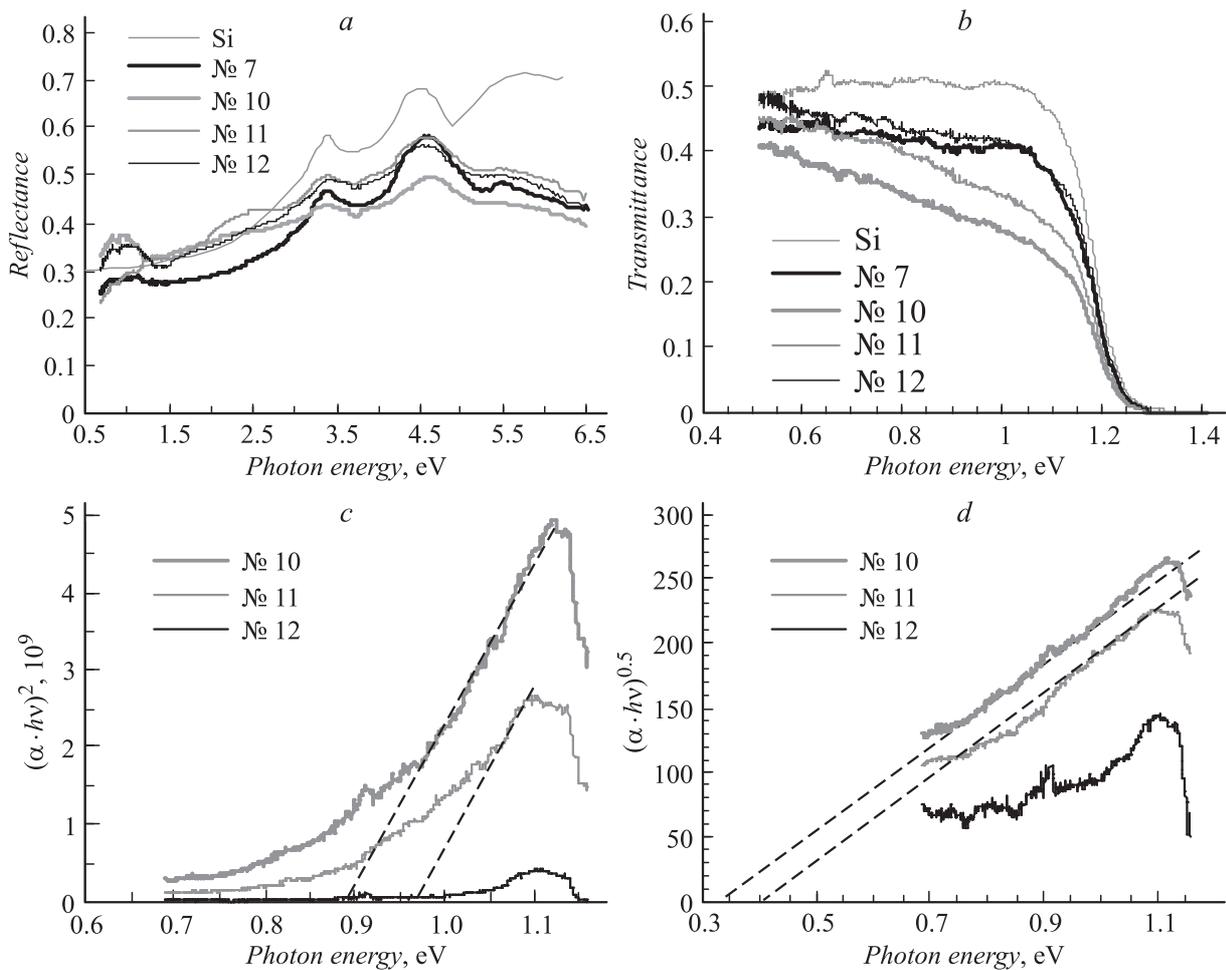
Рис. 4. АСМ-изображения образцов № 10 (а), № 11 (б) и № 12 (с).

кремния. Стенки ячеек, а также отдельные места между ячейками характеризуются повышенной концентрацией магния, и затвердевание расплава в них происходит в последнюю очередь. При этом за счет различия плотностей расплава и закристаллизовавшегося материала на заключительной стадии затвердевания происходит также вытеснение расплава к стенкам ячеек с образованием выступа.

Рассмотрим данные оптической спектроскопии и определим оптимальную плотность энергии импульсного отжига, при которой внутри кремния происходит формирование преципитатов  $Mg_2Si$  без значительной потери магния. Оптические функции образцов, такие как коэффициент преломления, коэффициент экстинкции, коэффициент поглощения, а также квадрат коэффициента поглощения, позволяют определить структуру энергетических переходов в преципитатах  $Mg_2Si$ . Для расчетов оптических функций и определения энергии переходов использовалась двухслойная модель в рамках приближения однородного слоя.

Спектры отражения образцов с минимальной и средней дозами имплантации и разными плотностями энергий ИИО выглядят идентично, что свидетельствует об идентичности процессов кристаллизации во всех этих образцах и что подтверждается данными АСМ (рис. 3). На рис. 5 приведены спектры отражения и пропускания для максимальной дозы имплантации. Для сравнения представлены данные для средней дозы имплантации (образец № 7). На спектрах отражения (рис. 5, а) видны пики, характерные для кристаллического кремния (3.35 и 4.5 eV [15]), которые указывают на кристаллизацию аморфного слоя в результате ИИО. Пик, характерный для  $Mg_2Si$  при энергии  $\sim 2.3$  eV [6,16], почти незаметен ввиду низкой концентрации магния в образце. На спектре пропускания  $T$  наблюдается незначительное дополнительное поглощение в области низких энергий, которое обусловлено поглощением на преципитатах силицида (рис. 5, б). На поверхности образцов наблюдаются островки, возможно, силицида магния (рис. 3), но их количества недостаточно для определения химического состава оптическим методом.

Спектры отражения для образцов № 10–12 с максимальной дозой имплантации (рис. 5, а) заметно отличаются от спектров низкодозных образцов (образец № 7). Для образца № 10 наблюдаются слабые пики кремния с энергиями 3.35 и 4.5 eV, которые с ростом плотности энергии отжига (образцы № 11 и № 12) становятся более отчетливо выраженными (рис. 5, а). С увеличением энергии отжига также увеличивается пропускание образцов во всей области энергий и уменьшается вклад от поглощения на преципитатах силицида магния (рис. 5, б). Нужно отметить, что для образца № 10 вклад поглощения на силициде максимальный, а для образца № 12 (с повышенной плотностью энергии ИИО) пропускание и силицидное поглощение становятся сравнимыми с пропусканием низкодозных образцов (рис. 5, б). Следовательно, при увеличении энергии отжига улучшается качество рекристаллизованного слоя



**Рис. 5.** Спектры отражения (а), пропускания (б), квадрата (с) и корня квадратного коэффициента поглощения (д) для имплантированных образцов кремния после ионного имплантированного отжига с разными плотностями энергии.

кремния и уменьшается количество силицида магния в приповерхностной области.

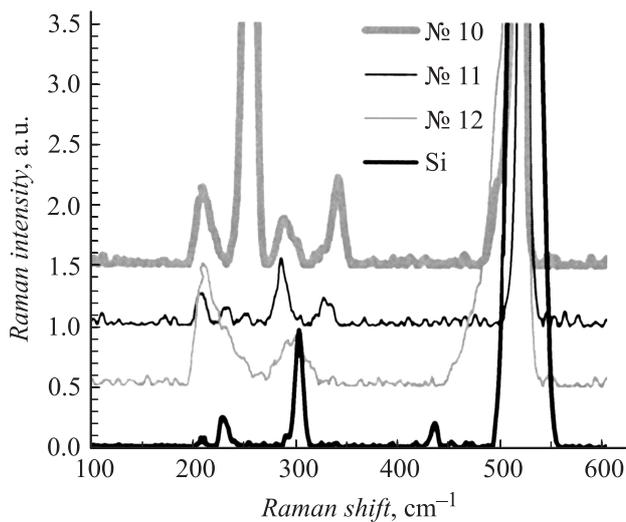
Для образца № 10 с минимальной энергией отжига на спектре отражения появляется слабый пик при энергии  $\sim 2.3$  eV, характерный для  $Mg_2Si$  [6,16] (рис. 5, а).

С увеличением энергии отжига (образец № 11) пик уширяется, сдвигается в область больших энергий ( $\sim 2.4$  eV) и его амплитуда увеличивается. Смещение пика  $Mg_2Si$  может быть связано как с изменением состава силицида, так и с увеличением напряжений в структуре, которые возникают при импульсном отжиге и влияют на энергию переходов. При максимальной энергии отжига (образец № 12) этот пик не наблюдается.

Формирование  $Mg_2Si$  в образцах № 10 и № 11 (максимальная доза, низкая и средняя энергии отжига) подтверждается наличием непрямого фундаментального межзонного перехода (рис. 5, д), энергия которого составляет 0.35–0.40 eV. Ввиду небольшой толщины слоя она не может быть точно определена. Для среднедозовых образцов (№ 7) и для образца с максимальной дозой и энергией отжига (№ 12) не прямой переход в области низких энергий не наблюдается. Энергия первого прямо-

го перехода увеличивается от 0.9 до 0.95 eV с увеличением энергии отжига (рис. 5, с) для образцов с максимальной дозой имплантации. Учитывая теоретические [6,16] и оптические [17–19] данные для тонких пленок  $Mg_2Si$ , можно сделать вывод, что в приповерхностной области кремния произошло формирование преципитатов  $Mg_2Si$ . Можно предположить, что при увеличении энергии отжига атомы Mg активнее вытесняются к поверхности (сегрегация с образованием силицидов) за счет увеличения глубины расплава и уменьшения скорости движения фронта кристаллизации кремния. При максимальной энергии Mg полностью десорбирует с поверхности.

На спектрах КРС для всех образцов после ИИО появляются пики 305 и 520  $cm^{-1}$ , характерные для кристаллического кремния (рис. 6). Это подтверждает выводы, сделанные из анализа данных оптической спектроскопии, что в процессе импульсного отжига происходит полная кристаллизация аморфного слоя кремния. Пики 258 и 348  $cm^{-1}$ , характерные для  $Mg_2Si$  [13,14], отчетливо наблюдаются для образца № 10. При увеличении энергии отжига (образец № 11) пики  $Mg_2Si$  заметно ослабевают и на спектре слабо различимы (рис. 7). Для образца № 12 пиков  $Mg_2Si$  не наблюдается, что также



**Рис. 6.** Спектры комбинационного рассеяния света для образцов кремния после имплантации ионами магния с максимальной дозой после импульсного отжига и для Si. Спектры для образцов сдвинуты по оси „у“ на 0.5 отн.ед.

свидетельствует о десорбции магния с поверхности образца.

Из оптических данных и результатов КРС следует, что при минимальной и средней энергиях отжига происходит формирование преципитатов силицида магния в приповерхностной области имплантированного кремния, а при максимальной энергии отжига происходит полная десорбция Mg с поверхности. Несоответствие данных КРС и оптической спектроскопии для образцов № 10 и № 11 можно объяснить разной чувствительностью методов по глубине, а также неравномерным распределением силицида в приповерхностной области образца при различных энергиях отжига.

## Заключение

Имплантация ионов магния с энергией 40 keV и дозами  $\Phi = 6 \cdot 10^{15}$ ,  $10^{16}$  и  $6 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  в монокристаллический кремний при комнатной температуре приводит к образованию однородного аморфного слоя кремния толщиной до  $0.1 \mu\text{m}$  с шероховатостью до 0.5 nm. Импульсный ионный отжиг приводит к рекристаллизации приповерхностного слоя кремния всех образцов, сопровождающейся ростом шероховатости поверхности до 25 nm, и синтезу кристаллических преципитатов  $\text{Mg}_2\text{Si}$ , распределенных в приповерхностном слое толщиной порядка  $0.1 \mu\text{m}$ . Установлено, что значительное количество преципитатов  $\text{Mg}_2\text{Si}$  образуется в кремнии после ИИО только при максимальной дозе имплантации ионов магния ( $\Phi = 6 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ ) и плотности энергии импульсов не выше  $W = 1.0 \text{ J/cm}^2$ . С увеличением плотности энергии импульсного отжига до  $W = 1.5 \text{ J/cm}^2$  Mg десорбируется с поверхности, и образование силицидов не наблюдается.

Авторы статьи из КФТИ выражают благодарность Г.А. Новикову за импульсный отжиг образцов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 11-02-12075-офи\_м и Программы ОФН РАН „Физика новых материалов и структур“.

## Список литературы

- [1] Grimaldi M.G., Bongiorno C., Spinella C., Crilli E., Martinelli L., Gemelli M., Migas D.B., Meglio L., Fanciulli M. // *Phys. Rev. B*. 2002. Vol. 66. P. 085 319 (1–10).
- [2] Suemasu T., Fujii T., Takakura K., Hasegawa F. // *Thin Sol. Films*. 2001. Vol. 381. P. 209–214.
- [3] Li C., Suemasu T., Hasegawa F. // *J. Appl. Phys.* 2005. 97. P. 043 529-1–043 529-3.
- [4] Баталов Р.И., Баязитов Р.М., Теруков Е.И., Кудоярова В.Х., Weiser G., Kuehne H. // *ФТП*. 2001. Т. 35. С. 1320–1325.
- [5] Galkin N.G., Galkin K.N., Vavanova S.V. // *E-J. Surf. Sci. & Nanotechnol.* 2005. Vol. 3. P. 12–20.
- [6] *Semiconducting Silicide.* / Ed. V.E. Borisenko. Berlin: Springer Verlag. 2000. 394 p.
- [7] Sakamoto T., Iida T., Fukushima N., Honda Y., Tada M., Taguchi Y., Mito Y., Taguchi H., Takanashi Y. // *Thin Sol. Films*. 2011. Vol. 519. P. 8528–8531.
- [8] Angelov Ch., Miklia V., Amov B., Goranova E. // *J. Optoelectr. and Adv. Mater.* 2005. Vol. 7, No 1. P. 369–372.
- [9] Интернет адрес: <http://www.srim.org>.
- [10] *Handbook of Refractory Compound* / Ed. by G.V. Samsonov, I.M. Vinitkii. NY: IFI/Plenum, 980. 555 p.
- [11] Galkin K.N., Galkin N.G. // *Phys. Procedia*. 2011. Vol. 11, N 3. P. 55–58.
- [12] Iqbal Z., VepYek S., Webb A.P., Capezzuto P. // *Sol. Stat. Commun.* 1981. Vol. 37, N 12. P. 993–996.
- [13] Buchenaur C.J., Cardona M. // *Phys. Rev. B*. 1971. Vol. 3, N. 8. P. 2504–2507.
- [14] Anastassakis E., Perry C.H. // *Phys. Rev. B*. 1971. Vol. 4, N. 4. P. 1251–1257.
- [15] *Оптические свойства полупроводников. Справочник* / Под ред. В.И. Гавриленко, А.М. Грехова, Д.В. Корбутяк, В.Г. Литовченко. Киев: Наукова думка, 1987.
- [16] Au-Yang M.Y., Cohen M.L. // *Phys. Rev.* 1969. Vol. 178. N 3. P. 1358–1364.
- [17] Galkin N.G., Vavanova S.V., Maslov A.M., Galkin K.N., Gerasimenko A.V., Kaidalova T.A. // *Thin Sol. Films*. 2007. Vol. 515. P. 8230–8236.
- [18] Vazquez F., Forman R.A., Cardona M. // *Phys. Rev.* 1986. Vol. 176, N 3. P. 905–908.
- [19] Stella A., Brothers A.D., Hopkins R.H., Lynch D.W. // *Phys. Stat. Sol.* 1967. Vol. 23. N 2. P. 697–702.