

05

Импульсный лазерный отжиг кремния, имплантированного ионами марганца

© М.С. Ковалев¹, И.М. Подлесных^{1,¶}, Р.И. Баталов², Н.Г. Сцепуро¹, С.И. Кудряшов¹¹ Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН,
119991 Москва, Россия² Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского,
Федеральный исследовательский центр „Казанский научный центр РАН“,
420029 Казань, Россия

¶ e-mail: i.podlesnykh@lebedev.ru

Поступила в редакцию 11.12.2023 г.

В окончательной редакции 09.01.2024 г.

Принята к публикации 16.01.2024 г.

Описана методика импульсного лазерного отжига кремния, предварительно сверхлегированного атомами марганца с помощью ионной имплантации. Подобраны оптимальные режимы лазерного отжига, которые обеспечивали наилучшую кристалличность образцов. Проанализировано влияние импульсного лазерного отжига на некоторые оптические и структурные свойства сверхлегированных кремниевых пластин на основе спектров комбинационного рассеяния, энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, спектров инфракрасного поглощения в диапазоне волновых чисел от 700 до 1300 cm^{-1} .

Ключевые слова: импульсный лазерный отжиг, сверхлегирование, ионная имплантация, кремний, марганец.

DOI: 10.61011/OS.2024.01.57547.13-24

Введение

Как известно, кристаллический и слаболегированный кремний (Si) — это непрямозонный полупроводник с шириной запрещённой зоны $E_g = 1.12 \text{ eV}$ при $T = 300 \text{ K}$. Он хорошо поглощает излучение ультрафиолетового (УФ), видимого и ближнего инфракрасного (ИК) диапазона ($0.4\text{--}1 \mu\text{m}$), но при этом практически прозрачен в более длинноволновой части ближней и средней ИК области ($1\text{--}15 \mu\text{m}$). По этой причине Si широко применяется в оптоэлектронике как материал для фотодиодов с краем фоточувствительности приблизительно до $1 \mu\text{m}$. Легирование Si мелкими (энергия ионизации менее 0.05 eV) акцепторными (В) или донорными (Р, As, Sb) примесями III и V групп периодической системы позволяет придать ему необходимый тип и величину проводимости, что широко используется на практике в микро- и оптоэлектронике при создании широкой гаммы приборов. При этом имеется большая потребность в расширении функциональных возможностей Si на ближнюю и среднюю ИК области ($1\text{--}10 \mu\text{m}$), где базовыми материалами оптоэлектроники являются узкозонные полупроводники A_3B_5 (InAs, InSb) и КРТ (CdHgTe), технология обработки которых мало совместима с традиционной кремниевой.

Перспективным подходом к повышению поглощения Si в области длин волн $1\text{--}10 \mu\text{m}$ является его сверхлегирование (в англоязычной литературе — hyperdoping) [1] глубокими (энергия ионизации $0.1\text{--}0.5 \text{ eV}$) примесями, такими как халькогенами (S, Se, Te) [2,3] или переходными и благородными металлами (Ti, V, Fe, Co, Ni,

Ag, Au) [4]. Причем под сверхлегированием Si подразумевают внедрение примеси в диапазоне концентраций свыше 10^{19} cm^{-3} . Такой уровень легирования значительно (на несколько порядков величины) превышает равновесные значения растворимости этих примесей в Si ($\approx 10^{15}\text{--}10^{16} \text{ cm}^{-3}$) и сопровождается образованием примесных зон. Наличие примесных зон способствует поглощению низкоэнергетичных фотонов с $E < E_g(\text{Si})$. Для достижения таких высоких уровней легирования необходимы неравновесные методы, например, такие как ионная имплантация и импульсное (фемто-, пико- и наносекундное) лазерное облучение через быстрые процессы расплава и кристаллизации ($\approx 1\text{--}5 \text{ m/s}$). Данное направление исследований (сверхлегирование Si) получило бурное развитие с начала 2000-х годов, и на настоящее время достигнуты перспективные результаты по высокому уровню оптического поглощения Si в области длин волн $1\text{--}10 \mu\text{m}$ (до 50%) и по получению фотоотклика на фотодиодных структурах до 500 mA/W на телекоммуникационных длинах волн 1.31 и $1.55 \mu\text{m}$.

Согласно имеющимся обзорным работам в области сверхлегирования Si, основными легирующими примесями из ряда переходных 3d-металлов являются Ti, V, Fe, Co, Ni. Работ по изучению сверхлегирования Si примесью марганца (Mn) для оптоэлектронных задач не найдено. Из литературы известно [5], что примесь Mn в Si образует два акцепторных уровня ($E_v + 0.33$ и $E_v + 0.55 \text{ eV}$). В то же время примесь Mn в Si считается перспективной с точки зрения получения ферромагнитного полупроводника [6–9] для задач спинтроники. В этом плане имеется ряд работ по имплантации Si вы-

сокими дозами ионов Mn^{+} с последующим быстрым термическим или лазерным отжигом, в которых сообщалось о получении ферромагнетизма при $T > 300$ K [10,11].

Таким образом, поведение примеси Mn в Si представляет научный и практический интерес как для оптоэлектроники в плане разработки фотоприемных устройств ИК диапазона ($1 - 10 \mu m$), так и для спинтроники в плане разработки спиновых инжекторов. В настоящей работе проведён импульсный лазерный отжиг (ИЛО, PLA от англ. pulsed laser annealing) пластины n -Si, имплантированной низкоэнергетичными (40 keV) ионами Mn^{+} . Также будет показано влияние ИЛО на некоторые структурные и оптические свойства облучённых слоёв Si:Mn.

Методы и материалы

В качестве исходных образцов использовалась двусторонне полированная пластина монокристаллического Si (КЭФ-4.5, удельное сопротивление $4-5 \Omega \times cm$) n -типа проводимости с кристаллографической ориентацией (100) и толщиной $350 \mu m$. Перед имплантацией пластина Si погружалась в водный раствор плавиковой кислоты (HF) для снятия поверхностного окисла (SiO_2), далее промывалась в дистиллированной воде и высушивалась с помощью сжатого воздуха.

Имплантация пластины n -Si однозарядными ионами Mn^{+} была проведена на ионно-лучевом ускорителе ИЛУ-3. Веществом для получения ионов служил хлорид марганца. Энергия ионов Mn^{+} составляла $E = 40$ keV. Доза (флюенс) ионов составляла $D = 1 \times 10^{16}$ ions/cm² при плотности тока в ионном пучке $j = 3 \mu A/cm^2$. Имплантация проводилась при водяном охлаждении стальной кассеты с облучаемой подложкой Si и при нормальном падении ионного пучка Mn^{+} . Согласно расчетам пробегов ионов Mn^{+} в Si по программе SRIM, проективный пробег ионов для энергии 40 keV составляет $R_p = 38$ nm при ширине профиля 33 nm. Исходя из данных по дозе имплантации и пробегам ионов максимальная концентрация атомов Mn в пике распределения может достигать $2.8 \times 10^{21} cm^{-3}$ (5.6 at.%).

Импульсный лазерный отжиг имплантированной пластины Si проводился на лазерной установке HTF MARK (Зеленоград, РФ) с использованием лазерных импульсов длительностью 120 ps и центральной длиной волны 1064 nm. Максимальная частота следования импульсов системы составляет 80 kHz, а максимальная энергия в импульсе — 1 mJ. Для фокусировки и сканирования поверхности лазерным излучением использовался гальванометрический двухзеркальный сканатор, оснащенный F- θ -объективом с фокусным расстоянием 160 mm. Диаметр сфокусированного гауссова лазерного пучка составлял порядка $50 \mu m$ по уровню $1/e^2$ от его максимальной интенсивности. Эксперименты по лазерному отжигу происходили при нормальном падении луча в атмосфере

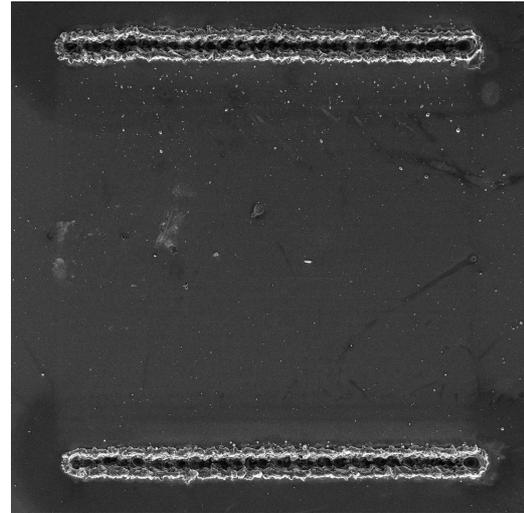


Рис. 1. СЭМ-изображение (энергия 5 keV, увеличение $378\times$) поверхности образца Si:Mn с квадратной областью размером 1×1 mm после проведения ИЛО ($W = 1.3 J/cm^2$, 10 ppd). Линии сверху и снизу — следы от лазерной гравировки.

газа гексафторида серы (SF_6), подававшегося в изолированную камеру под давлением 2×10^5 Pa для замещения атмосферных газов и водяных паров. В процессе экспериментов с помощью растрового сканирования лазерным пучком с расстоянием между линиями сканирования порядка $30 \mu m$ обрабатывались квадратные области 1×1 mm (рис. 1). Для достижения наилучшей кристалличности пластин кремния изменялась плотность энергии лазерного излучения, воздействующего на поверхность, в диапазоне от $W = 1.0 J/cm^2$ до $2.0 J/cm^2$ с шагом $0.1 J/cm^2$. Также изменялось количество импульсов, экспонировавших одну точку поверхности (ppd, от англ. pulses per dot), -10 , 20 и 100 ppd. Причем плотность энергии изменялась путем изменения энергии в импульсе, а количество импульсов в точку — с помощью изменения скорости сканирования 100 , 20 , 10 mm/s для 10 , 20 и 100 ppd соответственно. Частота следования импульсов фиксировалась и составляла 20 kHz.

Кристаллические свойства образцов были изучены с применением 3D-сканирующей спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) с использованием микроскопа-спектрометра Confotec 350 (SOL instruments, Беларусь) на длине волны возбуждения 532 nm со спектральным разрешением $0.5 cm^{-1}$.

Топография поверхности и химический состав образцов анализировались с использованием сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на оборудовании Vega Tescan (Чехия). Для проведения энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДРС) был использован детектор Xplore EDX от Oxford Instruments (Великобритания).

Спектры ИК пропускания и отражения в диапазоне волновых чисел от 700 до $1300 cm^{-1}$ (длины волн — от 14.3 до $7.7 \mu m$) измерялись при комнатной температуре

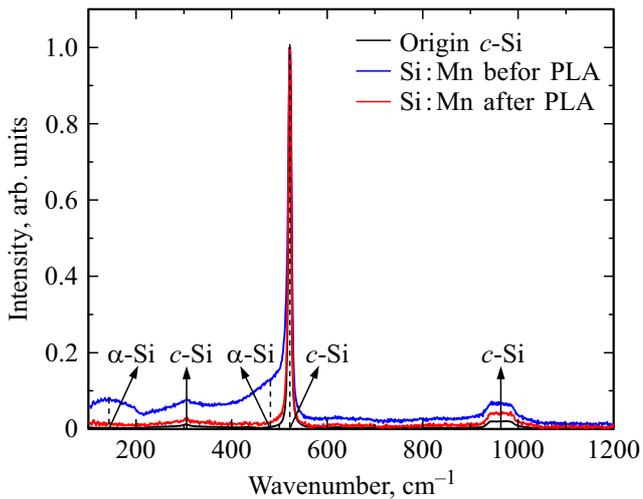


Рис. 2. Спектр КР для исходного образца монокристаллического Si (черная линия), а также для имплантированных образцов Si:Mn до ИЛО (синяя линия) и после ИЛО (красная линия).

с помощью инфракрасного фурье-спектрометра FT-805 (Simex, Россия) со спектральным разрешением 0.5 cm^{-1} . В дальнейшем поглощение образцов было рассчитано по формуле

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

где A — поглощение, R — отражение и T — пропускание.

Результаты и обсуждение

Исследование структуры имплантированных и отожжённых лазером образцов проводилось с помощью спектроскопии КР. Каждая обработанная лазером область исследовалась посредством измерения спектра КР в 100 точках в небольшой области размером $100 \times 100 \mu\text{m}$. В дальнейшем было взято среднее арифметическое по всем 100 значениям снятых спектров КР для интегральной оценки кристалличности всей поверхности обработанной области.

На рис. 2 представлены спектры КР для исходного образца монокристаллического Si, а также для образцов Si, имплантированных ионами Mn^+ , до и после проведения ИЛО с оптимизированной плотностью энергии $W = 1.3 \text{ J/cm}^2$ при параметре $\text{prpd} = 10$. Данная плотность энергии выбрана исходя из наилучшей симметричности основного пика кристаллического Si (521 cm^{-1}). Спектр КР исходной подложки $n\text{-Si}(100)$ характеризуется фоновными пиками при волновых числах 305, 521 и 955 cm^{-1} . Спектр КР образца после ионной имплантации характеризуется пиками при 170, 305 и 521 cm^{-1} , а также «плечом» при 480 cm^{-1} . Пики при 170 и 480 cm^{-1} относятся к аморфной фазе Si на его поверхности, а пики при 305 и 521 cm^{-1} возникают от нижележащих слоёв

Концентрация основных химических элементов образцов, имплантированных марганцем, до и после проведения ИЛО

Элемент	до ИЛО, at. %	после ИЛО, at. %
Si	97.14	97.09
Mn	1.60	1.5
O	1.25	1.36

монокристаллической подложки, поскольку используемое для возбуждения сигнала КР излучение зелёного лазера (532 nm) проникает в кремний на глубину до $\approx 1 \mu\text{m}$. Лазерная обработка имплантированного слоя с достижением расплава приводит к исчезновению следов аморфной фазы Si, и спектр КР образца в этом случае очень похож на спектр исходного кристалла.

На рис. 1 представлено СЭМ-изображение поверхности образца Si:Mn с исследуемой областью после ИЛО. Две полосы сверху и снизу были сделаны заранее лазерной гравировкой для удобной ориентации при проведении исследований. Обработанная квадратная область размером $1 \times 1 \text{ mm}$ находится между двумя полосами. Изображение обработанной области после лазерной обработки показывает незначительную шероховатость. Одинаковый контраст в местах изображения до и после проведения отжига свидетельствует о сходном атомарном составе областей. Также на изображении можно заметить отдельные капли расплава и загрязнения, которые могут быть удалены при более тщательной очистке кремния, например, применением методики RCA [12]. В таблице приведены концентрации атомов основных химических элементов (кремния, марганца и кислорода) для образцов до и после проведения ИЛО. Исследование поверхности методом ЭДРС проводилось при облучении поверхности электронным пучком на ускоряющем напряжении 10 keV . Следовательно, приблизительная глубина зондирования электронным пучком составляла около 600 nm [13]. Значительных изменений в концентрации основных химических элементов после ИЛО не обнаружено, лишь произошло небольшое перераспределение долей процентов, что соответствует данным СЭМ (рис. 1). Относительно невысокое содержание кислорода на уровне единиц атомного процента указывает на наличие тонкого слоя оксида кремния на поверхности образца. Кроме того, стоит отметить, что после проведения ИЛО в атмосфере инертного газа концентрация кислорода практически не увеличилась, что отличается от ожидаемого увеличения при лазерной обработке в воздушной среде [14].

На рис. 3 представлены спектры ИК поглощения в диапазоне волновых чисел от 700 до 1300 cm^{-1} для исходного образца монокристаллического кремния, а также для имплантированных образцов Si:Mn до и после проведения ИЛО. Штриховыми линиями отмечены положения основных полос ИК поглощения в кремниевых

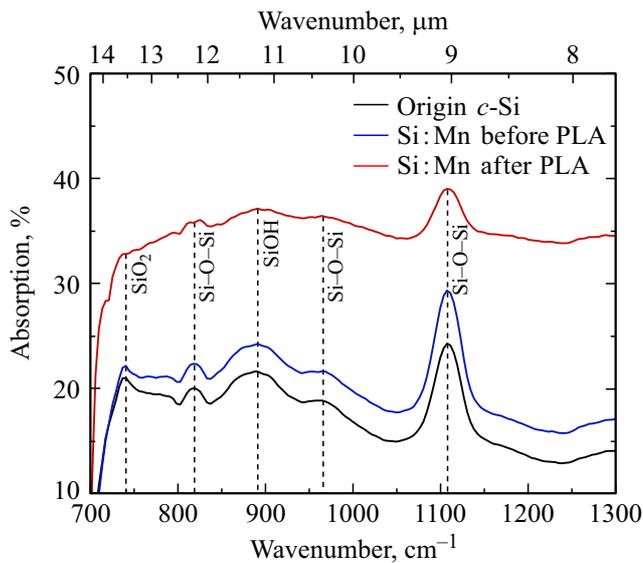


Рис. 3. Спектр ИК поглощения для исходного образца монокристаллического Si (черная линия), а также для имплантированных образцов Si:Mn до ИЛО (синяя линия) и после ИЛО (красная линия).

соединениях [15,16]. Отчетливо видны Si-O-Si-полосы поглощения при 820 cm^{-1} , 970 cm^{-1} и 1108 cm^{-1} . К тому же при волновом числе 740 cm^{-1} виден пик поглощения для метасиликата (SiO_3). Также виден пик гидроксида (Si-OH) при волновом числе 880 cm^{-1} . Из рисунка видно, что уровень поглощения исходного образца в исследуемой спектральной области составляет 10–25%. После имплантации уровень поглощения в образце Si:Mn несколько вырастает, вероятно, в связи с введенными радиационными дефектами. После ИЛО уровень поглощения заметно вырастает до 40%. Вероятной причиной такого роста является образование примесной зоны за счет высокой концентрации атомов Mn (свыше $2 \times 10^{21}\text{ cm}^{-3}$) после имплантации и ИЛО. Также не исключается влияние на уровень поглощения высокой концентрации носителей (дырок) [17], однако этот вопрос требует дальнейших электрофизических измерений методом эффекта Холла. Таким образом, проведение оптимизированного ИЛО кремния, имплантированного ионами Mn^+ , в атмосфере SF_6 позволяет эффективно устранить аморфизацию Si, избежать проникновения посторонних примесей серы и фтора, а также заметно повысить поглощение образца в средней ИК области за счёт образования примесной зоны.

Заключение

В ходе настоящей работы были подобраны оптимальные режимы ИЛО пластин кремния, сверхлегированных атомами марганца с помощью ионной имплантации, обеспечивающие наилучшую кристалличность образцов. Оптимальная плотность энергии лазерных импульсов

составила 1.3 J/cm^2 , а количество импульсов в точку — 10 ppd.

После проведения ИЛО по спектру КР были сделаны выводы о резком уменьшении аморфной составляющей материала и повышении степени его кристалличности. Исследование СЭМ-изображений и анализ результатов ЭДРС указали на незначительное изменение концентрации основных химических элементов. На спектрах ИК поглощения были выделены основные полосы поглощения кремниевых оксидов и гидроксидов, а также выдвинуты предположения о причинах увеличения ИК поглощения после проведения ИЛО.

Финансирование работы

Эксперименты по ионной имплантации кремния ионами марганца были выполнены в рамках Госзадания КФТИ. Эксперименты по импульсному лазерному отжигу и последующей характеристике кремния были выполнены в рамках соглашения № 075-15-2023-612 с Министерством науки и высшего образования Российской Федерации.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] C. Li, J.-H. Zhao, Z.-G. Chen. *J. Alloys Compd.*, **883**, 160765 (2021). DOI: 10.1016/j.jallcom.2021.160765
- [2] S. Kudryashov, K. Boldyrev, A. Nastulyavichus, D. Prikhod'ko, S. Tarelkin, D. Kirilenko, P. Brunkov, A. Shakhmin, K. Khamidullin, G. Krasin, M. Kovalev. *Opt. Mater. Express*, **11** (11), 3792 (2021). DOI: 10.1364/OME.438023
- [3] S. Kudryashov, A. Nastulyavichus, G. Krasin, K. Khamidullin, K. Boldyrev, D. Kirilenko, A. Yachmenev, D. Ponomarev, G. Komandin, S. Lebedev, D. Prikhod'ko, M. Kovalev. *Opt. Laser Technol.*, **158**, 108873 (2023). DOI: 10.1016/j.optlastec.2022.108873
- [4] M. Kovalev, A. Nastulyavichus, I. Podlesnykh, N. Stsepuro, V. Pryakhina, E. Greshnyakov, A. Serdobintsev, I. Gritsenko, R. Khmel'nitskii, S. Kudryashov. *Materials*, **16** (12), 4439 (2023). DOI: 10.3390/ma16124439
- [5] В.Н. Абакумов, В.И. Перель, И.Н. Ясневич. *Безызлучательная рекомбинация в полупроводниках* (Изд. ФТИ им. Иоффе РАН, 1997).
- [6] M. Bolduc, C. Awo-Affouda, A. Stollenwerk, M.B. Huang, F.G. Ramos, G. Agnello, V.P. LaBella. *Phys. Rev. B*, **71** (3), 033302 (2005). DOI: 10.1103/PhysRevB.71.033302
- [7] L. Li, D. Bürger, A. Shalimov, G.J. Kovacs, H. Schmidt, S. Zhou. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **51** (16), 165304 (2018). DOI: 10.1088/1361-6463/aab5a6
- [8] N. Peng, C. Jeynes, M.J. Bailey, D. Adikaari, V. Stolojan, R.P. Webb. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, **267** (8–9), 1623–1625 (2009). DOI: 10.1016/j.nimb.2009.01.065
- [9] C. Awo-Affouda, M. Bolduc, V.P. LaBella. *J. Vac. Sci. Technol. A*, **25** (4), 976–979 (2007). DOI: 10.1116/1.2713117

- [10] M. Naito, R. Yamada, N. Machida, Y. Koshiba, A. Sugimura, T. Aoki, I. Umezu. Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B, **365**, 110–113 (2015). DOI: 10.1016/j.nimb.2015.07.073
- [11] S. Zhou, K. Potzger, G. Zhang, A. Mëklich, F. Eichhorn, N. Schell, R. Grötzschel, B. Schmidt, W. Skorupa, M. Helm, J. Fassbender, D. Geiger. Phys. Rev. B, **75** (8), 085203 (2007). DOI: 10.1103/PhysRevB.75.085203
- [12] W. Kern. J. Electrochem. Soc., **137**, 1887 (1990). DOI: 10.1149/1.2086825
- [13] L. Zarraoa, M.U. González, Á.S. Paulo. J. Sci. Rep., **9**, 16263 (2019). DOI: 10.1038/s41598-019-52690-9
- [14] M. Kovalev, I. Podlesnykh, A. Nastulyavichus, N. Stsepuro, I. Mushkarina, P. Platonov, E. Terukov, S. Abolmasov, A. Dunaev, A. Akhmatkhanov, V. Shur, S. Kudryshov. Materials, **16** (6), 2350 (2023). DOI: 10.3390/ma16062350
- [15] T. OH, C.K. Choi. J. Korean Phys. Soc., **56** (4), 1150–1155 (2010). DOI: 10.3938/jkps.56.1150
- [16] B. Arkles, G.L. Larson. *Silicon Compounds: Silanes & Silicones*, 3rd ed. (Gelest Inc., Morrisville, PA 19067, 2013).
- [17] L. Jastrzebski, J. Lagowski, H.C. Gatos. J. Electrochem. Soc., **126** (2), 260 (1979). DOI: 10.1149/1.2129017