

## ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЛОЕВ КРЕМНИЯ, ГИПЕРДОПИРОВАННЫХ СЕЛЕНОМ: ЭФФЕКТЫ ЛАЗЕРНОЙ И ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ

Ф. Ф. Комаров<sup>1</sup>, Л. А. Власукова<sup>2\*</sup>, О. В. Мильчанин<sup>1</sup>, И. Н. Пархоменко<sup>2</sup>,  
Y. Berencen<sup>3</sup>, А. Е. Альжанова<sup>4</sup>, Ting Wang<sup>2</sup>, J. Zuk<sup>5</sup>

УДК 535.34:(546.23+546.28)

<https://doi.org/10.47612/0514-7506-2023-90-2-266-274>

<sup>1</sup> Институт прикладных физических проблем им. А. Н. Севченко

Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь; e-mail: komarovf@bsu.by

<sup>2</sup> Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь; e-mail: vlasukova@bsu.by

<sup>3</sup> Центр им. Гельмгольца Дрезден-Россendorf, Институт ионно-лучевой физики

и материаловедения, Дрезден, Германия; e-mail: y.berencen@hzdr.de

<sup>4</sup> Евразийский национальный университет им. Л. Н. Гумилева, Астана, Казахстан;

e-mail: aliya.alzhan@yandex.kz

<sup>5</sup> Университет М. Кюри-Склодовской, Люблин, Польша; e-mail: jotzet@hektor.umcs.lublin.pl

(Поступила 6 февраля 2023)

Слои кремния с концентрацией примеси селена до  $10^{21} \text{ см}^{-3}$  (превышает предел равновесной растворимости данной примеси в кремнии на четыре порядка величины) получены методом высокодозной ионной имплантации с последующим импульсным лазерным отжигом при плотностях энергии в импульсе от 0.5 до 2.5 Дж/см<sup>2</sup>. Резерфордовское обратное рассеяние ионов  $\text{He}^+$  показало, что после лазерного отжига до 70 % атомов внедренной примеси локализованы в узлах кристаллической решетки кремния. Гипердопированные селеном слои кремния характеризуются повышенным (до 45—55 %) поглощением в спектральном диапазоне 1100—2400 нм. После термообработки (550 °C, 30 мин + 850 °C, 5 мин) возрастания ИК-поглощения в сравнении с исходным кремнием не обнаружено, что связывается с потерями селена в результате диффузационного перераспределения. Проведена теоретическая оценка процессов рекристаллизации слоев кремния, аморфизованных ионами селена, и диффузационного перераспределения примеси в условиях равновесных термообработок.

**Ключевые слова:** кремний, имплантация селена, термообработка, лазерный отжиг, поглощение света в ИК-диапазоне.

*Silicon layers with a selenium impurity concentration of up to  $10^{21} \text{ cm}^{-3}$ , which exceeds the equilibrium solubility limit of this impurity in silicon by 4 orders of magnitude, have been obtained by high-dose ion implantation followed by pulsed laser annealing at pulse energy densities from 0.5 to 2.5 J/cm<sup>2</sup>. The Rutherford backscattering of  $\text{He}^+$  ions showed that, after laser annealing, up to 70% of the implemented impurity atoms are localized at the sites of the silicon crystal lattice. The Si layers hyperdoped with selenium are characterized by increased (up to 45–55%) absorption in the spectral range of 1100–2400 nm. After thermal heat treatment (550 °C, 30 min + 850 °C, 5 min), no increase in IR absorption was found in comparison with the initial silicon. It was explained by the loss of Se as a result of diffusional redistribution. The theore-*

## OPTICAL PROPERTIES OF Si LAYERS HYPERDOPED WITH Se: EFFECTS OF LASER AND THERMAL TREATMENT

F. F. Komarov<sup>1</sup>, L. A. Vlasukova<sup>2\*</sup>, O. V. Milchanin<sup>1</sup>, I. N. Parkhomenko<sup>2</sup>, Y. Berencen<sup>3</sup>, A. E. Alzhanova<sup>4</sup>, Ting Wang<sup>2</sup>, J. Zuk<sup>5</sup> (<sup>1</sup>*A. N. Sevchenko Institute of Applied Physical Problems of Belarusian State University, Minsk, Belarus; e-mail: komarovf@bsu.by;* <sup>2</sup>*Belarusian State University, Minsk, Belarus; e-mail: vlasukova@bsu.by;* <sup>3</sup>*Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf, Institute of Ion Beam Physics and Materials Research, Dresden, Germany; e-mail: y.berencen@hzdr.de;* <sup>4</sup>*N. N. Gumilev Eurasian National University, Astana, Kazakhstan;* <sup>5</sup>*Maria Curie-Skłodowska University, Lublin, Poland; e-mail: jotzet@hektor.umcs.lublin.pl*)

*tical evaluation of recrystallization processes of silicon layers amorphized by Se ions as well as dopants redistribution at the equilibrium thermal treatment was done.*

**Keywords:** silicon, selenium implantation, thermal treatment, laser annealing, IR-range light absorption.

**Введение.** В настоящее время исследователи все чаще используют радикальные подходы для реализации новых возможностей управления свойствами полупроводников. Один из таких подходов — внедрение в полупроводники примесей в концентрациях, превышающих их равновесную растворимость (гипердопирование). По прогнозам новые свойства гипердопированного кремния позволят существенно расширить области его применения [1]. Так, в результате гипердопирования бором в кремнии наблюдается эффект сверхпроводимости [2]. В наноразмерном масштабе гипердопирование кремния бором, фосфором или халькогенами позволяет реализовать локализованный поверхностный плазмонный резонанс (LSPR) в среднем и дальнем ИК-диапазонах [3—5]. Гипердопирование кремния халькогенами или переходными металлами приводит к эффективному поглощению излучения в ближнем ИК-диапазоне. При ширине запрещенной зоны 1.12 эВ кремний является прозрачным в диапазоне  $\lambda > 1.1$  мкм. Вследствие этого 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) [6], а кремниевые солнечные батареи пропускают ИК-излучение солнечного спектра 1.1—3.0 мкм, что составляет  $\sim 30\%$  общего потока солнечной энергии [7]. Поэтому интенсивно разрабатываются материалы для недорогих ИК-фотодетекторов, совместимых с КМОП-технологией. Наибольший коэффициент поглощения света в ИК-диапазоне ( $\sim 10^4$  см $^{-1}$ ) наблюдается в монокристаллическом Si, гипердопированном атомами халькогенов (S, Se, Te) [8]. Для создания гипердопированных слоев обычно используют ионную имплантацию с последующим отжигом. При обычном легировании для активации примеси и устранения радиационных дефектов чаще всего используют длительный печной отжиг (10—60 мин) или быстрые термообработки (10—60 с). При этом концентрация примеси в виде твердого раствора в Si ограничена предельной растворимостью при температуре отжига, а избыточная примесь выделяется в виде преципитатов или уходит на стоки. Для халькогенов характерен низкий предел равновесной растворимости ( $\leq 10^{17}$  см $^{-3}$ ). Увеличить концентрацию растворенной в Si примеси на несколько порядков позволяет использование импульсного лазерного отжига (ИЛО) [9]. Однако лазерный отжиг не позволяет обрабатывать кремниевые пластины диаметром от 100 мм и приводит к появлению значительных механических напряжений в формируемой системе. В связи с этим актуален поиск оптимальных режимов печного или быстрого термического отжига (БТО) для обеспечения высокого структурного совершенства слоев кремния, гипердопированных селеном, и высокого уровня поглощения света в ИК-диапазоне.

Цель настоящей работы — изучение структуры и оптических свойств слоев Si, имплантированных высокими флюенсами ионов Se, после проведения ИЛО и термообработок и поиск путей оптимизации режимов создания функциональных слоев Si, гипердопированных Se, с высоким уровнем замещающей фракции и кристаллического совершенства для применений в фотоприемниках УФ-, видимого и ИК-диапазонов, а также в элементах солнечной фотовольтаики с высоким КПД.

**Эксперимент.** Имплантация ионов Se в подложки Si *p*-типа проводилась в моно- (140 кэВ,  $6.1 \cdot 10^{15}$  ион/см $^2$ ) и полизнергетическом режимах при комнатной температуре (энергия и флюенс ионов на первом и втором этапах имплантации 220 кэВ и  $1.45 \cdot 10^{16}$  ион/см $^2$  и 100 кэВ и  $5.12 \cdot 10^{15}$  ион/см $^2$ ). Часть образцов, вырезанных из имплантированных подложек, проходила процедуру отжига рубиновым лазером ( $\lambda = 694$  нм, длительность импульса 70 нс) при плотностях энергии в импульсе  $W = 0.5$ — $2.5$  Дж/см $^2$  с оптико-пиromетрической диагностикой *in situ* фазовых превращений [10]. Другая часть образцов проходила двухступенчатую термообработку в атмосфере Ar (550 °C, 30 мин + БТО при 850 °C, 5 мин) на установке AS Master S20HT (ANNEALSYS, Франция). Предполагалось, что при 550 °C происходит рекристаллизация аморфизованного имплантированного слоя, а при 850 °C отжигаются дефекты структуры, включая дислокационные образования. Для оценки уровня диффузионного перераспределения Se в процессе термообработок рассчитана диффузионная длина  $L^2 = D^* t$ , где  $D^*$  — коэффициент диффузии Se при заданной температуре [11],  $t$  — время термообработки. Концентрация внедренной примеси по глубине, доли атомов Se в узлах кристаллической решетки Si и степени кристаллического совершенства имплантированных слоев определялись путем компьютерного анализа спектров резерфордовского обратного рассеяния (POP) ионов гелия с энергией 1.5 МэВ в режиме канализации (channeling) и без него (random). Глубинные профили концентрации атомов Se получены путем обработки спектров POP с использованием программного комплекса SIMNRA [12].

Структурные исследования проводились также методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) в техниках cross-section и plan view на микроскопе Hitachi H-800 при ускоряющем напряжении 200 кэВ. Поглощение в диапазоне 200—2400 нм регистрировалось на спектрометре Lambda 1050 WB (Perkin Elmer) при комнатной температуре. Для образцов, имплантированных в моноэнергетическом режиме и прошедших лазерный отжиг, дополнительно проведена оценка структурного совершенства методом спектроскопии комбинационного рассеяния света (КР). Спектры КР регистрировались на установке RAMANOR U-1000 в диапазоне 90—600  $\text{cm}^{-1}$  при комнатной температуре. Образцы возбуждались лазерным излучением с  $\lambda = 532$  нм. При исследованиях, направленных на создание высокоэффективных светоизлучающих и фотоприемных структур для кремниевой оптоэлектроники, важно получить информацию о дефектах, контролирующих процессы излучательной и безызлучательной рекомбинации и передачи энергии от носителей заряда к излучательным центрам и обратно. Такую информацию помогает получить метод фотолюминесценции (ФЛ) [13]. Спектры ФЛ регистрировались при температуре жидкого гелия в диапазоне 1000—1700 нм. Люминесценция возбуждалась излучением Не—Не-лазера с  $\lambda = 633$  нм и регистрировалась на охлажденном InGaAs-детекторе.

**Результаты и их обсуждение. Распределение примеси и восстановление структуры имплантированного слоя после ИЛО и термообработки.** Анализ спектров POP образцов сразу после имплантации указывает на формирование аморфного слоя Si толщиной  $\sim 110$  нм. На рис. 1, *а* приведен спектр POP после ИЛО при  $W = 2.0$  Дж/см<sup>2</sup>, на рис. 1, *б* — рассчитанные концентрационные профили Se в образцах после полиэнергетической имплантации и ИЛО при  $W = 0.55$ — $2.5$  Дж/см<sup>2</sup>. Форма концентрационных профилей распределения по глубине атомов Se после ИЛО существенно зависит от плотности энергии лазерного импульса. При  $W = 0.55$ — $1.0$  Дж/см<sup>2</sup> перераспределение Se незначительно. При таких плотностях энергии перекристаллизация аморфного слоя Si происходит в твердой фазе. Так, концентрационный профиль в случае  $W = 0.55$  Дж/см<sup>2</sup> мало отличается от соответствующего профиля для неотожженного образца. В случае лазерного отжига при  $W = 1.5$ — $2.5$  Дж/см<sup>2</sup> в области концентраций  $Se (8\text{--}9) \cdot 10^{20}$  ат./см<sup>3</sup> (на глубинах 30—150 нм) формируется плато в сочетании с диффузионными хвостами до 500—600 нм.

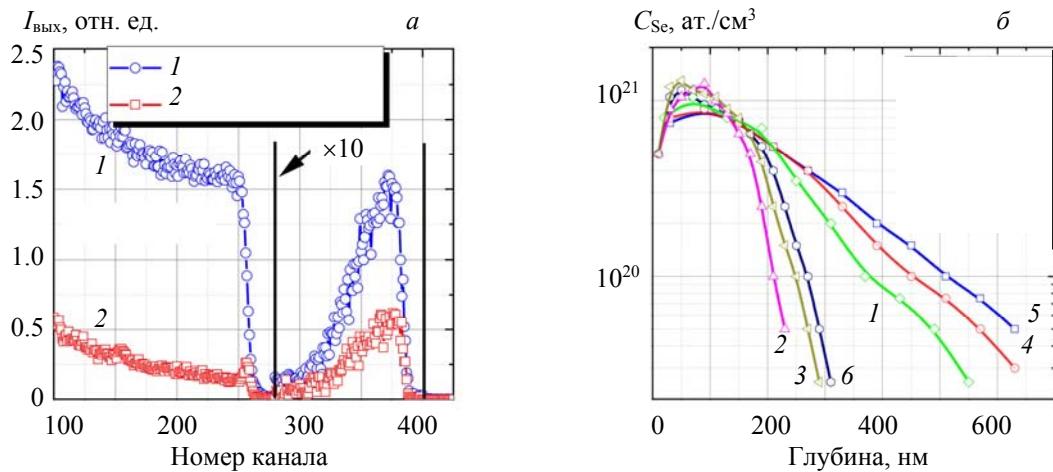


Рис. 1. Случайный (1) и канализированный (2) спектры POP от Si после двойной имплантации Se (220 кэВ,  $1.45 \cdot 10^{16}$  ион/см<sup>2</sup>+100 кэВ,  $5.12 \cdot 10^{15}$  ион/см<sup>2</sup>) и ИЛО при  $W = 2.0$  Дж/см<sup>2</sup> (*а*) и концентрационные профили атомов селена в слоях имплантированного кремния после ИЛО при  $W = 0.5$  (1), 0.8 (2), 1.0 (3), 1.5 (4), 2.0 (5) и 2.5 Дж/см<sup>2</sup> (6) (*б*)

Особенности концентрационных распределений связаны с влиянием толщины расплавленных слоев и времени жизни жидкой фазы Si как функции плотности энергии лазерного импульса [9]. Существенное различие форм концентрационных профилей при  $W = 0.55$ — $1.0$  и  $1.5$ — $2.5$  Дж/см<sup>2</sup> обусловлено различием коэффициентов диффузии Se в твердой и жидкой фазах Si. Известно, что в жидкой фазе Si коэффициент диффузии примесных атомов независимо от их типа составляет  $\sim 10^{-4}$  см<sup>2</sup>/с [14]. Как показывают результаты расчетов, для равновесных термообработок в твердом состоянии даже при  $T = 1000$  °C этот параметр составляет лишь  $9.3 \cdot 10^{-11}$  см<sup>2</sup>/с. Для оценки степени кристалличности легированного слоя и определения доли атомов Se в узлах кристаллической решетки Si

использованы величины  $\chi^{Si}$  и  $\chi^{Se}$ , полученные из канализированных спектров POP и представляющие собой интегральные отношения отсчетов канализированного к случайному спектру в каналах, связанных со слоем имплантированного Si и Se соответственно. Для идеального монокристалла  $\chi_{min}^{Si} \leq 5\%$ , для полностью аморфизованного материала  $\chi^{Si} = 100\%$ . Детально методика описана в [10]. Полученные результаты представлены в табл. 1. Видно, что только при плотностях энергии ИЛО  $\geq 0.8$  Дж/см<sup>2</sup> имеют место заметное восстановление кристаллической решетки и достаточно высокая неравновесная растворимость атомов Se в Si. Оптимальной с позиции структурного совершенства (91.6%) и максимальной концентрации Se в замещающем положении в решетке Si (65.6%) является плотность энергии  $W = 2$  Дж/см<sup>2</sup>. Высокая концентрация примесных атомов (халькогенов) в узлах решетки Si играет ключевую роль в оптическом поглощении в ИК-диапазоне [6—9].

**Т а б л и ц а 1. Степень кристалличности слоев кремния ( $f_{cr}$ ) и доля примеси в узлах кристаллической решетки ( $f_{subst}$ ) после двойной имплантации ионов селена и лазерного отжига**

Режим ИЛО, Дж/см <sup>2</sup>	Выход от кремния			Выход от селена		
	каналы	$1 - \chi^{Si}$	$f_{cr} = (1 - \chi^{Si})/(1 - \chi_{min})$ , %	каналы	$1 - \chi^{Se}$	$f_{subst} = (1 - \chi^{Se})/(1 - \chi_{min})$ , %
0.55	150—275	0.215	22.6	300—400	0.017	1.79
0.8	150—275	0.719	75.7	300—400	0.424	44.6
1.0	150—275	0.684	72.0	300—400	0.360	37.9
1.5	150—275	0.777	81.8	300—400	0.526	55.4
2.0	150—275	0.870	91.6	300—400	0.623	65.6
2.5	150—275	0.823	86.6	300—400	0.471	49.6

П р и м е ч а н и е. Имплантация в режиме 220 кэВ,  $1.45 \cdot 10^{16}$  ион/см<sup>2</sup>+100 кэВ,  $5.12 \cdot 10^{15}$  ион/см<sup>2</sup>.

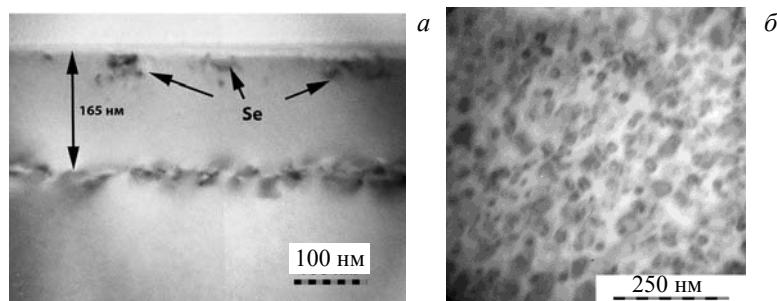


Рис. 2. ПЭМ-изображения в техниках cross-section (a) и plan-view (б) образца Si, имплантированного Se (140 кэВ,  $6.1 \cdot 10^{15}$  ион/см<sup>2</sup>), после двухступенчатой термообработки (550 °C, 30 мин+БТО 850 °C, 5 мин)

На рис. 2 приведены ПЭМ-изображения образца, имплантированного Se в моноэнергетическом режиме и прошедшего термообработку. После термообработки в образце Si формируется дефектный слой на глубине  $\sim 165$  нм (рис. 2, a), содержащий вторичные дефекты структуры. Преимущественно это мелкие дислокационные петли размерами от 20 до 40 нм. Отметим, что большое количество этих петель имеют неправильную изогнутую форму. Скорее всего, это следствие декорирования вторичных дефектов структуры тяжелыми атомами Se. Тонкий приповерхностный слой светлого контраста представляет собой естественный оксид, формирующийся на Si-поверхности при хранении на воздухе. На границе раздела SiO<sub>2</sub>/Si видны агломераты имплантированной примеси размером 20—50 нм. Толщины оксида  $\sim 10$  нм достаточно, чтобы выступать в качестве барьера для атомов Se. Проективный пробег Se<sup>+</sup> с энергией 140 кэВ, рассчитанный с помощью программы SRIM, составляет 80 нм. Учитывая результаты ПЭМ, можно предположить, что основная часть внедренного Se уходит из имплантированного слоя в процессе отжига. В ходе отжига перераспределение Se с глубины 80 нм, где локализована его основная часть, идет как к поверхности с формированием преципитатов на границе с тонким оксидным слоем, так и вглубь образца, на стоки в дефектном слое. ПЭМ-исследование имплантированных образцов после лазерного отжига не проведено ввиду хрупкости образцов.

*Расчет процессов рекристаллизации слоев кремния, аморфизованных ионами Se, и перераспределения примеси в условиях равновесных термообработок.* Рассмотрим процессы, происходящие в аморфизованных слоях Si при длительных равновесных термообработках. Захват примеси в узлы кристаллической решетки Si осуществляется в процессе эпитаксиальной твердофазной кристаллизации аморфных слоев, сформированных имплантацией ионов Se. Если скорость диффузационного перемещения примеси меньше скорости движения межфазной границы (интерфейса) кристалл—аморфный слой, примесь может захватываться в узлы кристаллической решетки Si в концентрациях, на порядки превышающих предел равновесной растворимости атомов примеси. Для оценки роли такого процесса необходимо определить соотношение времени, необходимого для кристаллизации слоя кремния толщиной в один моносвой  $t_{\text{reg}}$  (regrowth time), и времени пребывания атомов примеси в этом слое при данной температуре  $t_{\text{res}}$  (residence time):

$$t_{\text{res}} = l^2/D(T), \quad (1)$$

$$t_{\text{reg}} = l/v, \quad (2)$$

где  $l$  — толщина одного атомного слоя (для Si 0.1325 нм);  $D(T)$  — коэффициент диффузии атомов примеси, зависящий от температуры  $T$ ;  $v$  — скорость движения интерфейса аморфный слой—кристалл.

Скорость кристаллизации  $v$  определяется не только температурой, но и кристаллографической ориентацией, типом и концентрацией внедренной примеси [15, 16]. Слои Si, аморфизованные ионным облучением на (100)-кристаллах, эпитаксиально кристаллизуются с постоянной для выбранной температуры скоростью [15, 16]:

$$v_{\text{cr}} = v_0 \exp(-E_a/kT), \quad (3)$$

где  $E_a$  — энергия активации процесса;  $v_0$  — предэкспоненциальный множитель.

Одной из проблем расчета  $v_{\text{cr}}$  является выбор величин  $v_0$  и  $E_a$ . Кристаллизация аморфизованных собственными ионами слоев Si на (100)-кристаллах в диапазонах температур 500—600 °C и 600—900 °C хорошо описывается энергией активации  $E_a = (2.54 \pm 0.02)$  эВ и предэкспоненциальным множителем  $v_0 = (5.2 \pm 0.2) \cdot 10^7$  см/с, несмотря на разброс энергий активации 2.24—2.85 эВ, приводимых в [16]. Как показывает анализ экспериментальных данных по рекристаллизации слоев Si, аморфизованных другими типами ионов при достаточно высоких флюенсах, скорость эпитаксиальной кристаллизации в твердой фазе можно определить из выражения [17, 18]:

$$v_{\text{cr}} = 1.55 \cdot 10^6 \exp(-2.3 \text{ эВ}/kT). \quad (4)$$

Результаты расчета  $t_{\text{res}}$  и  $t_{\text{reg}}$  как функции  $T$  (рис. 3) подтверждают возможность эффективного захвата атомов Se в узлы решетки Si вплоть до температур 1000—1100 °C. В расчетах использован коэффициент диффузии  $D(T)$  атомов Se в Si [11]:

$$D = D_0 \exp(-E_a/kT), \text{ где } D_0 = 2.47 \text{ см}^2/\text{с}, E_a = 2.84 \text{ эВ}. \quad (5)$$

Другой проблемой низкотемпературной (550—600 °C) кристаллизации аморфных слоев является выбор времени термообработки, достаточного для полной рекристаллизации слоя, но малого для процессов деактивации атомов примеси из узлов кристаллической решетки Si и формирования преципи-

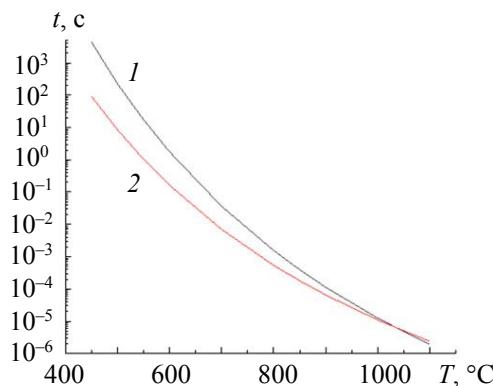


Рис. 3. Зависимость времени кристаллизации одного слоя кремния  $t_{\text{reg}}$  (1) и времени пребывания атомов примеси в этом слое  $t_{\text{res}}$  (2) от температуры

татов Se. С учетом энергии и флюенса ионов Se толщина сформированного аморфного слоя Si достигает 110 нм. Время рекристаллизации этого аморфного слоя Si при 550 °C составляет 750 с при выборе данных  $E_a$  и  $v_0$  для собственных ионов и  $\sim 50000$  с для высоких флюенсов иных ионов. При 850 °C времена составляют  $5 \cdot 10^{-2}$  и 1.17 с. Следует отметить и третью проблему равновесной термообработки — диффузионную подвижность атомов примеси в условиях длительной термообработки, которая характеризуется диффузионной длиной

$$L = \sqrt{2D(T)\Delta t}, \quad (6)$$

где  $t$  — время обработки.

На первой ступени термообработки в нашем эксперименте ( $T = 550$  °C и  $t = 30$  мин)  $L = 1.9$  нм (расчет в соответствии с [11]). На втором этапе при  $T = 850$  °C и  $t = 5$  мин  $L = 163$  нм, т. е. атомы примеси из слоя толщиной 110 нм имеют возможность уйти на стоки для дефектов структуры и атомов примеси. Такими эффективными стоками являются поверхность образца и область вблизи исходной границы аморфного слоя — кристалл, которую называют областью end-of-range. Она характеризует финальный пробег атомов Si, выбитых из узлов решетки налетающими ионами Se. ПЭМ-изображения в технике cross-section (рис. 2, *a*) подтверждают результаты приведенной оценки процессов полной рекристаллизации аморфного слоя Si и перераспределения примеси к поверхности образца и к геттерному слою в области end-of-range на глубине  $\sim 165$  нм. Анализ совокупности сложных процессов, сопутствующих равновесным термообработкам, позволяет спрогнозировать их оптимальные режимы: температуру и длительность процесса, необходимость ступенчатых термообработок. Целесообразно исследовать скорости рекристаллизации слоев Si, аморфизованных при различных флюенсах ионов халькогенов (S, Se, Te), а также формировать аморфные слои собственными ионами с последующей имплантацией халькогенов для устранения влияния эффектов end-of-range на стадии термообработки.

*Оптические свойства гипердопированного селеном кремния.* Спектры поглощения образцов после поли- и моноэнергетической имплантации Se и ИЛО с различными плотностями энергии в импульсе представлены на рис. 4. В случае полизергетической имплантации ИК-поглощение после лазерного отжига увеличивается на 36—40 %, причем для образцов после ИЛО при  $W = 1.0$ — $2.5$  Дж/см<sup>2</sup> уровень поглощения отличается незначительно. Для образцов после моноэнергетической имплантации после ИЛО поглощение в ИК-области увеличивается от 10 до 30 % в зависимости от плотности энергии в импульсе. Максимальным поглощением  $\sim 32$  % характеризуются образцы после ИЛО при  $W = 2.0$  или 2.5 Дж/см<sup>2</sup>. Двухступенчатый термоотжиг не приводит к возрастанию поглощения в сравнении с образцом сразу после имплантации. Это коррелирует с выводами о потерях Se в ходе термообработки по данным ПЭМ.

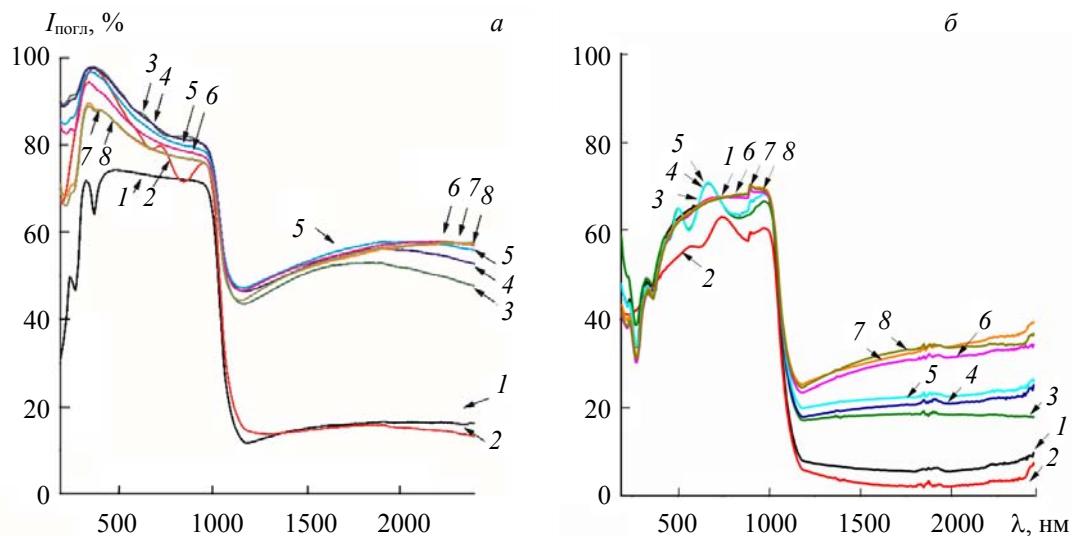


Рис. 4. Спектры поглощения образцов, имплантированных в режимах 220 кэВ,  $1.45 \cdot 10^{16}$  ион/см<sup>2</sup> + 100 кэВ,  $5.12 \cdot 10^{15}$  ион/см<sup>2</sup> (*а*) и 140 кэВ,  $6.1 \cdot 10^{15}$  ион/см<sup>2</sup> (*б*); 1 — исходный Si, 2 — сразу после имплантации, после ИЛО при  $W = 0.5$  (3), 0.8 (4), 1.0 (5), 1.5 (6), 2.0 (7) и 2.5 Дж/см<sup>2</sup> (8)

На рис. 5 показаны спектры КР образцов, имплантированных в моноэнергетическом режиме, до и после ИЛО. В исходном спектре наблюдаются две широкие полосы с максимумами при 180 и 480  $\text{см}^{-1}$ , типичные для аморфной фазы Si. ИЛО приводит к исчезновению полос от аморфной фазы в спектре КР и появлению интенсивной узкой полосы с максимумом при 519  $\text{см}^{-1}$  (связана с рассеянием на ТО-фононах кремния), полосы при 300  $\text{см}^{-1}$  (соответствует второму порядку рассеяния на ТА-фононах) и полосы при 430  $\text{см}^{-1}$  (рассеяние на LO-фононах) [19]. Появление этих полос позволяет сделать вывод о рекристаллизации Si после ИЛО.

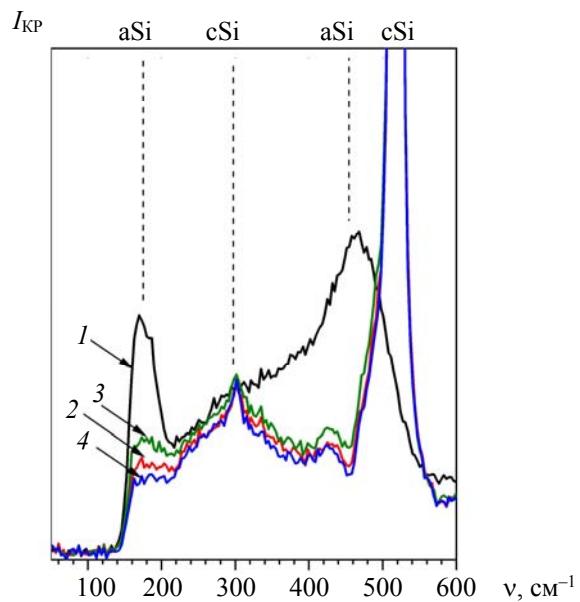


Рис. 5. Спектры КР кремния, гипердопированного селеном, до (1) и после ИЛО с  $W = 1.5$  (2), 2 (3) и  $2.5$   $\text{Дж}/\text{см}^2$  (4)

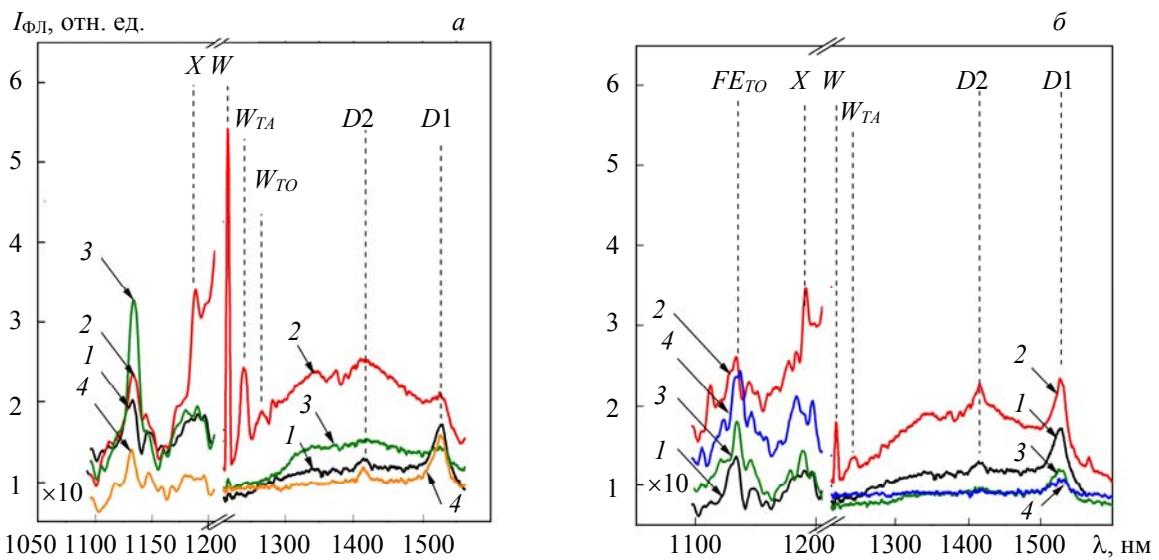


Рис. 6. Спектры ФЛ образцов кремния, имплантированного ионами селена, до (1) и после ИЛО при  $W = 1.5$  (2), 2 (3) и  $2.5$   $\text{Дж}/\text{см}^2$  (4) одним (а) и тремя (б) импульсами

Спектры ФЛ образцов, имплантированных в моноэнергетическом режиме, показаны на рис. 6. В спектре ФЛ исходного образца проявляются две слабые полосы при 1528 и 1415 нм, которые можно приписать линиям  $D1$  и  $D2$  дислокационной люминесценции [20]. Лазерный отжиг импульсом с энергией  $W = 1.5$   $\text{Дж}/\text{см}^2$  приводит к появлению в спектре слабой полосы при  $\sim 1190$  нм ( $X$ -линия) и

интенсивной узкой полосы при  $\sim 1240$  нм ( $W$ -линия) с рядом ее фононных реплик.  $X$ - и  $W$ -линии обычно связывают с междуузельными или вакансационными кластерами в кремнии [21]. Увеличение количества импульсов до трех при данной энергии приводит к уменьшению интенсивности  $X$ - и  $W$ -линий и увеличению интенсивности полос  $D1$  и  $D2$ . Увеличение энергии в импульсе до  $2$  Дж/см $^2$  приводит к уменьшению интенсивности дислокационных линий, тогда как  $W$ -линия проявляется очень слабо. С увеличением количества импульсов до трех при данной энергии в импульсе  $W$ -линия исчезает полностью, тогда как интенсивность линий дислокационной люминесценции, напротив, возрастает. В спектре образца, облученного импульсом с энергией  $2.5$  Дж/см $^2$ , слабо проявляется только полоса дислокационной люминесценции  $D1$ , которая с ростом количества импульсов при данной энергии незначительно увеличивается. Отметим, что экситонная люминесценция кремния увеличивается с ростом энергии в импульсе. Таким образом, лазерный отжиг при низкой энергии в импульсе ( $1.5$  Дж/см $^2$ ) приводит к дополнительному формированию кластеров вакансационного и междуузельного типа, а увеличение количества импульсов приводит к росту количества дислокаций. Поэтому для устранения вторичных дефектов структуры Si после ИЛО целесообразно проводить отжиг при плотностях энергии  $2.0$ — $2.5$  Дж/см $^2$ .

**Заключение.** Изучены структура и оптические свойства кремния, гипердопированного селеном до концентраций  $\sim 10^{21}$  см $^{-3}$ . Методом имплантации Se с последующим импульсным лазерным отжигом увеличено поглощение Si в ближнем ИК-диапазоне до 45—55 %. Наибольшая степень восстановления кристаллической структуры имплантированного слоя и максимальная доля примеси в узлах кристаллической решетки Si (65.6 %) наблюдались после импульсного лазерного отжига при плотности энергии в импульсе  $2$  Дж/см $^2$ . Анализ спектров комбинационного рассеяния света свидетельствует о рекристаллизации аморфизованных в ходе имплантации селена слоев кремния после импульсного лазерного отжига. Лазерный отжиг с  $W = 1.5$  Дж/см $^2$  приводит к появлению в спектрах фотolumинесценции полос, связанных с междуузельными или вакансационными кластерами в Si. При увеличении плотности энергии в импульсе и/или количества импульсов эмиссия от данных типов дефектов исчезает, остается лишь слабая полоса дислокационной люминесценции  $D1$ . Термообработка ( $550$  °C,  $30$  мин + БТО  $850$  °C,  $5$  мин) приводит к формированию дефектных слоев в имплантированных образцах и выделению внедренного Se в виде преципитатов. Данные ПЭМ подтверждают результаты проведенной теоретической оценки процессов полной рекристаллизации аморфного слоя Si и перераспределения примеси к поверхности образца и к геттерному слою в области end-of-range на глубине  $\sim 165$  нм. Возрастания ИК-поглощения в сравнении с исходным кремнием после термообработки не обнаружено, что связано с потерями Se в результате диффузационного перераспределения.

Работа выполнена при поддержке ГПНИ “Фотоника и электроника для инноваций” (гранты 3.8.1, № ГР 20212595 и 3.8.2, № ГР 20212655) и финансирования молодых ученых “Жас галым” на 2022—2024 гг. Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан (ИРН объекта АР14972733).

- [1] Zh. Tong, M. Bu, Y. Zhang, D. Yang, X. Pi. *J. Semiconductors*, **43** (2022) 093101(1—15)
- [2] P. Dai, Y. Zhang, M. P. Sarachik. *Phys. Rev. Lett.*, **66** (1991) 1914—1917
- [3] S. Zhou, X. Pi, Z. Ni, Q. Luan, Y. Jiang, Ch. Jin, T. Nozaki, D. Yang. *Particle and Particle Systems Characterization*, **32** (2015) 213—221
- [4] D. J. Rowe, J. S. Jeong, K.A. Mkhoyan, U. R. Kortshagen. *Nano Lett.*, **13** (2013) 1317—1322
- [5] M. Wang, Y. Yu, S. Prucnal, Y. Berencén, M. S. Shaikh, L. Rebohle, M. B. Khan, V. Zviagin, R. Hübner, A. Pashkin. *Nanoscale*, **14** (2022) 2826—2836
- [6] J. E. Carey, C. H. Crouch, M. Shen, E. Mazur. *Opt. Lett.*, **30** (2005) 1773—1775
- [7] A. Luque, A. Martí, C. Stanley. *Nature Photon.*, **6** (2012) 146—152
- [8] I. Umezawa, J. M. Warrender, S. Charnvanichborikarn. *J. Appl. Phys.*, **113** (2013) 213501(1—5)
- [9] F. F. Komarov, N. S. Nечаев, G. D. Ivlev, L. A. Vlasukova, I. N. Parkhomenko, E. Wendler, I. A. Romanov, Y. Berencen, V. V. Pilko, D. V. Zhigulin, A. F. Komarov. *Vacuum*, **178** (2020) 109434(1—6)
- [10] Ф. Ф. Комаров, И. Н. Пархоменко, О. В. Мильчанин, Г. Д. Ивлев, Л. А. Власукова, Ю. Жук, А. А. Цивако, Н. С. Ковалчук. *Опт. и спектр.*, **129** (2021) 1037—1047 [F. F. Komarov, I. N. Parkhomenko, O. V. Mil'chanin, G. D. Ivlev, L. A. Vlasukova, Yu. Zuk, A. A. Tsivako, N. S. Koval'chuk. *Opt. and Spectr.*, **129** (2021) 1149—1159]

- 
- [11] **H. R. Vydyanath, J. S. Lorenzo, F. A. Kröger.** J. Appl. Phys., **49** (1978) 5928—5937
  - [12] **M. Mayer.** SIMNRA User's Guide. Max-Planck-Institute fur Plasmaphysik, Garching (1997)
  - [13] **Б. И. Степанов, Г. П. Грибковский.** Введение в теорию люминесценции, Минск, Академия наук БССР (1963)
  - [14] **Ф. Ф. Комаров, А. П. Новиков, А. Ф. Буренков.** Ионная имплантация, Минск, Университетское (1994)
  - [15] **Ф. Ф. Комаров, А. П. Новиков, В. С. Соловьев, С. Ю. Ширяев.** Дефекты структуры в ионно-имплантированном кремнии, Минск, Университетское (1990)
  - [16] **В. Е. Борисенко.** Твердофазные процессы в полупроводниках при импульсном нагреве, Минск, Навука і тэхніка (1992)
  - [17] **А. В. Двуреченский, Г. А. Качурин, Е. В. Нидаев, Л. А. Смирнов.** Импульсный отжиг полупроводниковых материалов, Москва, Наука (1982)
  - [18] **L. Csepregi, J. W. Mayer, T. W. Sigmon.** Appl. Phys. Lett., **19** (1976) 92—93
  - [19] **P. A. Temple, C. E. Hathaway.** Phys. Rev. B., **7** (1973) 3685—3697
  - [20] **Н. А. Дроздов, А. А. Патрин, В. Д. Ткачев.** Письма в ЖЭТФ, **23** (1976) 651—653
  - [21] **V. D. Tkachev, C. Schrödel, A. V. Mudryi.** Radiat. Effects, **49** (1980) 133—136