

Структурные и электрические свойства сверхлегированного поверхностного слоя кремния с глубокими донорными состояниями серы

А. А. Ионин⁺, С. И. Кудряшов^{+*1)}, С. В. Макаров⁺, Н. Н. Мельник⁺, А. А. Руденко⁺, П. Н. Салтуганов^{+×},
Л. В. Селезнев⁺, Д. В. Синецын⁺, И. А. Тимкин^{+*}, Р. А. Хмельницкий⁺

⁺ Физический институт им. Лебедева РАН, 119991 Москва, Россия

^{*} Национальный исследовательский ядерный университет “МИФИ”, 115409 Москва, Россия

[×] Национальный исследовательский университет “МФТИ”, 141700 Долгопрудный, Россия

Поступила в редакцию 6 мая 2014 г.

После переработки 5 июня 2014 г.

Неоднородное сверхлегирование поверхностного слоя пластины кремния атомами серы с концентрацией атомов легирующей примеси на уровне более $2 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ на глубине порядка 100 нм достигнуто путем его фемтосекундной лазерной обработки в серосодержащей жидкости. Инфракрасная (ИК) спектроскопия сверхлегированного слоя демонстрирует отчетливые полосы межзонного поглощения донорных центров серы, отсутствующие в исходном материале, и широкую полосу поглощения свободных носителей с концентрацией $\sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Относительно низкая плотность носителей связывается с равновесной термической ионизацией локализованных состояний легирующей примеси в сверхлегированном слое, сохраняющем невырожденный характер вследствие необычно сильной электрон-ионной связи в глубоких донорных состояниях.

DOI: 10.7868/S0370274X14130104

1. Сильное легирование полупроводников с концентрацией легирующей примеси порядка $10^{17}–10^{22} \text{ см}^{-3}$ (в зависимости от типов полупроводниковой матрицы и примеси) приводит к их вырождению (переход изолятор-проводник, ИП-переход, переход Мотта) [1]. В первоначальной формулировке Мотта критическая концентрация N_c для такого ИП-перехода не зависит от типа примеси [2]:

$$N_c^{1/3} a_H = K, \quad (1)$$

где константа $K \approx 0.25$, а первый боровский радиус

$$a_H = \frac{\varepsilon(0)\hbar^2}{m^*e^2} \quad (2)$$

для эффективной электронной массы проводимости m^* и статической диэлектрической проницаемости матрицы $\varepsilon(0)$. Однако позднее было установлено, что даже для примесных электронных состояний типа Ванье с большим радиусом данные предположения несправедливы [1]. Гораздо лучшим базисом для описания электронных состояний в легированных полупроводниках оказываются волновые функции примесных атомов [3]. Тем не менее уравнение (1) дает

реалистичные критические концентрации с учетом приведенных боровских радиусов a_H^* для реалистичных волновых функций примесных состояний [4]:

$$N_c^{1/3} a_H^* \approx 0.25. \quad (3)$$

Таким образом, природа примесных электронных состояний должна непосредственно влиять на величину N_c .

В последнее десятилетие благодаря экстремальным скоростям нагревания, плавления и отверждения поверхности полупроводников при воздействии ультракоротких (суб- и пикосекундных) лазерных импульсов (УКИ) в газовой химически активной фазе или из поверхностной пленки легирующей примеси, а также путем непосредственной ионной имплантации с последующим лазерным отжигом стало возможным их сверхлегирование на беспрецедентном уровне $\sim 0.1–1 \text{ ат. \%}$ (концентрация атомов $10^{20}–10^{21} \text{ см}^{-3}$) [5–7], многократно превышающем предел равновесной растворимости ($\approx 3 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ [8]). Сверхлегированные поверхностные слои полупроводников демонстрируют ряд интересных свойств, в том числе ИП-переход в диапазоне чрезвычайно высоких концентраций легирующей примеси ($\sim 10^{20}–10^{21} \text{ см}^{-3}$) [9], одновременные

¹⁾e-mail: sikudr@lebedev.ru

аномальное увеличение и непрерывное расширение поглотительной способности из видимого в ближний и средний ИК-диапазоны (область прозрачности чистого кристаллического кремния) [5–7], связанные с широкополосным поглощением легирующей примеси и свободных носителей. Вместе с тем даже после отжига спектры пропускания сверхлегированных поверхностных слоев кремния в ближнем и среднем ИК-диапазонах (вплоть до 10 мкм [7]) обнаруживают бесструктурные и аномально широкие полосы поглощения вследствие спонтанной аморфизации структурно нарушенного сверхлегированного слоя при таких высоких уровнях легирования [10]. Это не позволяет идентифицировать структурное состояние легирующей примеси в матрице. Между тем для случая халькогенидов известно, что легирующие атомы в позициях замещения, междоузлия или в качестве кластерных (например, димерных) комплексов могут, начиная с равновесной концентрации легирующей примеси около $3 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$, формировать спектр отдельных зон из многих донорных состояний вблизи дна зоны проводимости на глубине от 0.1 до 0.6 эВ [5, 9, 11]. В результате критические концентрации ИП-перехода в кремнии, сверхлегированном донорными халькогенидными примесями, могут быть экспериментально измерены [9]. Однако до сих пор не удавалось связать их с конкретными структурными и электронными состояниями примесных атомов.

В настоящей работе сообщается о более сильном (до 5 ат. %) неоднородном сверхлегировании поверхностного слоя кремния атомами серы в ходе фемтосекундной лазерной обработки в серосодержащей жидкости, охарактеризованном с разрешением по глубине методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии с варьируемой энергией электронного пучка. С помощью метода ИК-спектроскопии пропускающей способности исследованы особенности (выраженные относительно узкие полосы и монотонно растущий континуум) коэффициента поглощения сверхлегированного слоя пластины кремния. Оценена плотность свободных носителей, многократно меньшая концентрации легирующей примеси.

2. Лазерная обработка поверхности мишени (пластины кремния) осуществлялась множественными сфокусированными ИК-импульсами титан-сапфирового лазера (Авеста проект) со следующими параметрами: центральная длина волны 744 нм, ширина полосы генерации на полувысоте ≈ 12 нм, длительность 100–110 фс (на полувысоте), энергия E – до 8 мДж. Поперечное пространственное распределение лазерного поля соответствовало

TEM₀₀-моду [12]. В ходе лазерной обработки пластины легированного кремния Si(100) n -типа толщиной ≈ 0.5 мм с полированной поверхностью оптического качества располагалась под слоем химически чистого жидкого сероуглерода CS₂ толщиной ≈ 4 мм на дне стеклянной ячейки (стекло К-8), размещенной на трехкоординатном моторизованном трансляционном столике 8SMC1-USBhF (Standa) с компьютерным управлением. Обработка осуществлялась ИК УКИ с энергией $E = (0.02–0.6)$ мДж (пиковая мощность 0.2–6 ГВт). Эти импульсы в нормальном падении фокусировались стеклянной линзой (К-8, фокусное расстояние 35 мм) на поверхность кремния в режиме филаментации УКИ и генерации широкополосного суперконтинуума в слое CS₂ так, что при сканировании формировали линейные области модифицированной поверхности [13]. Топография модифицированных областей исследовалась с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) JEOL 7001F с увеличением до 500000 \times , а локальный химический состав (рис. 1а) с разрешением по глубине – с помощью модуля энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДРС, Oxford Instruments) путем варьирования энергии K электронного пучка, задающей глубину поглощения частиц δ_e [14] и выхода характеристической рентгеновской флуоресценции. Инфракрасные спектры пропускающей способности измерялись в диапазоне 1.5–25 мкм (рис. 2а) с помощью ИК фурье-спектрометра Vertex V-70 (Bruker) в условиях вакуумирования измерительной ячейки. Спектры комбинационного рассеяния (КР) света с длиной волны 488 нм на исходной и модифицированной поверхности кремния (рис. 3) были получены при комнатной температуре с использованием КР-спектрометра U-1000 (Jobin Yvon).

3. При исследовании химического состава сверхлегированного слоя поверхности кремния с помощью метода ЭДРС уменьшение энергии K возбуждающих электронов вплоть до резонансной энергии серы $K_{\text{res}} \approx 2.3$ кэВ (рис. 1а) позволяет исследовать распределение содержания кремния, кислорода и серы по глубине образца, используя известную зависимость $\delta_e(K)$ для глубины остановки электронов в этом материале (рис. 1б). В результате сверхлегированный слой демонстрирует высокое, но не однородное содержание серы: от 1 ат. % ($5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$) на глубине 0.3 мкм до 5 ат. % ($2.5 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$) на минимальной глубине ≈ 0.1 мкм, которая характеризует глубину δ_e для $K \approx 4$ кэВ [14] (рис. 1б и в). Снижение содержания серы в поверхностном слое в ϵ раз при уменьшении кинетической энергии электронов

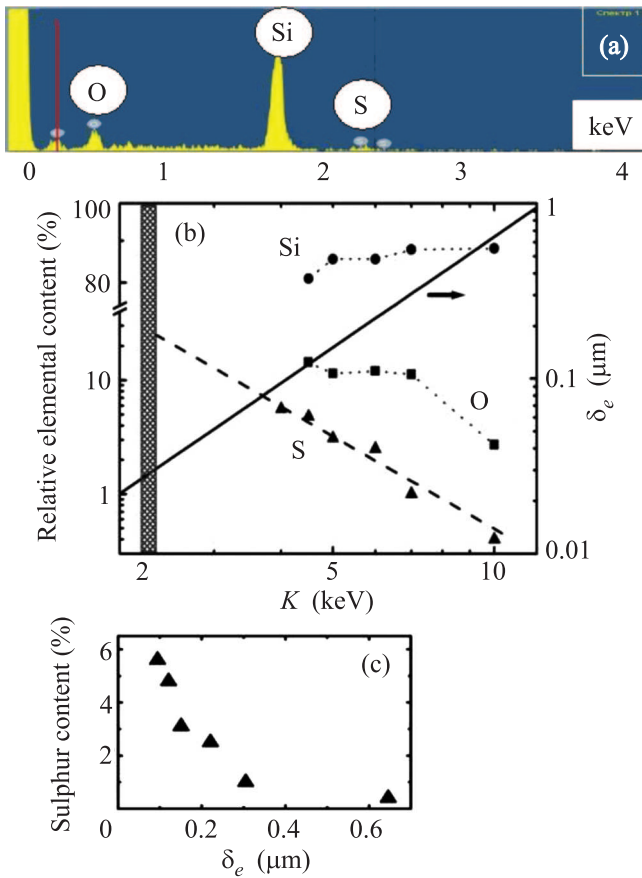


Рис. 1. (a) – Спектр ЭДРС для сверхлегированного поверхностного слоя кремния при энергии $K = 4.5$ кэВ. (b) – Относительное содержание компонент (кремния, кислорода и серы) в сверхлегированном поверхностном слое кремния (левая ось) на глубине δ_e , варьируемой в зависимости от их кинетической энергии K (прямая линия, правая ось), согласно данным ЭДРС. Штриховая линия дает экстраполяцию кривой содержания серы к ее резонансной энергии $K_{\text{res}} \approx 2.3$ кэВ, показанной серой полосой. (c) – Распределение содержания серы по глубине δ_e

K , возбуждающих рентгеновскую флуоресценцию, в диапазоне 4–10 кэВ (т.е. на глубинах 0.1–0.7 мкм) происходит на характерной глубине $\delta_S \approx 0.12$ мкм (рис. 1с). Это хорошо согласуется с данными для катодоллюминесценции похожих образцов [15]. Примечательно, что ближе к поверхности сверхлегированного слоя содержание серы может быстро возрастать (согласно экстраполяции к K_{res} до 30–35%) за счет соответствующего уменьшения содержания кремния от 80–85% и ниже при практически неизменном содержании кислорода (на уровне 11–15%). Присутствие значительного количества серы на поверхности сверхлегированного слоя кремния можно допустить, наблюдая в КР-спектрах явно выраженные,

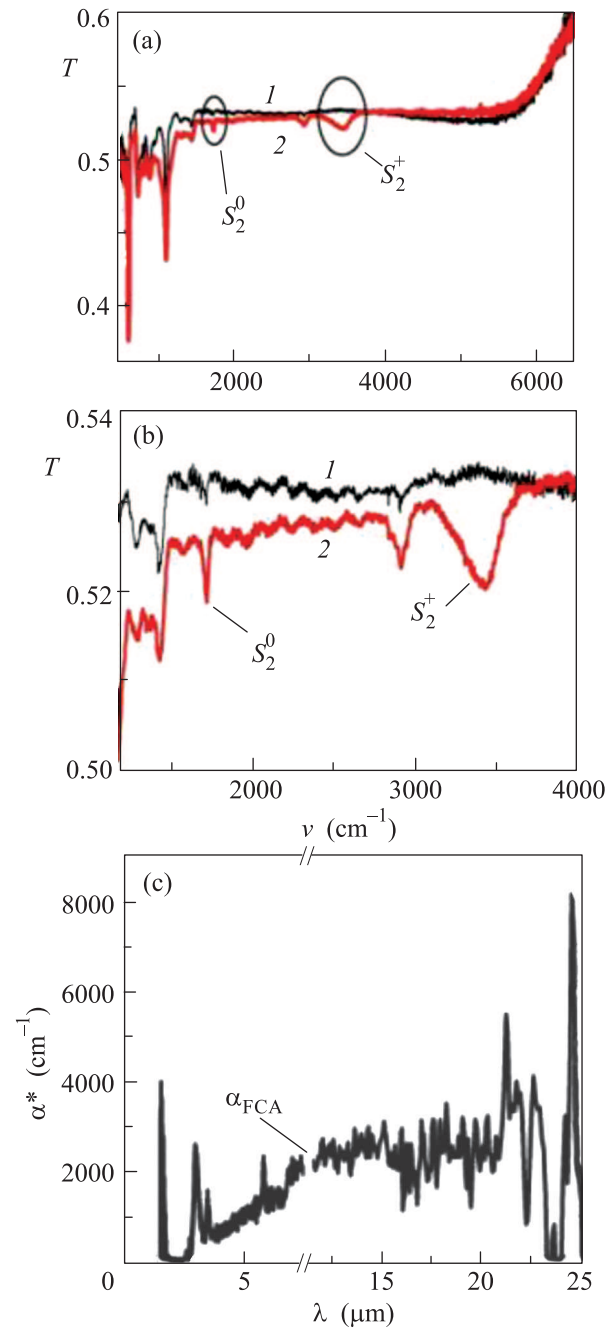


Рис. 2. Инфракрасные спектры пропускающей способности T пластин исходного кристаллического кремния (кривая 1) и пластин с легированным поверхностным слоем (кривая 2). (a) – Общий вид. (b) – Средний ИК-диапазон. (c) – Коэффициент поглощения легированного слоя $\alpha^*(\lambda)$ с вкладом α_{FCA} (плато в области больших значений λ)

ные, но сильно уширенные ввиду высокой дефектности молекулярных циклов серы линии молекулярной серы вблизи 152 и 218 cm^{-1} , а также 472 cm^{-1} [16] (рис. 3). Поскольку глубина зондирования крем-

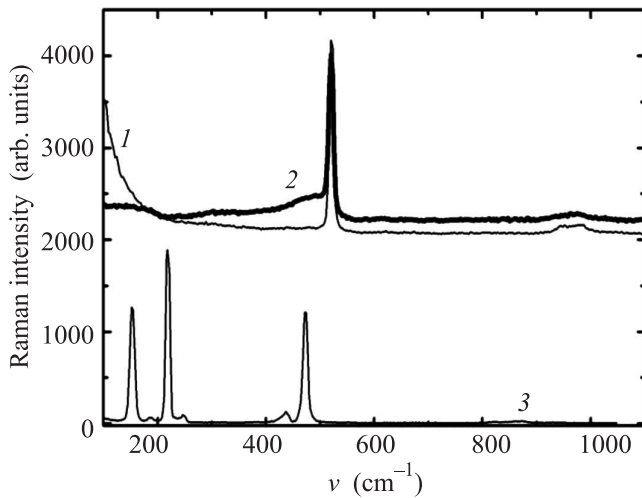


Рис. 3. Спектры комбинационного рассеяния кристаллического кремния (кривая сравнения 1), модифицированного кремния (кривая 2) и чистой кристаллической серы (кривая 3)

ния на длине волны 488 нм (около 0.7 мкм [17]) гораздо больше, чем $\delta_S \approx 0.12$ мкм, естественно предположить, что поверхность сверхлегированного слоя может быть покрыта нанометровым слоем серы или сильно обогащена нанокристаллитами серы.

Инфракрасный спектр пропускающей способности $T^*(\lambda)$ для пластины кремния толщиной 0.5 мм со сверхлегированным поверхностным слоем (рис. 2а и б) в отличие от достаточно монотонной зависимости $T(\lambda)$ для исходного образца кремния демонстрирует выраженные провалы вблизи 2.9 и 5.8 мкм на фоне монотонного снижения пропускающей способности сверхлегированного поверхностного слоя во всем диапазоне 2.5–25 мкм. Провалы $T^*(\lambda)$ можно сопоставить с межзонными переходами зона донорных состояний–зона проводимости с участием, по-видимому, зоны глубоких нейтральных и заряженных донорных двухатомных состояний S_2^0 и S_2^+ , лежащих, соответственно, на 0.188 и 0.37 эВ ниже дна зоны проводимости [7, 11]. Очевидно, что зона S_2^0 -состояний многократно уже зоны S_2^+ -состояний. Это указывает на соответствующую пропорцию в концентрации таких донорных центров в сверхлегированном слое. Наблюдение в настоящей работе выраженных полос поглощения (т.е. довольно узких зон донорных S состояний) в сверхлегированном слое в отличие от бесструктурных или сильно уширенных полос поглощения в микроструктурированном сверхлегированном аморфизованном кремнии в предыдущих исследованиях [5–7], указывает, с одной стороны, на отсутствие вырождения сверхлегирован-

ного слоя, а с другой – на его высокую степень кристалличности. Это подтверждается данными КР-исследований на длине волны 488 нм (рис. 3) для глубины зондирования до 0.7 мкм [17], где КР-линия кремния вблизи 521 см^{-1} является сильной и практически не уширенной (даже в сравнении с необлученным кристаллическим кремнием), хотя и слегка асимметричной (с более выраженным низкочастотным крылом) ввиду присутствия на поверхности крупных нанокристаллитов кремния.

С другой стороны, монотонный спад зависимости $T^*(\lambda)$ для сверхлегированного слоя кремния во всем диапазоне 2.5–25 мкм указывает на значительное внутризонное ИК-поглощение на свободных носителях. Связывая монотонное изменение $T^*(\lambda)$ с сверхлегированным слоем толщиной около 0.1 мкм, можно оценить коэффициент поглощения $\alpha^*(\lambda)$ по формуле

$$\frac{T^*}{T} \approx \exp(-\alpha^* \delta_S). \quad (4)$$

Он достигает $\sim 10^3 \text{ см}^{-1}$ (рис. 2с). Сопоставление спектра $\alpha^*(\lambda)$ с соответствующей зависимостью внутризонного поглощения от энергии фотонов E [18]

$$\frac{1}{\alpha_{\text{КСА}}(E)} = \frac{\varepsilon_0 n(E) c}{N e \mu} + \frac{\varepsilon_0 n(E) c m^{*2} \mu}{N e \hbar^2} E^2, \quad (5)$$

где показатель преломления кремния в ИК-диапазоне $n(E) \approx 3.5$ [17], а подвижность электронов для легированного серой кремния $\mu \approx 1 \cdot 10^2 \text{ см}^2/\text{с} \cdot \text{В}$ [18] позволяет оценить в длинноволновом пределе ($E \rightarrow 0$) для известных параметров плотность свободных носителей в поверхностном слое толщины $\delta_S \approx 0.1$ мкм на довольно низком уровне: $N \sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$ (рис. 2с). В результате в сверхлегированном слое кремния с содержанием серы по глубине 0.1–0.25 мкм в пределах 2.5–5 ат. % (т.е. $(1.3–2.5) \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$) отсутствует вырождение материала. Это противоречит оценке критической концентрации носителей для ИП-перехода в кремнии в $N_c \geq 10^{18} \text{ см}^{-3}$, сделанной по формуле (1), в которой первый боровский радиус дефектов $a_H \approx 20 \text{ \AA}$ рассчитан согласно формуле (2) для эффективной электронной массы в X -долинах кремния $m^* \approx 0.25$ и его статической диэлектрической проницаемости $\varepsilon(0) \approx 12$ [19]. Интересно, что данные оценки величин N_c и a_H оказываются сопоставимыми с известными аналогичными значениями для других легирующих примесей (фосфор, мышьяк, сурьма) в кремнии [1, 20]. Однако они гораздо ниже оценок в $N_c \sim 10^{20} \text{ см}^{-3}$ для образцов кремния,

сверхлегированных серой, полученных в последнее десятилетие [9].

Указанное противоречие, по-видимому, связано с существованием широкого спектра “мелких” и “глубоких” донорных состояний серы как легирующей примеси в кремнии [7, 11]. “Мелкие” примесные состояния серы имеют энергии не более 15 мэВ [21]. В настоящей же работе в сверхлегированном слое кремния наблюдаются ИК межзонные переходы в зону проводимости из узких зон глубоких донорных состояний S_2^0 и S_2^+ , лежащих, соответственно, на 0.188 и 0.37 эВ ниже [7, 11]. Очевидно, что в последнем случае более сильной электронно-ионной связи можно ожидать на порядок меньшего боровского радиуса, $a_H^* \sim 1 \text{ \AA}$, отвечающего согласно формулам (1), (3) критической концентрации носителей для ИП-перехода на уровне $N_c \sim 10^{21} \text{ см}^{-3}$. При полученном в данной работе уровне легирования кремния серой ($\leq 2.5 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$) это значение не достигается. В подобном контексте становится также ясно, что наблюдение несколько более низкого порога ИП-перехода, $N_c \sim (10^{20} - 10^{21}) \text{ см}^{-3}$, для легирующей примеси серы в кремнии в предшествующих работах [9] наряду с бесструктурными аномально широкими полосами поглощения, простирающимися далеко в средний ИК-диапазон (вплоть до 10 мкм) [7], может означать присутствие в сверхлегированном кремнии довольно богатого спектра легко ионизируемых термическим путем “мелких” или менее “глубоких” (например, $\geq 0.1 \text{ эВ}$ [5, 9, 11]) донорных состояний серы. При этом сопоставление достигнутой в настоящей работе при комнатной температуре плотности свободных носителей $N \sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$ с концентрацией легирующей примеси $\leq 2.5 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ также указывает на термическую ионизацию формирующихся глубоких донорных двухатомных состояний серы.

4. Таким образом, в настоящей работе в результате лазерно-индуцированного сверхлегирования серой субмикронного поверхностного слоя кремния получены глубокие двухатомные донорные центры серы, которые сохраняют невырожденный характер материала даже при высоком уровне легирования (до 5 ат. %, или $2.5 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$). Относительно низкая плотность свободных носителей ($\sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$) в сверхлегированном слое достигается в результате термической ионизации таких глубоких состояний.

Работа поддержана программой # 24 президиума РАН.

1. P. P. Edwards and M. J. Sienko, Phys. Rev. B **17**, 2575 (1978).
2. N. F. Mott, Proc. Phys. Soc. Lond. **62**, 416 (1949).
3. M. N. Alexander and D. F. Holeomb, Rev. Mod. Phys. **40**, 815 (1968).
4. K.-F. Berggren and G. Lindell, Sol. State Comm. **13**, 1589 (1973).
5. C. H. Crouch, J. E. Carey, M. Shen, E. Mazur, and F. Y. Genin, Appl. Phys. A **79**, 1635 (2004).
6. B. R. Tull, M. T. Winkler, and E. Mazur, Appl. Phys. A **96**, 327 (2009).
7. K.-M. Guenther, T. Gimpel, J. W. Tomm, S. Winter, A. Ruibys, S. Kontermann, and W. Schade, Appl. Phys. Lett. **104**, 042107 (2014).
8. R. Carlson, R. Hall, and E. Pell, J. Phys. Chem. Solids **8**, 81 (1959).
9. M. T. Winkler, D. Recht, M. J. Sher, A. J. Said, E. Mazur, and M. J. Aziz, Phys. Rev. Lett. **106**, 178701 (2011).
10. В. С. Вавилов, А. Р. Челядинский, УФН **165**, 347 (1995).
11. H. G. Grimmeiss, E. Janzen, and B. Skarstam, J. Appl. Phys. **51**, 4212 (1980); E. Janzen, R. Stemann, G. Grossmann, and H. G. Grimmeiss, Phys. Rev. B **29**, 1907 (1984).
12. И. А. Аргюков, Д. А. Заярный, А. А. Ионин, С. И. Кудряшов, С. В. Макаров, П. Н. Салтуганов, Письма в ЖЭТФ **99**, 54 (2014); <http://www.amplitude-systemes.com/satsuma-fiber-laser.html>.
13. С. И. Кудряшов, А. А. Ионин, С. В. Макаров, П. Н. Салтуганов, Л. В. Селезнев, заявка Способ формирования микроструктурированного и высокодопированного слоя на поверхности кремния на патент РФ # 2013124192 от 28.05.13 г.
14. K. Kanaya and S. Okayama, J. Phys. D: Appl. Phys. **5**, 43 (1972).
15. F. Fabbri, M. J. Smith, D. Recht, M. J. Aziz, S. Gradecak, and G. Salviati, Appl. Phys. Lett. **102**, 031909 (2013).
16. B. Meyer, Chem. Rev. **76**, 367 (1976).
17. *Handbook of Optical Constants of Solids*, ed. by E. D. Palik, Orlando, Academic Press (1998).
18. I. Umezu, J. M. Warrender, S. Charvanichborikarn, A. Kohno, J. S. Williams, M. Tabbal, D. G. Papazoglou, Z.-C. Chang, and M. J. Aziz, J. Appl. Phys. **113**, 213501 (2013).
19. A. Dargys and J. Kundrotas, *Handbook on physical properties of Ge, Si, GaAs and InP*, Vilnius, Science and Encyclopaedia Publishers (1994).
20. T. G. Castner, N. K. Lee, G. S. Cieloszyk, and G. L. Salinger, Phys. Rev. Lett. **34**, 1627 (1975).
21. R. A. Faulkner, Phys. Rev. **184**, 713 (1969).