

«УТВЕРЖДАЮ»

Директор Федерального
государственного бюджетного учреждения науки
Институт общей физики им. А. М. Прохорова



Л.Ф.-М.Н. член-корреспондент
Гарнов Сергей Владимирович

«12» ноября 2018 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу Нгуен Van Lyong
**«Лазерное нано/микроструктурирование и сверхлегирование
примесями серы поверхности кремния»,
представленную на соискание ученой степени кандидата физико-
математических наук по специальности 01.04.05 – Оптика.**

Сверхлегирование и структурирование поверхности кремния являются важными технологическими процессами современной оптоэлектроники и фотоники, поскольку придают этому материалу уникальные оптические, нелинейно-оптические и электрофизические свойствами, также позволяет повысить эффективность работы устройств на основе кремния в видимом и ИК диапазонах. Высокая актуальность выбранной темы диссертации связана с отсутствием на сегодняшний день развитых подходов создания сверхлегированного и нано/микроструктурированного тонкого слоя на поверхности кремния лазерными импульсами. Решение этой задачи является ключевым фактором в развитии различных приложений полупроводниковых промышленностей, сенсоров, солнечных батарей, ночного видения, визуализации.

Существует два основных подхода к сверхлегированию поверхностного кремния донорными атомами халькогенидов (в первую очередь – серы) – непосредственно ионной имплантацией с последующим лазерным отжигом или с помощью фемтосекундной лазерной обработки в серосодержащих газах. Обоими методами удается ввести в кремний донорные примеси атомов серы с концентрацией $10^{20} - 10^{21} \text{ см}^{-3}$, многократно превышающем предел равновесной растворимости

($\approx 3 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$). Более того, поверхность модифицированного материала демонстрирует ряд интересных свойств – переход «металл-диэлектрик», аномальное увеличение поглощательной способности в видимом и ближнем/среднем ИК-диапазонах (область прозрачности чистого кристаллического кремния), связанные с поглощением атомов и комплексов легирующей примеси, а также свободных носителей. Однако, природа поглощения, связанное с химическими состояниями халькогенидов как легирующей примеси, до сих пор не выяснена, а сам метод ионной имплантации требует дорогой высоковакуумной обработки и дает недостаточно высокую (30-40%) поглощательную способность в ИК диапазоне. В случае фемтосекундной лазерной обработки в серосодержащих газах благодаря формированию поверхностном массиве острых микроконусов, «пленяющих» излучение с многократными переотражением и поглощением, поглощательная способность достигает 90% в видимом и ближнем ИК диапазонах; однако, этот метод неприменим для тонкопленочных кремниевых структур.

В диссертации Нгуен Ван Льонга с помощью ИК-лазерного излучения нано-, пико- и фемтосекундной длительности варьированием его плотности энергии и экспозиции в среде жидкого сероуглерода сформированы микро- и наноструктурные поверхностные слои кремния, сверхлегированные атомами и комплексами серы (содержание серы – до нескольких атомных процентов). С помощью передовых аналитических методов – таких, как энергодисперсионная рентгеновская микроспектроскопия, сканирующая электронная микроскопия, просвечивающая электронная микроскопия, электронная микродифракция выбранной области, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия - систематически и разносторонне охарактеризованы нано- и микромасштабные топографии лазерно-структурированного поверхностного слоя и его кристаллическое состояние по глубине и структуре, содержание, распределение и химическое состояние легирующей донорной примеси серы в поверхностном слое. Кроме этого, с использованием широкополосной ИК-спектроскопии установлены эффекты пленения света микроструктурой рельефа и межзонного ИК-поглощения «зона донорных состояний серы–зона проводимости кремния» легирующих атомов серы или их комплексов.

Диссертационная работа состоит из введения, четырех содержательных глав, заключения и списка цитированной литературы из 135 наименований. Общий объем диссертации составляет 126 страниц, включая 61 рисунок и 2 таблицы.

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цели и решаемые задачи, представлена научная новизна и практическая значимость полученных результатов, кратко изложены основные результаты, выносимые на защиту. Также, приведены сведения о аprobации работы и личном вкладе автора.

Первая глава является обзором литературы. В ней представлены два основных подхода для придания кремнию высокого ИК-поглощения: лазерное текстурирование и сверхлегирование, или ионная имплантация донорными примесями халькогенидов поверхностного слоя кремния, показаны достоинства и недостатки этих подходов.

В второй главе приведены схемы экспериментальных установок и их описание, методики проведения экспериментов и измерений, указано использовавшееся в экспериментах оборудование и материалы, а также упомянуты основные программы для обработки экспериментальных данных.

В третьей главе описано формированиеnanoструктурных и сверхлегированных слоев в виде одномерных субволновых периодических решеток рельефа на поверхности кремния, при ее облучении в среде жидкого сероуглерода множественными лазерными импульсами фемто- и пикосекундной длительности с варьируемой экспозицией (числом лазерных импульсов). Рельеф с кристаллическим основанием и аморфными, сверхлегированными структурами содержит атомы и комплексы серы в количестве до нескольких атомных процентов. С помощь метода энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии показано распределение элементов примеси в сечении nanoструктур кремния, также при использовании рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии определены химические состояния основных примесей (C, S). Показано, что nanoструктурированные образцы кремния демонстрируют низкое широкополосное пропускание в ближнем и среднем ИК-диапазонах, в том числе – ввиду ИК-переходов «зона донорных состояний-зона проводимости» для донорных состояний атомов и комплексов серы.

В четвертой главе описано формирование микроструктурных слоев в виде массивов микрократеров рельефа с минимальным поверхностным слоем аморфной фазы на поверхности кремния при ее облучении в среде жидкого сероуглерода множественными лазерными импульсами наносекундной длительности с варьируемой плотностью энергии и экспозицией. Показано, что микроструктуры поверхности, сверхлегированные донорной примесью серы, характеризуются низким пропусканием в широком спектральном диапазоне 1-25 мкм вследствие пленения света и его поглощения атомами и кластерными комплексами донорной примеси.

В заключении сформулированы основные выводы и результаты, полученные в диссертационной работе.

Достоинством диссертации является актуальность темы, практическая значимость и высокий экспериментальный уровень выполненных работ. Новизной полученных экспериментальных результатов является формирование сверхлегированных и нано/микроструктурированных слоев поверхности кремния с концентрацией до несколько процентов атомов примеси серы и высокой поглощательной способностью в ближнем и среднем ИК-диапазонах.

Достоверность результатов не вызывает сомнений ввиду использованного сертифицированного оборудования, хорошей воспроизводимости данных, их принятия научным сообществом в виде 4 докладов на российских и международных конференциях и 5 научных статьях в рецензируемых научных журналах, из них 4 - в изданиях, индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus.

Результаты, полученные в диссертации Нгуен Ван Льонга, могут быть использованы в ФИАН, ФГУП «ВНИИА», МФТИ, ИТМО и ряде других учреждений.

Следует отметить некоторые недостатки, имеющиеся в работе.

1. Эффекты самофокусировки и филаментации ультракоротких лазерных импульсов в среде жидкого сероуглерода практически не рассмотрены, не проведен анализ их возможного влияния. Было бы также интересно сопоставить периоды наноструктур, образующихся при различных длительностях лазерных импульсов.

2. При абляции кремния в жидким сероуглероде поверхностный слой насыщается также и углеродом. В работе не исследован вклад этого углерода в ИК поглощение.

Отмеченные недостатки, однако, носят частный характер и не влияют на общую положительную оценку работы.

Тематика диссертационной работы соответствует специальности «Оптика». Текст автореферата правильно отражает ее содержание. Список цитируемой литературы соответствует содержанию.

Все вышесказанное дает основание считать, что представленная диссертация «Лазерное нано/микроструктурирование и сверхлегирование примесями серы поверхности кремния», представленная Нгуен Ван Льонг, является законченным научным исследованием, по своей тематике полностью соответствует заявленной специальности и удовлетворяет условиям, установленным в Положении о присуждении учёных степеней, утвержденном постановлением Правительства РФ №842 от 24 сентября 2013 г., а автор работы Нгуен Ван Льонг, безусловно,

заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.05 – Оптика.

Доклад по материалам диссертации был представлен автором 24 октября 2018г на Семинаре № 5-2018 Научного центра волновых исследований (ИОФ РАН).

Отзыв на диссертацию составлен директором Научного центра волновых исследований Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей физики им. А. М. Прохорова Российской академии наук (НЦВИ ИОФ РАН), д.ф.-м.н. Шафеевым Георгием Айратовичем и одобрен на семинаре № 5-2018 Научного центра волновых исследований ИОФ РАН 24 октября 2018 г.

Директор НЦВИ ИОФ РАН

доктор физико-математических наук

Шаф

Шафеев Георгий Айратович

Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Института общей физики
им. А. М. Прохорова Российской академии наук (ИОФ РАН)
119991, Москва, ул. Вавилова, 38
телефон: +7 (499) 135-4148
e-mail: shafeev@kapella.gpi.ru

Подпись Шафеева Г.А. заверяю.

И.о. учёного секретаря ИОФ РАН,

доктор физико-математических наук

Андреев Степан Николаевич



Список основных публикаций по теме диссертации в рецензируемых научных журналах за последние 5 лет:

1. Barmina E. V., Skoulas E., Stratakis E., Shafeev G. A. Laser Nano-Structuring of Pre-Structured Substrates // Journal of Laser Micro Nanoengineering. - 2018. - V. 13. - № 1. - P. 6-9.
2. Barmina E. V., Shafeev G. A. Formation of core-shell Fe@ Al nanoparticles by laser irradiation of a mixture of colloids in ethanol // Quantum Electronics. - 2018. - V. 48. - № 7. - P. 637.
3. Barmina E. V., Rodin P. I., Serkov A. A., Simakin A. V., Shafeev G. A. Fabrication of Materials with Low Optical Reflectance Based on Laser-Microstructured Metal Surfaces // Physics of Wave Phenomena. - 2018. - V. 26. - № 2. - P. 99-108.
4. Barmina E. V., Shafeev G. A. Solar Cells Based on Laser-Modified Silicon // Physics of Wave Phenomena. - 2018. - V. 26. - № 2. - P. 93-8.
5. Barmina E. V., Sukhov I. A., Viau, G., Shafeev G. A. Laser Alloying of Co Nanorods and Al Nanoparticles in a Liquid // ChemPhysChem. - 2017. - V. 18. - № 9. - P. 1069-1073.
6. Sukhov I. Y., et al. Hydrogen generation by laser irradiation of colloids of iron and beryllium in water // Quantum Electronics. - 2017. - V. 47. - № 6. - P. 533.
7. Barmina E. V., Mel'nik N. N., Rakov I. I., Shafeev G. A. Optical properties of nanocomposites based on polymers and metal nanoparticles // Physics of Wave Phenomena. - 2017. - V. 25. - № 3. - P. 165-9.
8. Aksanova N. A., Savko M. A., Uryupina O. Y., et al. Effect of the preparation method of silver and gold nanoparticles on the photosensitizing properties of tetraphenylporphyrin-amphiphilic polymer—nanoparticle systems // Russian Journal of Physical Chemistry A. - 2017. -V. 91. - № 1. - P. 124-9.
9. Barmina E. V., Simakin A. V., Stegailov V. I.,, et al. Effect of laser radiation on aqueous solutions of beta-active nuclides // Quantum Electronics. - 2017. - V. 47. - № 7. - P. 627.
10. Serkov A. A., Rakov I. I., Simakin A. V., et al. Influence of external magnetic field on laser-induced gold nanoparticles fragmentation // Applied Physics Letters. - 2016. - V. 109. - № 5. - P. 053107.
11. Serkov A. A., Shafeev G. A., Barmina E.V., et al. Stainless steel surface wettability control via laser ablation in external electric field // Applied Physics A. - 2016. - V. 122. - № 12. - P. 1067.

12. Serkov A. A., Kuzmin P. G., Shafeev G. A. Laser-induced agglomeration of gold and silver nanoparticles dispersed in liquid // Chemical Physics Letters. - 2016. - V. 647. - P. 68-72.
13. Serkov A. A., Barmina E. V., Kuzmin P. G., Shafeev G. A. Self-assembly of nanoparticles into nanowires under laser exposure in liquids // Chemical Physics Letters. - 2015. - V. 623. - P. 93-7.