ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ ФИЗИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ ИМ. П.Н. ЛЕБЕДЕВА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

Нгуен Ван Лыонг

ЛАЗЕРНОЕ НАНО/МИКРОСТРУКТУРИРОВАНИЕ И СВЕРХЛЕГИРОВАНИЕ ПРИМЕСЯМИ СЕРЫ ПОВЕРХНОСТИ КРЕМНИЯ

Специальность 01.04.05 - оптика

ΑΒΤΟΡΕΦΕΡΑΤ

диссертации на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

Москва – 2018

Работа выполнена в Отделении квантовой радиофизики им. Н. Г. Басова Федерального государственного бюджетного учреждения науки Физического института им. П.Н. Лебедева Российской академии наук (ФИАН).

Научный руководитель:	кандидат физико-математических наук, доцент
	Кудряшов Сергей Иванович
Официальные оппоненты:	доктор физико-математических наук, доцент
	Головань Леонид Анатольевич
	профессор
	(Московский государственный университет
	им. М.В. Ломоносова)
	кандидат физико-математических наук,
	Мелентьев Павел Николаевич
	ведущий научный сотрудник
	(Институт спектроскопии Российской академии наук)
Ведущая организация:	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук

Защита диссертации состоится «10» декабря 2018 года в 11.00 часов на заседании диссертационного совета Д 002.023.03 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Физическом институте им. П.Н. Лебедева Российской академии наук по адресу: 119991, г. Москва, Ленинский проспект, д.53.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФИАН и на сайте института www.lebedev.ru

Автореферат разослан «____» ____ 2018 г.

Ученый секретарь диссертационного совета Д 002.023.03 доктор физико-математических наук

А.С. Золотько

1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Фоточувствительные устройства на базе высокоразвитой кремниевой электроники являются удобной платформой для развития соседних областей оптоэлектроники различных спектральных диапазонов, однако, в настоящее время остроактуальной задачей является придание самому материалу высокого коэффициента поглощения или высокой поглощательной способности в широком – ближнем, среднем и дальнем ИК–диапазоне. В настоящее время эта задача отчасти решается созданием микроструктурных светоулавливающих покрытий, что применимо к объемным фотоэлементам, но непригодно, например, для тонкопленочных солнечных элементов.

В последнее десятилетие с целью придания кремнию ИК-поглощения проводились достаточно широкие экспериментальные исследования в области сверхлегирования его поверхности донорными атомами халькогенидов (в первую очередь – серы) с помощью фемтосекундной лазерной обработки в серосодержащих газах [1-3] или непосредственно ионной имплантацией [4]. В настоящее время, благодаря экстремальным скоростям нагревания, плавления и отверждения поверхности кремния при воздействии ультракоротких – суб- и пикосекундных – лазерных импульсов (УКИ) становится возможным его сверхлегирование на беспрецедентном уровне 0.1-1 ат. % (плотность атомов легирующей примеси – 10²⁰-10²¹ см⁻³) [1-3], многократно превышающем предел равновесной растворимости ($\approx 3 \times 10^{16}$ см⁻³ [5]) – например, атомами халькогенидов S, Se и Te в газовой химически-активной фазе или из поверхностной пленки Поверхность легирующей примеси. модифицированного материала демонстрирует ряд интересных свойств – переход «металл-диэлектрик» в диапазоне концентраций серы 10²⁰-10²¹ см⁻³ [6], аномальное увеличение и непрерывное расширение поглощательной способности из видимого в ближний и средний ИК-диапазоны (область прозрачности чистого кристаллического кремния) [1-3], связанное с поглощением легирующей примеси и свободных носителей, а также формированием «пленяющего» излучение поверхностного

массива острых микроконусов [3], что представляет большой интерес для оптоэлектронных устройств при условии кремниевых сохранения [7,8]. кристаллического характера материала Спектры пропускания сверхлегированных и микроструктурированных поверхностных слоев кремния в ближнем и среднем ИК-диапазонах даже после отжига обнаруживают широкие бесструктурные полосы поглощения, простирающиеся вплоть до 10 мкм [3], однако, их природа, связанная с состоянием халькогенидов как легирующей примеси, до сих пор не выяснена (оценки для глубин донорных состояний простираются от 0.1 до 0.4 эВ [1,6]). Известно, что легирующие атомы в позициях замещения, междоузлия или в качестве кластерных (например, димерных) комплексов могут, начиная с концентрации легирующей примеси 3×10¹⁶ см⁻³, формировать спектр из восьми различных двухзарядных донорных состояний в виде отдельной зоны вблизи дна зоны проводимости [9]. Заметим, что внедренные атомы серы могут создавать также так называемые «мелкие» примесные центры экситонной природы со спектром на глубине в нескольких десятков мэВ вблизи дна зоны проводимости кремния [10].

Между тем, недавно в ФИАН была разработана оригинальная технология одновременного лазерного сверхлегирования и отжига поверхности кремния в серо-содержащей жидкости [11], что позволило не только достичь рекордных содержаний серы (до 8ат %) в субмикронном поверхностном слое и при этом сохранить его кристаллический характер, получить но И хорошо структурированные зоны примесных состояний в спектральном диапазоне от 1.5 до 25 мкм с предельным коэффициентом ИК-поглощения (на уровне до 10⁴ см⁻¹ в области ближнего и среднего ИК-диапазона), очень перспективные для разработки приборов ночного видения ИК-визуализации, фото-И И термоэлектрической солнечной электрогенерации условиях низкой В освещенности крайнего Севера и арктической зоны. Однако, фундаментальные формирования принципы лазерного таких перспективных структурных состояний серы как легирующей примеси в субмикронном поверхностном слое на атомном и мезоскопическом уровне, как и электрофизические аспекты

сверхлегирования и эффективности фотовольтаической генерации, до сих пор не выяснены. Соответственно, систематически И летально ланная диссертационная работа была посвящена экспериментальному исследованию возможностей лазерного нано-И микроструктурирования, a также сверхлегирования примесями серы поверхности кремния в среде жидкого сероуглерода под действием импульсов нано-, пико- и фемтосекундной длительности.

Цель работы состоит в экспериментальном поиске новых режимов нано-, фемтосекундного лазерного нано/микроструктурирования пико-И И сверхлегирования поверхности кремния для придания высокого широкополосного ИК-поглощения. Эти исследования позволяют установить структурные особенности дискретных зон донорных состояний атомов серы в нано/микроструктурированном слое поверхности кремния, обеспечивающих сильное широкополосное (1.5-25 мкм) или избирательное дискретное (в указанном выше диапазоне) ИК поглощение, и возможности управления этим зонным спектром на стадии формирования такого слоя («зонная инженерия») при помощи лазерного излучения. В соответствии с этим поставлены задачи диссертационной работы:

1. Формирование нано- и микроструктурного слоя поверхности кремния, сверхлегированного атомами и комплексами легирующей примеси серы (содержание – до нескольких атомных процентов).

2. Структурные исследования поверхностной текстуры и профиля концентрации легирующей примеси (серы) в структурированном поверхностном слое, его кристаллического состояния, химического состояния атомов легирующей примеси.

3. Широкополосные спектральные исследования зонной структуры донорных состояний атомов серы или их комплексов, и связанного с ней ИКпоглощения «зона донорных состояний–зона проводимости».

Научная новизна работы

1. 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 нового типа, сверхлегированные атомами и комплексами серы (содержание серы – до нескольких атомных процентов);

2. С помощью спектроскопии комбинационного рассеяния, методов электронной микроскопии и дифракции, энергодисперсионного рентгеновского микроанализа и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии систематически и всесторонне установлены нано- и микромасштабные топографии лазерноструктурированного поверхностного слоя и его кристаллическое состояние по глубине и структуре, содержание, распределение и химическое состояние легирующей донорной примеси серы в поверхностном слое;

3. С использованием широкополосной ИК-спектроскопии установлены эффекты пленения света микроструктурой рельефа и межзонного ИК-поглощения «зона донорных состояний серы–зона проводимости» легирующих атомов серы или их комплексов.

Практическая значимость работы

Проведенные широкие исследования в этом прорывном направлении – как в плане лазерной обработки, так и спектральной, а также рентгеновской диагностики структурных состояний легирующей примеси на атомном и мезоскопическом уровне – являются очень важными для развития данной технологии сверхлегирования кремния для придания ему высокого ИКпоглощения для перспективных применений в областях высокочувствительной ИК-визуализации, приборов ночного И тепловидения, тонкопленочных фотоэлектрических термоэлектрических И солнечных элементов ДЛЯ электрогенерации в условиях низкой освещенности крайнего Севера и арктической зоны, с хорошими возможностями патентования и создания «ноухау» с высоким инновационным потенциалом.

Методология и методы исследования

Экспериментальные результаты работы получены с помощью лазерных систем фемто-, пико- и наносекундной длительности путем передовых схем лазерной обработки (в данном случае – в химически-активной жидкой фазе), а аналитические исследования – с использованием разноплановых, взаимосвязанных передовых методов структурного и химического анализа.

Положения, выносимые на защиту

1. Под действием множественных лазерных импульсов ИК-диапазона (длина волны – 1 мкм) пико- и фемтосекундной длительности (10 пс и 300 фс, соответственно) с поверхностной плотностью энергии около 1 Дж/см² (выше порога абляции) на поверхности кремния в среде жидкого сероуглерода формируются наноструктурные слои в виде одномерных субволновых периодических решеток рельефа (период–около 100 нм) с кристаллическим основанием и аморфными, сверхлегированными штрихами, содержащими атомы и комплексы серы в количестве до нескольких атомных процентов, в зависимости от экспозиции, достигающей 200 импульсов в точку.

2. Наноструктурированные образцы кремния демонстрируют низкое широкополосное пропускание (до 5%) в ближнем-среднем ИК-диапазоне (1.5-25 мкм), в том числе – ввиду ИК-переходов «зона донорных состояний-зона проводимости» для заряженных и нейтральных одноатомных и кластерных донорных состояний примеси серы.

3. Под действием ИК-лазерных импульсов (длина волны – 1 мкм) наносекундной длительности (120 нс) с варьируемой поверхностной плотностью энергии (19-48 Дж/см²) выше порога абляции и экспозицией (0.35–100 импульсов в точку) на поверхности кремния в среде жидкого сероуглерода формируются микроструктурные слои в виде массивов микрократеров рельефа с минимальным поверхностным слоем аморфной фазы и высокой степенью легирования донорной примесью серы– в количестве до нескольких атомных процентов.

4. Микроструктурированные образцы кремния демонстрируют низкое широкополосное пропускание (до 10 %) в ближнем-среднем ИК-диапазоне (1.5-25 мкм), где наряду с пленением света поверхностными микроструктурами имеют место ИК-переходы «зона донорных состояний-зона проводимости» для заряженных и нейтральных одноатомных и кластерных донорных состояний примеси серы.

Степень достоверности

Достоверность полученных результатов подтверждается данными использованных в работе взаимодополняющих физико-химических методов исследования образцов с помощью сертифицированных приборов, значимой статистической выборкой подготовленных образцов по достаточно широкому кругу экспериментальных параметров, а по отдельным параметрам – согласием с литературными данными.

Апробация работы

Основные результаты диссертации докладывались автором на международных конференциях: International Conference on Laser Precision Microfabrication (LPM-2016), Xian, PR China, 2016; International Symposium "Fundamentals of Laser Assisted Micro – and Nanotechnologies" (FLAMN-16), Saint - Petersburg, Russia, 2016; International Conference on Metamaterials and Nanophotonics (METANANO-2017), Vladivostok, Russia, 2017; International Conference on Ultrafast Optical Science (UltrafastLight-2017), Moscow, Russia, 2017; VII Международной молодежной научной школе-конференции "Современные проблемы физики и технологий", Москва, Россия, 2018.

Основные результаты, полученные в диссертации, опубликованы в 5 статьях в рецензируемых научных изданиях, из них 4 в изданиях, индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus и в 4 материалах научных конференций.

Личный вклад автора

Автор лично участвовал в постановке задач исследований, планировал и разрабатывал экспериментальные схемы и протоколы измерений, участвовал в подготовке и выполнении экспериментов, обработке экспериментальных данных, выполнял интерпретацию результатов и проводил их обсуждение с квалифицированными сотрудниками.

Структура и объем диссертационной работы

Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав и заключения. Работа содержит 126 страниц печатного текста, 61 рисунков и 2 таблиц. Библиография включает 135 наименований.

2. ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ

Во введении представлены актуальность, цели и задачи работы, ее основные результаты, практическая значимость и защищаемые положения, а также структура.

В первой главе кратко рассматриваются общие методы придания ИКпоглощения кремнию – пленение света в поверхностной микроструктуре [12], ИК-сенсибилизация [13], легирование путем ионной имплантации с последующим лазерным отжигом [4,14-16] или путем «лазерной имплантации» [1-3,8,11,17-19]. Обсуждается возможности указанных способов в плане достижения конечного высокого ИК-поглощения, а также их ограничения, связанные с трудоемкостью, необходимостью пост-обработки (отжига) и др. Отдельный раздел посвящен взаимодействию лазерного излучения с кремнием, начиная с поглощения, электрон-решеточной термализации и заканчивая отжигом модифицированных поверхностных слоев, а также их нано- и микротекстурированием.

Во второй главе описываются использованные в работе лазерные источники, материалы, схема лазерной обработки (Рис.1) и методы исследования

лазерно-структурированных слоев. Методы исследования образцов включали микроскопию (СЭМ), микро-спектроскопию сканирующую электронную комбинационного рассеяния, энергодисперсионную рентгеновскую спектроскопию, рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию, просвечивающую электронную микроскопию, электронную дифракцию в выбранной области, спектроскопию пропускания и отражения в инфракрасном диапазоне.



Рис. 1. Экспериментальная лазерная схема для структурирования и сверхлегирования поверхности кремния: 3 – зеркало; ГС – f-тета объектив и гальваносканер; Si – пластина кремния; CS₂ – жидкий сероуглерод; 3D-УП – моторизированная трехмерно-подвижная управляемая подвижка; УК – управляющий компьютер.

В третьей главе в сравнительной форме представлены результаты фемтои пикосекундного лазерного наноструктурирования и сверхлегирования поверхности кремния при ее обработке в среде жидкого сероуглерода (CS₂) в зависимости от экспозиции (числа лазерных импульсов, падающих в точку – N = 25-200) и плотности энергии. Некоторые дорогие анализы с использованием уникального аналитического оборудования проведены только для наиболее высокоэкспонированной (N = 200) поверхности кремния с наиболее выраженной наноструктурой, степенью легирования и изменением оптических свойств. Сравнительный анализ становится возможным в силу большого сходства наноструктур, полученных для этих длительностей ультракоротких импульсов (УКИ).

В ходе многоимпульсной лазерной обработки поверхностные массивы кремниевых нанолистов были созданы на пластинах Si(100) под 5-мм слоем жидкого сероуглерода (Рис.2) с помощью ультракоротких (0.3 и 10 пс) импульсов инфракрасного лазера (длина волны – 1030 нм) при экспозиции 200 импульсов в точку; они выглядят чёрными в видимом и ближнем среднем инфракрасных диапазонах благодаря внутреннему пленению и поглощению света. Слабая прямая однородная абляция кремниевой пластины в пределах сфокусированного гауссовского пучка была усилена значительной наномасштабной плазмонно-Последний абляции индуцированной абляцией. обеспечивает механизм гомогенные регулярные одномерные массивы кремниевых нанорешёток, перпендикулярно направлению ориентированных поляризации лазерного излучения, подобно обычным поверхностным решёткам, но с необычно малым периодом – порядка 0.1 мкм. Эти нанорешётки демонстрируют более упорядоченную структуру в виде ультратонких (толщина <30 нм) и необычно высоких (<1 мкм, аспектное отношение сторон >5) двумерных нанолистов.



Рис.2. СЭМ-снимки под углом (40°) наноструктуры на поверхности кремния при малом и большом увеличении для импульсов длительностью 0.3 пс (а,в) и 10 пс (б,г). Белые стрелки показывают направление поляризации лазерного излучения.

В сравнении с обыкновенными созданными лазером решётками на кремниевых поверхностях в воздухе или других газах, кремниевые нанорешётки, созданные суб- и пикосекундными УКИ в жидком сероуглероде показывают в спектрах комбинационного рассеяния преимущественно характерную полосу оптических фононов (нормальное положение пика ≈ 520.8 см⁻¹ и максимальная ширина при полувысоте ≈7.6 см⁻¹) (Рис.3). При фемтосекундном лазерном наноструктурировании кремниевые нанолисты (Рис.2а,в) показывают только смещённую полосу при ≈ 519 см⁻¹ (максимальная ширина на полувысоте ≈ 8.0 см⁻¹) без заметного содержания аморфного кремния (a-Si) в области 470 см⁻¹ (Рис.3а). Напротив, при пикосекундном лазерном воздействии кремниевые нанолисты (Рис.2б,г) показывают слабосмещённую полосу при ≈520.5 см⁻¹(максимальная ширина на полувысоте ≈8.1 см⁻¹) и слабую полосу а-Si при 470 см⁻¹ (Рис.3б). Наблюдаемое "красное" смещение спектра на ~0.1-0.4% отражает остаточные растягивающие напряжения В верхнем слое наноструктурированного кристаллического кремния, вероятно вызванные включенными более плотными аморфными и нанокристаллическими фазами высокого давления (см. Рис.4 ниже). Остаточные напряжения, усредненные по глубине проникновения зондирующего лазерного излучения (488 нм) в изменённом кристаллическом слое, являются напряжениями растяжения, и их величины можно оценить, используя калибровочные коэффициенты С ≈ 4 или 1.88 см⁻¹/ГПа, как $\leq 0.1-0.4$ ГПа, что "сухого" существенно ниже напряжений, индуцированными во время нанотекстурирования фемтосекундным лазером поверхностей кремниевых пластин в схожих условиях. Такая кристалличность наноструктурированной поверхности кремния, незначительные следы кремниевых фаз высокого давления и связанных остаточных напряжений довольно удивительны с точки зрения сильной пертурбации текстурированного лазером значительной слоя и химической модификации.



Рис. 3. Спектры комбинационного рассеяния для исходного (серый цвет) и лазерно-модифицированного (синий цвет) кремния для длительности лазерных импульсов 0.3 пс (а) и 10 пс (б).

В противоположность результатам исследования комбинационного рассеяния, визуализация с высоким увеличением поперечных сечений образцов, обработанных УКИ обеих длительностей, методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) однозначно указывает на присутствие и кристаллических (С), и аморфных (А) фаз кремния (Рис.4). Кристаллическая фаза образует основания нанорешёток 200-400-нанометровой высоты с той же кристаллической структурой Si(100), что и кристаллический объёмный материал. Однако, аморфная фаза образует периодические ультратонкие и высокие наношипы с их $(\sim 3-10)$ большим аспектным отношением И минимальными нанокристаллическими (тёмными) вкраплениями (см., например, в правой части Рис.4 изображения а,е-з). При этом возникает пренебрежимо тонкий аморфный слой, покрывающий находящиеся между шипами долины и их стенки (Рис.46-е, слева и справа). Общее содержание аморфной фазы, в силу высокого аспектного отношения для аморфных наношипов, хорошо согласуется со спектрами комбинационного рассеяния на Рис.3.



Рис. 4. ПЭМ-визуализация сечения нанолистов кремния, полученных в жидком сероуглероде под действием лазерных импульсов длительностью 0.3 пс (слева) и

10 пс (справа), где(а) – общий вид с кристаллической (С) и аморфной (А) фазами. Другие снимки – ПЭМ-изображения или электронные дифрактограммы.

Двухсторонняя стрелка показывает направление лазерной поляризации.



Рис. 5. Содержание углерода (С), кислорода (О) и серы (S) в нанолистах кремния в случаях фемто- (а) и пикосекундной (б) лазерной обработки при плотности энергии излучения 1 Дж/см² и различных экспозициях N.

Исследование химического состава наноструктур поверхности кремния, созданных фемто- и пикосекундными лазерными импульсами, методом энергодисперсионной ренгенофлуоресцентной спектроскопии (ЭДРС) показывает на Рис.5 содержание основных элементов, усреднённое по глубине и различным химическим состояниям. Химический соответствующее ИХ микроанализ сечений образцов демонстрирует максимальное содержание серы в аморфных наношипах, созданных фемто- и пикосекундными лазерными импульсами (Рис.6), которые, вероятно, созданы путем со-осаждения продуктов абляции кремния и продуктов разложения пара (сера, углерод и производные), а не через потенциальное отверждение кремния, расплавленного множественными импульсами лазера. В частности, наноструктуры, созданные фемтосекундными лазерными импульсами, показывают значительно более высокое содержание серы в канавках (2-4 ат. % на Рис.6а против 1-2 ат. % на Рис.6б для случая пикосекундных лазерных импульсов), что всё ещё много меньше, чем содержание серы в наношипах (до 8ат. % на Рис.6а). Также, общее окисление лазерноиндуцированных нанорешётокв этом случае намного меньше. В то же время, все остальные свойства нанорешёток также не изменяются. Это подразумевает, что атомная сера растворяется в аморфных шипах, а не осаждается на их нанокристаллических границах, что благоприятно для формирования донорных состояний серы с сильным ИК-поглощением.



Рис. 6. ПЭМ-снимки ЭДРС – карты элементов (Si, S, O, C) для пучка с энергией 5 кэВ в сечении нанолистов кремния, сформированных фемто- (а) и пикосекундными (б) лазерными импульсами. Присутствие меди обусловлено медным держателем образцов. Двойная горизонтальная стрелка на ПЭМснимках показывает направление лазерной поляризации.



Рис. 7. РФЭС-спектры состояний серы (S) и углерода (C) для образцов, обработанных фемто-(а) и пикосекундными (б) лазерными импульсами.

Спектральное отнесение сделано с помощью базы данных NIST.

Сохранение кристалличности кремния может подразумевать преобладающую седиментацию высоких концентраций легирующих примесей – потенциально на внешней поверхности пластины, границах нанозёрен и внутри аморфного) отвержденного (потенциально материала. Анализ методом фотоэлектронной рентгеновской спектроскопии $(P\Phi \Theta C)$ при съемке С поверхности указывает на несколько химических состояний серы и углерода в лазерно-модифицированном поверхностном слое (Рис.7), связанных с их поверхностным окислением.

Широкополосная Фурье-ИК спектральная характеризация участков кремния, структурированных при N = 25-200 импульсов в точку и кажущихся чёрными в белом свете (Рис.8, вставки), была выполнена в режиме пропускания для диапазона 500 - 7500 см⁻¹ (1.3 - 20 мкм, Рис.8а,б). Наноструктурированные



Рис. 8. Спектры Фурье – ИК пропускания (а,б) и оптической плотности (в,г) для массивов кремниевых нанолистов, полученных при фемто- (а,в) и пикосекундной (б,г) лазерной обработке при плотности энергии излучения 1 Дж/см² и различных экспозициях N= 25-200. Вставки: оптические снимки наноструктурированных участков кремния для N = 200.

лазером области кремния показывают плоский спектральный отклик в их пропускающей способности от среднего до ближнего ИК-диапазона и монотонное уменьшение относительно N (Рис.8а,б), с оптической плотностью модифицированного поверхностного слоя, изменяющейся с точностью до наоборот (Рис.8в,г). В результате, созданные наноструктуры на поверхности кремния обеспечивают уникальный плоский спектральный отклик с высоким широкополосным ИК-поглощением на уровне ~10⁴-10⁵ см⁻¹ (коэффициент экстинкции) в модифицированных слоях субмикронной глубины (см. Рис.4,6)

благодаря их эффективному пленению/поглощению света и поглощению донорных примесей серы.

Возможный механизм формирования массивов ультратонких (суб-100-нм толщиной) нанолистов кремния схематично представлен на Рис.9.



Рис. 9. Предлагаемый механизм лазерно-индуцированного формирования нанолистов кремния в жидкости.

В четвертой главе приведены характеристики микроструктурированного и сверхлегированного слоя поверхности кремния, сформированного при ее обработке наносекундными лазерными импульсами в среде жидкого сероуглерода.

Абляция полированной поверхности кремниевой п-легированной решётки 380-мкм толщины была обеспечена в режиме сканирования линейнополяризованными наносекундными лазерными импульсами волоконного лазера (1040-нм, 120-нс по полувысоте) с изменяющейся плотностью энергии (интенсивностью) до 48 Дж/см² в ТЕМ₀₀-моде, и числа импульсов в точку, повторяющихся с частотой f = 20 кГц.





Вставки на снимках показывают отдельные кратеры при более высоком увеличении.

Поверхностные топографии различных абляционных зон поверхности кремния в значительной мере зависят от экспозиции (число падающих лазерных импульсов в точку) N (Puc.10), которая увеличивается обратно пропорционально уменьшению скорости сканирования. Микромасштабная текстура поверхности в виде микронных отдельных или пересекающихся гладких и неглубоких кратеров ожидаемо становится более выраженной при высокой экспозиции (Рис.10), с очень глубокими кратерами, появляющимися время от времени в результате пересечения двух и более абляционных кратеров. Плотность энергии излучения и эффекты экспозиции влияют на поверхностную текстуру немонотонно, будучи связанными с затуханием короткоживущего парового пузыря ввиду его кремниевой поверхности: удивительно, но более высокая экранирования плотность энергии не приводит к более плотным текстурам (Рис.10), в то время как рост лазерной экспозиции обеспечивает сублинейный рост площади микромасштабными текстурами. Эта сублинейная поверхности, занятой тенденция относительно N также представлена в содержании серы, кислорода и углерода на микротекстурированных и сверхлегированных поверхностях кремния согласно данным ЭДРС-микроанализа (Рис.11).



Рис. 11. Относительные содержания серы, кислорода и углерода в зависимости от экспозиции при различных значениях плотности энергии. Характерный ЭДРС спектр для условий наносекундного лазерного воздействия.

Фурье-ИК измерения пропускания Т для микротекстурированных и сверхлегированных поверхностей кремния демонстрируют, в сравнении с пропусканием T_0 исходного материала, довольно плоское по спектру и значительное – до пяти раз – уменьшение во всём диапазоне v = 400-7000 см⁻¹, более значительно выраженное для более высоких экспозиций. Более детальный анализ нормированного пропускания даёт соответствующие значения оптической плотности αd (Рис.12) для толщины модифицированного слоя d и эффективного коэффициента экстинкции α

$$\frac{T}{T_0} \approx \exp(-\alpha d) \tag{1}$$



Рис. 12. ИК-спектры оптической плотности αd для микроструктурированной и сверхлегированной наносекундным лазером поверхности кремния при различных значениях плотности энергии и экспозиции в зависимости от волнового числа ν.

Конкретно, для больших экспозиций N>1 спектры оптической плотности воспроизводимо показывают монотонное уменьшение до нуля для низких волновых чисел, что характерно для поглощения (пленения) света в поверхностных микротекстурах. Их величины в области плато (например, при 4000 см⁻¹) значительно, но также немонотонно отличаются в зависимости от плотности энергии лазерного излучения. Напротив, при более низких экспозициях N≤1, связанных с неперекрывающимися абляционными кратерами в поверхностных текстурах, существует промежуточный максимум оптической плотности, очень широкий в диапазоне 500-6000 см⁻¹ при N =1 и относительно узкий (500-2000 см⁻¹) при N = 0.35. Этот особый диапазон 500-6000 см⁻¹ покрывает диапазоны поглощения основных донорных состояний серы в кремнии – одноатомное нейтральное S_1^0 и заряженное S_1^+ , двухатомное нейтральное S_2^0 и заряженное $S_{2^{+}}$, а также нейтральный кластер $S_{c}^{0}(X_{1,2,3})$.

Основные результаты проделанной работы изложены в Заключении.

Выполненные в рамках диссертационной работы впервые систематические и разноплановые экспериментальные исследования были направлены на изучение возможностей управления ИК-поглощением лазерно-модифицированной поверхности кремния через пленение света в лазерно-генерированной поверхностной текстуре и ее сверхлегирование с созданием различных комплексов серы, поглощающих в разных спектральных диапазонах. Кратко итоги этих исследований можно изложить следующим образом:

1. С помощью лазерного излучения ИК-диапазона (длина волны – 1 мкм) с различной длительностью импульса (120 наносекунд, 10 пикосекунд и 0.3 пикосекунды) варьированием его поверхностной плотности энергии выше соответствующего порога абляции кремния (19-48 Дж/см² для наносекундных и 1 Дж/см² для фемто/пикосекундных импульсов) и многоимпульсной экспозиции (до 200 импульсов в точку) в среде жидкого сероуглерода сформированы микроструктурные (массивы кратеров) наноструктурные (массивы И периодических поверхностных 100 структур с периодом около HM) поверхностные слои кремния нового типа, сверхлегированные атомами и комплексами атомов донорной примеси серы (содержание серы – до нескольких атомных процентов в зависимости от экспозиции);

2. С помощью спектроскопии комбинационного рассеяния, методов электронной микроскопии и дифракции, энергодисперсионного рентгеновского микроанализа и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии систематически и всесторонне охарактеризованы полученные при облучении нанофемто/пикосекундными лазерными импульсами, соответственно, микро- и наномасштабные топографии лазерно-структурированного поверхностного слоя и его кристаллическое состояние по субмикронной глубине и топографии рельефа, содержание, распределение по глубине и химическое (окисленное, кластерное) состояние легирующей донорной примеси серы в поверхностном слое.

3. С использованием широкополосной ИК-спектроскопии в диапазоне 1.5-25 мкм установлены эффекты пленения света микроструктурой рельефа (зеркальное пропускание до 5%) и межзонного ИК-поглощения «зона донорных состояний серы–зона проводимости» для легирующих нейтральных или заряженных одноатомных примесных центров серы S⁰ и S⁺, или их комплексов типа S_2^0 и S_2^+ .

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ АВТОРА ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в рецензируемых научных журналах, индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus

1. Nguyen Van Luong., Danilov P. A., Ionin A. A., Khmel'nitskii P. A., Kudryashov S. I., Mel'nik N. N., Saraeva I. N., Smirnov H. A., Rudenko A. A., Zayarny D. A. One–step nanosecond laser microstructuring, sulfur hyperdoping, and annealing of silicon surfaces in liquid carbon disulfide // AIP Conference Proceedings. -2017. - V. 1874. - № 1. - P. 040026.

2. Ionin A. A., Kudryashov S. I., Levchenko A. O., **Nguyen L. V.**, Saraeva I. N., Rudenko A. A., Ageev E. I., Potorochin D. V., Veiko V. P., Borisov E. V., Pankin D. V., Kirilenko D. A., Brunkov P. N.. Correlated topographic and structural modification on Si surface during multi-shot femtosecond laser exposures: Si nanopolymorphs as potential local structural nanomarkers // Appl. Surf. Sci. - 2017. - V. 416. - P. 988-995.

3. Danilov P. A., Ionin A. A., Khmel'nitskii R. A., Kudryashov S. I., Mel'nik N. N., **Nguyen Van Luong**., Saraeva I. N., Smirnov N. A., Rudenko A. A., Zayarny D. A.. One-Step Nanosecond-Laser Microstructuring, Sulfur-Hyperdoping, and Annealing of Silicon Surfaces in Liquid Carbon disulfide // Journal of Russian Laser Research. - 2017. - V.38. - № 2. - P. 185-190.

4. Luong Van Nguyen., Kudryashov S. I., Rudenko A. A., Khmel'nitskii R. A., Ionin A. A. Separation of Mid-IR Light Trapping and Sulfur-Donor Absorption in Nanosecond-Laser Sulfur-Hyperdoped Silicon: a Way to Spatially-and Spectrally-Engineered Interband IR-Absorption // Journal of Russian Laser Research. - 2018. - V. 39. - № 2. - P. 1-8.

Публикации в материалах научных конференций

S. I. Kudryashov, P. A. Danilov, A.A. Ionin, R. A. Khmel'nitskii, N. N. Mel'nik, L. V. Nguyen, I. N. Saraeva, N. A. Smirnov, A. A. Rudenko, D. A. Zayarny.
 3-in-1: Laser-assisted band engineering in mid/far-IR silicon photonics // Сборник тезисов International Conference on Laser Precision Micro fabrication (LPM-2016), 23 - 27 May. Xian, PR China, 2016. P. 180.

2. L.V. Nguyen, S.I. Kudryashov, P.A. Danilov, A.A. Ionin, R.A. Khmel'nitskii, N.N. Mel'nik, I.N. Saraeva, N.A. Smirnov, A.A. Rudenko, D.A. Zayarny. One-step deep nanosecond-laser surface hyperdoping of silicon in liquid ambient // Сборник тезисов International Symposium "Fundamentals of Laser Assisted Micro– and Nanotechnologies" (FLAMN-16), 27 июня – 1 июля 2016г. Санкт Петербург, Россия, 2016. С. 114.

3. L.V. Nguyen, S.I. Kudryashov, D.A. Kirilenko, P.N. Brunkov, A.A. Ionin, R.A. Khmel'nitskii, N.N. Mel'nik, A.A. Rudenko, D.A. Zayarny. Large-scale fabrication of sulfur-hyperdoped Si nanosheet arrays via ultrafast laser surface nanotexturing // International Conference on Ultrafast Optical Science (UltrafastLight-2017), 3-5 октября 2017. Программа, аннотации докладовсекции «Ultrafast laser nanofabrication and nanophotonics». Москва, Россия, 2017. С. 89 -90.

4. Нгуен Л. В., Кудряшов С. И., Руденко А. А., Хмельницкий Р. А., Ионин А. А. Разделение захвата среднего ИК - излучения и поглощения донорных примесей серы В наносекундном лазерном микростектурированном сверхлегированном кремнии: способ для пространственно спектрально межзоного ИК-поглощения // Сборник тезисов (Часть 1) VII Международная молодежная научная школа-конференция "Современные проблемы физики и технологий", 16 – 21 апреля 2018. Г. Москва, НИЯУ МИФИ, 2018. С. 169–170.

Другие публикации

Sergey I. Kudryashov, **Luong V. Nguyen**, Demid A. Kirilenko, Pavel N. Brunkov, Andrey A. Rudenko, Nikolay I. Busleev, Alexander L. Shakhmin, Alexander V. Semencha, Roman A. Khmelnitsky, Nikolay N. Melnik, Irina N. Saraeva, Alena A. Nastulyavichus, Andrey A. Ionin, Eteri R. Tolordava, Yulia M. Romanova. Large-scale

Laser Fabrication of Anti-Fouling Si Surface Nanosheet Arrays via Nanoplasmonic Ablative Self-organization in Liquid CS₂ Tracked by Sulfur Dopant // ACS Applied Nano Materials. - 2018. - V. 1. - № 6. - P. 2461–2468.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ, ЦИТИРОВАННОЙ В АВТОРЕФЕРАТЕ

1. Crouch C. H., Carey J. E., Shen M., et al. Infrared absorption by sulfur-doped silicon formed by femtosecond laser irradiation // Applied Physics A. - 2004. - V. 79. - № 7. - P. 1635-1641.

2. Tull B. R., Winkler M. T., Mazur E. The role of diffusion in broadband infrared absorption in chalcogen-doped silicon //Applied Physics A. - 2009. - V. 96. - № 2. - P. 327-334.

3. Sher M. J., Lin Y. T., Winkler M. T., et al. Mid-infrared absorptance of silicon hyperdoped with chalcogen via fs-laser irradiation // J. Appl. Phys. - 2013. - V. 113. - N_{2} 6. - P. 063520.

4. Bob B. P., Kohno A., Charnvanichborikarn S., et al. Fabrication and subband gap optical properties of silicon supersaturated with chalcogens by ion implantation and pulsed laser melting // J. Appl. Phys. - 2010. - V. 107. - № 12. - P. 123506.

5. Carlson R. O., Hall R. N., Pell E. M. Sulfur in silicon // J. Phys. Chem. Solids. – 1959. – V. 8. - P. 81-83.

6. Winkler M. T., Recht D., Sher M. J., et al. Insulator-to-metal transition in sulfurdoped silicon // Phys. Rev. Lett. - 2011. -V. 106. - № 17. - P. 178701.

7. Huang Z., Carey J. E., Liu M., et al. Microstructured silicon photodetector // Appl. Phys. Lett. - 2006. - V. 89. - № 3. - P. 033506.

8. Myers R. A., Farrell R., Karger A. M., et al. Enhancing near-infrared avalanche photodiode performance by femtosecond laser microstructuring // Appl. Opt. - 2006. - V. 45. - № 35. - P. 8825-8831.

9. Janzén E., Stedman R., Grossmann G., Grimmeiss H. G. High-resolution studies of sulfur-and selenium related donor centers in silicon // Phys. Rev. B. - 1984. - V. 29. - № 4. - P. 1907.

10. Faulkner R. A. Higher donor excited states for prolate-spheroid conduction bands: a reevaluation of silicon and germanium // Phys. Rev. Lett. - 1969. - V. 184. - № 3. - P. 713.

11. Ионин А. А., Кудряшов С. И., Макаров С. В., и другие. Структурные и электрические свойства сверхлегированного поверхностного слоя кремния с глубокими донорными состояниями серы // Письма в ЖЭТФ. - 2014. -Т. 100. - № 1. - Р. 59-63.

12. Nayak B. K., Vikram V. I., Mool C. G. Efficient light trapping in silicon solar cells by ultrafast-laser-induced self-assembled micro/nano structures // Progress in Photovoltaics: Research and Applications. - 2011. - V. 19. - № 6. - P. 631-639.

13. Trupke T., Green M. A., Würfel P. Improving solar cell efficiencies by upconversion of sub-band-gap light // J. Appl. Phys. - 2002. - V. 92. - № 7. - Р. 4117-4122. 14. Вавилов В. С., Челядинский А. Р. Ионная имплантация примесей в монокристаллы кремния: эффективность метода и радиационные нарушения // Успехи физических наук. - 1995. - V. 165. - № 3. - Р. 347-358.

15. Kim T.G., Warrender J. M., Aziz M. J. Strong sub-band-gap infrared absorption in silicon supersaturated with sulfur // Appl. Phys. Lett. - 2006. - V.88. - P. 241902.

16. Tabbal M., Kim T., Warrender J. M., et al. Formation of single crystal sulfur supersaturated silicon based junctions by pulsed laser melting // J. Vac. Sci. Technol. B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena.
2007. - V. 25. - № 6. - P. 1847-1852.

17. Winkler M. T., Sher M. J., Lin Y. T., et al. Studying femtosecond-laser hyperdoping by controlling surface morphology // J. Appl. Phys. - 2012. - V. 111. - № 9. - P. 093511.
18. Newman B. K., Sher M. J., Mazur E., Buonassisi T. Reactivation of sub-bandgap absorption in chalcogen-hyperdoped silicon // Appl. Phys. Lett. - 2011. - V. 98. - № 25.
- P. 251905.

19. Smith M. J., Lin Y. T., Sher M. J., et al. Pressure-induced phase transformations during femtosecond-laser doping of silicon // J. Appl. Phys. - 2011. - V. 110. - № 5. - P. 053524.