

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**

01.04.05 - Оптика

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель
кандидат физико-математических наук, доцент
Кудряшов Сергей Иванович

Москва – 2018 г.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	14
1.1. Общая информация.....	14
1.2. Лазерное текстурирование поверхности кремния для увеличения поглощательной способности	18
1.2.1. Лазерное текстурирование в воздушной среде.....	21
1.2.2. Лазерное текстурирование в газовой среде.....	22
1.2.3. Лазерное текстурирование в жидкой среде.....	36
1.3. Лазерное сверхлегирование	42
1.3.1. Промежуточная зона в кремнии	42
1.3.2. Увеличение поглощения излучения видимого и ближнего ИК диапазона посредством лазерного текстурирования и сверхлегирования	46
1.4. Сверхлегирование посредством ионной имплантации с последующим импульсным лазерным отжигом.....	55
ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ УСТАНОВКИ, СХЕМЫ И МАТЕРИАЛЫ.....	64
2.1 Лазеры	64
2.1.1. Фемто/пикосекундная лазерная система	64
2.1.2. Наносекундная лазерная система	68
2.2. Экспериментальная лазерная установка.....	69
2.2.1. Фемто- и пикосекундная обработка	69
2.3. Методы исследования.....	72
ГЛАВА 3. ТЕКСТУРИРОВАНИЕ И СВЕРХЛЕГИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ КРЕМНИЯ ПРИМЕСЬЮ СЕРЫ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ФЕМТО- И ПИКОСЕКУНДНЫХ ЛАЗЕРНЫХ ИМПУЛЬСОВ.....	74
3.1. Текстура поверхности.....	74
3.2. Кристаллическая структура поверхности.....	78
3.3. Сверхлегирование поверхности	83
3.4. Оптические свойства	89

3.5. Механизм образования массивов кремниевых нанолитов	91
4.1. Текстура поверхности.....	94
4.2. Кристаллическая структура поверхности.....	96
4.3. Сверхлегирование	98
4.4. Оптические свойства.....	100
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	107
ТЕРМИНОЛОГИЯ И ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ СОКРАЩЕНИЯ	109
БЛАГОДАРНОСТЬ.....	111
СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	113

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования и степень ее разработанности

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 - $10^{20} \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$) [1-3], многократно превышающем предел равновесной растворимости ($\approx 3 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$ [5]) – например, атомами халькогенидов S, Se и Te в газовой химически-активной фазе или из поверхностной пленки легирующей примеси. Поверхность модифицированного материала демонстрирует ряд интересных свойств – переход «металл-диэлектрик» в диапазоне концентраций серы 10^{20} - 10^{21} 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 кремниевых оптоэлектронных устройств при условии сохранения кристаллического характера материала [7,8]. 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 $3 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$, 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 порядка нескольких десятков мэВ вблизи самого дна зоны проводимости кремния [10].

Между тем, недавно в ФИАН была разработана оригинальная технология одновременного лазерного сверхлегирования и отжига поверхности кремния в жидком сероуглероде [11], что позволило не только достичь рекордных содержаний серы (до 8 ат. %) в субмикронном поверхностном слое и при этом сохранить его кристаллический характер, но и получить хорошо структурированные зоны примесных состояний в спектральном диапазоне от 1.5 до 25 мкм с предельным коэффициентом ИК-поглощения (на уровне до 10^4 см^{-1} в области ближнего и среднего ИК-диапазона), очень перспективные для разработки приборов ночного видения и ИК-визуализации, фото- и термоэлектрической солнечной электрогенерации в условиях низкой освещенности крайнего Севера и арктической зоны. Однако, фундаментальные принципы лазерного формирования 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 систематически и детально не выяснены. Соответственно, данная диссертационная работа была посвящена экспериментальному исследованию возможностей лазерного нано/микроструктурирования и сверхлегирования примесями серы поверхности кремния в среде жидкого сероуглерода под действием импульсов нано-, пико- и фемтосекундной длительности.

Цели и задачи работы

Цели работы состоят в экспериментальном поиске новых режимов нано-, пико- и фемтосекундного лазерного нано/микроструктурирования 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 ИК-поглощения «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 лазерно-структурированного 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 ИК-поглощения для перспективных применений в областях высокочувствительной

ИК-визуализации, приборов ночного и тепловидения, тонкопленочных фотоэлектрических и термоэлектрических солнечных элементов для электрогенерации в условиях низкой освещенности крайнего Севера и арктической зоны, с хорошими возможностями патентования и создания «ноу-хау» 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.

Публикация результатов работы

Результаты диссертации опубликованы в 5 научных статьях в рецензируемых научных журналах, из них 4 индексируются в базах данных Web of Science и Scopus и в 4 материалах научных конференций.

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:

1. 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 2016 г. 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 докладов секции « 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 микроструктурированном сверхлегированном кремнии: способ для пространственно спектрально межзонового 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

1. Sergey I. Kudryashov, **Luong V. Nguyen**, Demid A. Kirilenko, Pavel N. Brunkov, Andrey A. Rudenko, Nikolay I. Busleev, Alexander L. Shakhmin, Alexander

V. Semench, Roman A. Khmelnsky, 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.

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 работы

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

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 апробации работы и личном вкладе автора.

Глава 1 является обзором литературы. В ней представлены два подхода для придания кремнию высокого ИК-поглощения: лазерное текстурирование и сверхлегирование или ионная имплантация донорными примесями халькогенидов на поверхностном слое кремния. Показаны достоинства и недостатки этих подходов.

В главе 2 приведены схемы экспериментальных установок и их описание, показаны методики проведения экспериментов и измерений, указано использовавшееся в экспериментах оборудование и материалы, а также приведены основные программы для обработки экспериментальных данных.

В главе 3 описано формирование наноструктурных 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. Рельеф с кристаллическим основанием и аморфными, сверхлегированными штрихами содержит атомы и комплексы серы в количестве до нескольких атомных процентов. Показано, что наноструктурированные образцы кремния демонстрируют низкое широкополосное пропускание в ближнем-среднем ИК-диапазоне, в том числе – ввиду ИК-переходов «зона донорных состояний-зона проводимости» для донорных состояний атомов и комплексов серы.

В главе 4 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 поглощения донорной примеси.

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

ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1. Общая информация

Кремний представляет собой один из самых распространенных полупроводников в мире, так как по массе он составляет 28% всей литосферы земли [12]. Также он является самым хорошо изученным полупроводником, что связано с несколькими десятилетиями его использования для активного технологического развития, стимулом для которого послужила отрасль интегральных схем. Кроме того, кремний имеет множество выдающихся свойств, которые отлично подходят для изготовления электронных устройств, например, высокая мобильность носителей, долгое время жизни неосновных носителей, естественное замедление поверхностного окисления, возможности легирования *n*- и *p*-типа [13]. В связи с наличием таких преимуществ, кремний остается основным элементом отрасли интегральных схем, и, в настоящий момент, рыночная доля кристаллического кремния в отрасли оптоэлектроники составляет 85% [14].

При разработке оптоэлектронных устройств, таких как фотодетекторы или светодиоды, кремний имеет существенный недостаток, связанный с его запрещенной зоной с непрямыми переходами (1.12 эВ) [15], что проиллюстрировано на Рис. 1.1. Возбуждение электрона в *запрещенной* зоне кремния, которая представляет собой минимальное количество энергии, требуемой для возбуждения электрона от валентной зоны до зоны проводимости, требует изменения импульса электрона. Электрон должен набрать или потерять импульс посредством взаимодействия с фононом во время процесса поглощения фотона. Введение третьей частицы в процесс взаимодействия (фонон) определяет тот факт, что такие не прямые переходы становятся менее вероятны, чем прямые переходы. При прямом переходе, никакие взаимодействия с фононами не

требуются, и, соответственно, переход более вероятен; тем не менее, запрещенная зона кремния с прямыми переходами существенно шире (3.43 эВ).

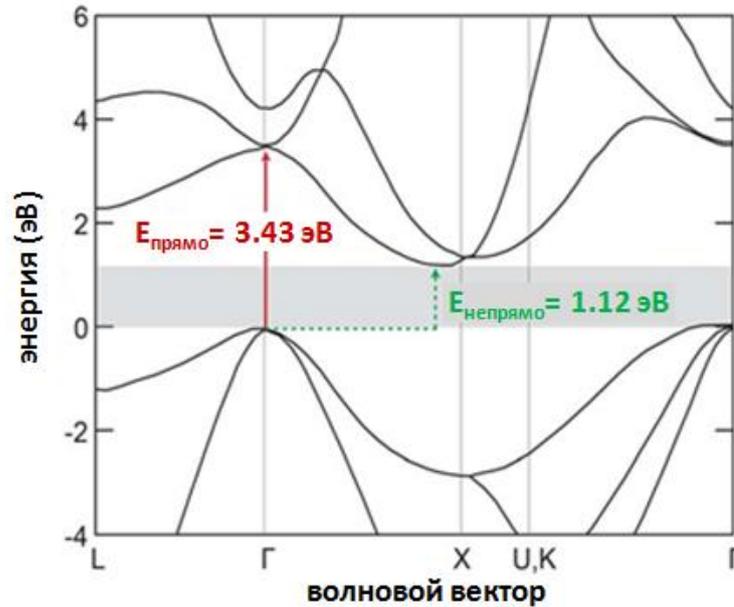


Рис. 1.1. Зонная диаграмма кремния, изображающая минимальную запрещенную зону с непрямыми (1.12 эВ, зеленый цвет) и прямыми (3.43 эВ, красный цвет) [16].

Практическое следствие запрещенной зоны с непрямыми переходами заключается в том, что кремний имеет слабое поглощения света в ближней ИК-области. Линейное поглощение света у полупроводников может быть выражено с использованием закона Бэра-Ламберта:

$$I = I_0 e^{-\alpha(\lambda)t}, \quad (1.1)$$

где $\alpha(\lambda)$ - коэффициент поглощения, зависящий от длины волны, t - расстояние в материале, а I_0 - интенсивность падающего света. Коэффициент поглощения $\alpha(\lambda)$ и соответствующая глубина поглощения $1/\alpha(\lambda)$ изображены на Рис.1.2. У кремния глубина поглощения в области выше запрещенной зоны с непрямыми переходами ориентировочно соответствует величине $10^{-4} - 10^{-3} \text{ м}$ (100 мкм - 1 мм). Это диаметрально отличается от указанного выше прямого перехода через запрещенную зону, когда глубина поглощения составляет несколько микрон или меньше, что характерно для полупроводников с прямыми

переходами. При энергии фотонов менее ширины запрещенной зоны кремния с непрямыми переходами (1.12 эВ, что соответствует длинам волн больше 1100 нм), коэффициент поглощения критически снижается, а кремний становится практически прозрачным.

Оптические недостатки кремния, имеющие место в связи с его запрещенной зоной с непрямыми переходами, являются двойными: **Во-первых**, для поглощения света в области между 1.12 эВ и 3.43 эВ требуется значительная толщина материала. Сравнение зонной структуры кремния с распределением освещенности солнечного излучения, которая представлено на Рис. 1.2, демонстрирует, что в поглощении кремния в видимом диапазоне электромагнитного спектра доминирует непрямой переход. В связи с низким поглощением, сейчас промышленные пластины из кристаллического кремния в фотоэлектрических устройствах, как правило, имеют толщину 180 мкм [13], а их стоимость составляет около 40% от всего модуля [17]. В отличие от этого, фотоэлектрические элементы, произведенные из полупроводников с прямыми переходами, имеют толщину только несколько микрон [18]. Увеличение возможности кремния поглощать свет в данном режиме позволит сократить необходимую толщину пластины, что приведет к использованию меньшего количества материала, а также сокращению общей стоимости производства электричества фотоэлектрическими устройствами на базе кремния. **Второе** ограничение при использовании кремния в оптоэлектронных устройствах заключается в том, что он прозрачен для света с энергией ниже запрещенной зоны с непрямыми переходами около 1.12 эВ. Таким образом, кремниевые фотодетекторы не могут работать в инфракрасном спектре. Относительно фотоэлектрического применения, кремний прозрачен относительно 24% энергии, излучаемой солнцем. Усовершенствование фотоэлектрического поведения кремния в инфракрасном спектре может позволить использование кремниевых инфракрасных фотодетекторов, а также увеличить эффективность фотоэлектрических устройств на базе кремния.

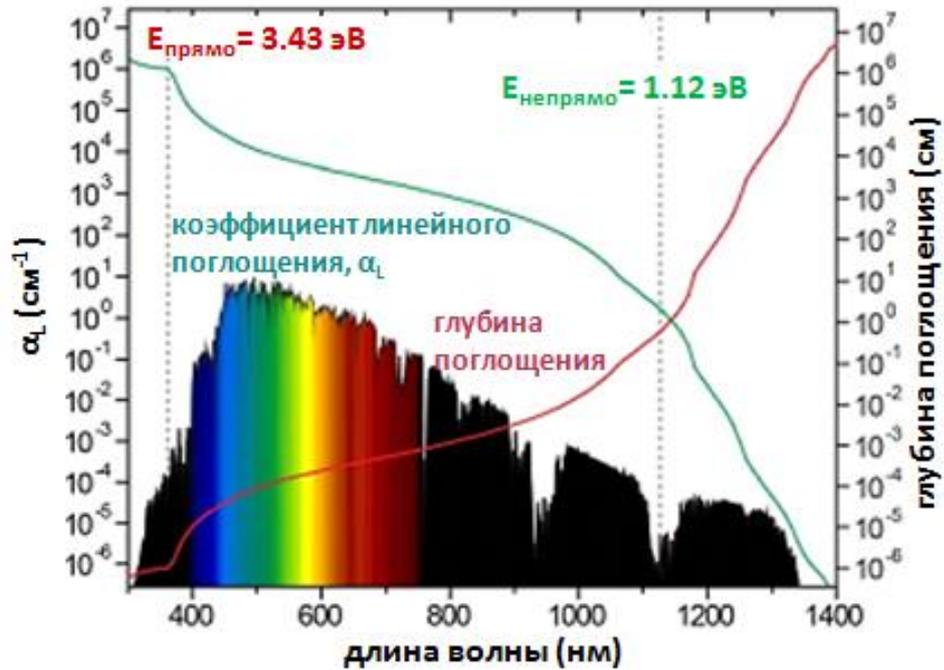


Рис. 1.2. Спектры коэффициента линейного поглощения (α_L) и глубины поглощения ($1/\alpha_L$) кремния. Указаны длины волн, соответствующие непрямому и прямому переходам. Спектральное распределение земной энергетической освещенности солнечного излучения, которое составляет более 1400 нм, указано на фоне. Оптические характеристики кремния соответствуют [19], а спектр освещенности солнечного излучения совпадает со стандартом наземных эталонных спектров с учетом наклона земли ASTM для оценки функционирования фотоэлектрических устройств [20].

В данной работе мы исследуем использование нано-, пико- и фемтосекундного лазерного излучения для усовершенствования способности кремния взаимодействовать со светом в видимой и инфракрасной области электромагнитного спектра. *Лазерное текстурирование поверхности* снижает уровень отражения и увеличивает длину оптического пути света в образце [21,22,23], что ведет к усиленному поглощению излучения. *Лазерное сверхлегирование* может изменить зонную структуру кремния посредством введения высоких концентрации глубоких примесей в полупроводнике, повышая коэффициент поглощения в видимой и инфракрасной зоне [1,2,22,23].

1.2. Лазерное текстурирование поверхности кремния для увеличения поглотительной способности

Кремний представляет собой полупроводник, который используется для большого количества применений в микроэлектронных и оптоэлектронных устройствах, таких как солнечные элементы и фотодетекторы [26,27]. В связи с такими применениями, имеется заинтересованность в том, чтобы повысить эффективность данных устройств, минимизируя отражение от их поверхности для падающего света. В частности, в солнечных элементах, исследователями были разработаны различные техники для повышения эффективности устройства. Создание поверхностных нано/микроструктур (текстурирование) [1,22,23,28-33], использование антиотражающих покрытий [34], рассеивателей [35,36] и поглощающих наночастиц [37] – все это примеры тех методик, которые помогают увеличить эффективность солнечных элементов.

При использовании методики формирования нано/микроструктур (текстурирование), грубообработанная поверхность, как правило, формируется таким образом, чтобы на солнечном элементе мог эффективно поглощаться падающий свет. Текстурирование поверхности представляет собой стандартный технологический процесс при производстве солнечных элементов, нацеленный на сокращение потерь светового отражения [38,39]. Считается, что текстурирование кремния может минимизировать световое отражение посредством следующих воздействий [38–41]: в структурированном кремнии, когда поток падающих фотонов попадает на планарную переднюю поверхность, он разделяется на поглощенный и отраженный поток. Шероховатость текстурированной поверхности увеличивает переднюю поверхность, таким образом, предоставляя возможность для сокращения количества фотонов в отраженном потоке (рис. 1.3). С другой стороны, часть потока отраженных фотонов может быть поглощена посредством процесса многократного отражения. Фактически, в то время, как плоская поверхность обеспечивает отражение только один раз, в связи с уклоном текстурированной поверхности, первые отраженные лучи света имеют

возможность несколько раз отразиться от наклоненной шероховатой поверхности. Соответственно, падающий свет может поглощаться более эффективно. Если толщина кремниевого элемента сравнима с диффузионными длинами падающего света, тогда лучи преломленного света также могут отражаться внутри кремния под углом и поглощаться более эффективно, чем, если бы процесс имел место в случае плоской поверхности. Кроме того, отраженный поток фотонов от задней поверхности устройства может возвращаться обратно на переднюю поверхность и проходить наклоненную кремниевую поверхность. Такое условие приводит к повышению вероятности отражения света от внутренней поверхности (на границе) и его дальнейшего поглощения.

Текстурирование поверхности для увеличения поглощения света может быть получено посредством различных методик, таких как создание беспорядочно расположенных пирамид в кремниевых солнечных элементах. В данных целях используется несколько методик [30–38], и исторически сложилось, что основной среди них является щелочное химическое травление [45–50]. Однако данная техника эффективно работает исключительно для монокристаллических кремниевых пластин, которые имеют единообразную кристаллографическую ориентацию на верхней поверхности. У пластин из мульткристаллического кремния кристаллографическая ориентация имеет беспорядочный характер. Соответственно, такая техника становится неэффективной, так как только небольшая часть кристалликов на верхней поверхности имеет ту же самую ориентацию. Кроме того, щелочное травление может привести к появлению нежелательных сколов и пазов между кристаллами, что не позволяет добиться эффективной морфологии текстурированной поверхности [38, 40, 45]. Именно по этой причине использование сверхбыстрого лазерного текстурирования кремния стало важной сферой для изучения.

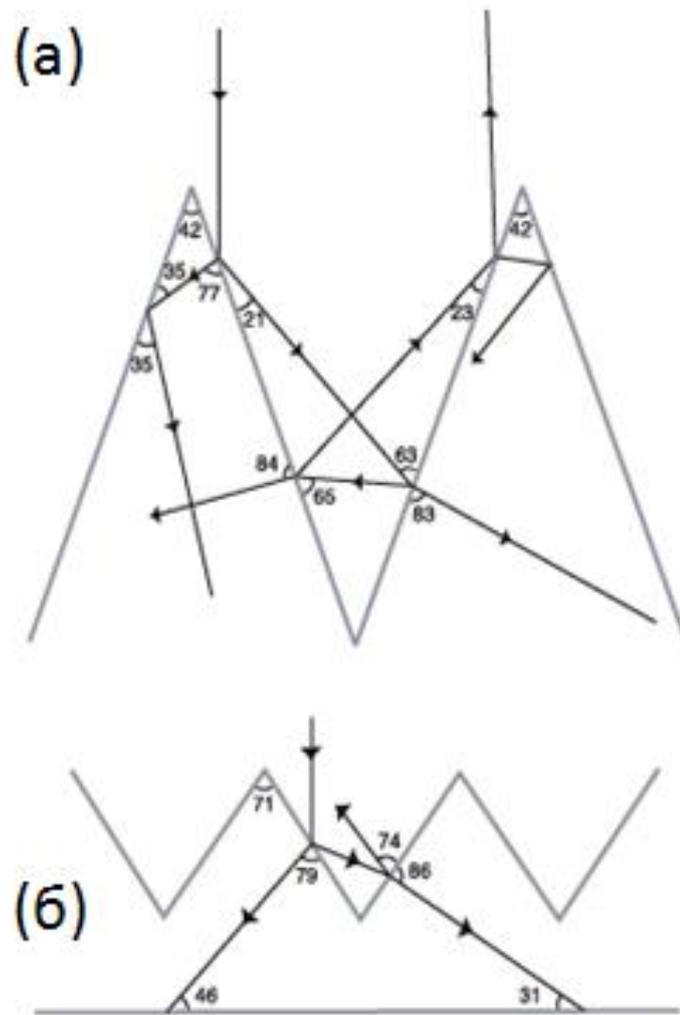


Рис. 1.3. Иллюстрация оптического пути попадания света на микроструктурированную кремниевую поверхность: (а) поверхности, текстурированные с помощью лазера (конусы), (б) структурированная кремниевая поверхность с пирамидами с использованием анизотропного химического травления.

Импульсные лазеры представляют собой уникальный источник энергии, который может текстурировать кремниевые поверхности посредством процесса абляции. С помощью данной техники можно структурировать поверхность кремниевой пластины, несмотря на ее кристаллографическую ориентацию. Как правило, при средней плотности лазерного излучения, на кремниевой поверхности формируется морфология нано- или микроструктуры. Формирование микро- или наноструктур и их механизм роста изучался на протяжении

нескольких последних десятилетий. Было продемонстрировано, что параметры лазера (например, длина волны, продолжительность импульсов, плотность и уровень повторяемости), окружающая среда и целевые характеристики могут повлиять на морфологию и химические свойства структур.

1.2.1. Лазерное текстурирование в воздушной среде

Авторы [51] использовали методику лазерного текстурирования для повышения поглощения света пластин из мультикристаллического кремния (mc-Si). Материал, использованный в работе, представлял собой mc-Si p-типа (с примесью бора), толщиной 330 мкм и удельным сопротивлением 1 Ом-см. В рамках данной работы использовался Nd:АИГ лазер с длиной волны 1064 нм и частотой повторения импульсов 15 кГц, максимальной выходной мощностью 50 Вт и диаметром светового пятна около 10 мкм. После проведения процесса лазерного текстурирования, образцы протравливались в 20% растворе КОН при температуре 80°C для удаления повреждений, вызванных обработкой лазером. При исследовании оптических параметров полученных текстур, наблюдалось значительное сокращение отражательной способности рабочей поверхности с 34 до 12%.

В работе [52] исследовалось множество равномерно расположенных параллельных наноструктурированных микроканалов на кремнии, которое обеспечивает существенное снижение отражающей способности обработанного кремния. В данном исследовании используется титан-сапфировый лазер, который излучает импульсы с центральной длиной волны 800 нм, длительностью 65 фс и энергией, равной 1.5 мДж при максимальной частоте импульсов 1 кГц. Во-первых, образец сканировался с применением сфокусированного лазерного луча с гауссовским распределением интенсивности излучения по поперечному сечению для нанесения микроканавки в вертикальном направлении. Далее, образец переводился в горизонтальное положение, и сканирование повторялось для формирования следующей микроканавки, и данный процесс повторялся для

создания множества равномерно распределенных параллельных расширенных микроканалов. В настоящем исследовании, структура поверхности производилась с использованием плотности лазерного излучения 6 Дж/см^2 , размером сфокусированного светового пятна лазера 100 мкм , частотой повторения импульсов 500 Гц и шагом между линиями сканирования 100 мкм . С любого угла зрения обработанная поверхность имела угольно-черный цвет. Во всей видимой области спектра отражающая способность затемненной поверхности составляла менее 5% . Эффект анти-отражения обработанной поверхности также распространялся на диапазон волн средней инфракрасной области. Более того, данная техника имеет потенциал сокращения отражения кремния в диапазоне миллиметровых и даже суб-миллиметровых волн.

1.2.2. Лазерное текстурирование в газовой среде

Для иллюстрации воздействия фонового газа на морфологию и оптические характеристики кремниевых структур, стимулированных лазером, в рамках данной главы рассматриваются некоторые работы в области лазерного текстурирования в различных газовых средах, таких как O_2 [53], SF_6 [54], или другие газы [55, 56].

Pedraza и коллеги [55] исследовали воздействие поляризации лазерных лучей на морфологию кремниевых наноструктур. Они проводили все эксперименты по лазерному структурированию на кремниевых пластинах с легированием бором в $99,999\%$ -гелиевой атмосфере. Облучение производилось с использованием эксимерного лазера с длиной волны 284 нм и длительностью импульса 25 нс . Некоторые образцы сначала облучались в среде SF_6 , прежде чем были подвергнуты лазерному текстурированию в He . Образцы погружали в водный раствор HF (10:1) на 5 минут для удаления естественного оксидного слоя, а затем промывали и высушивали, далее помещались в вакуумной камере под давлением $1 \times 10^{-7} \text{ торр}$. Авторы исследовали формирование периодических субмикронных структур на поверхности кремния и обнаружили взаимосвязь

между периодом структур и длиной волны облучающего лазера, а также углом падения. Более того, демонстрируется, что при облучении поляризованными лучами, линейные массивы распространяются за пределы кремниевого основания, притом, что такая центровка не наблюдалась, когда лазерное излучение не было поляризовано.

Имеется несколько различных работ, указывающих на то, что длинные лазерные импульсы (наносекундный или пикосекундный режим) могут использоваться для текстурирования поверхности посредством формирования различных структур, таких как канавки, микро-колодки или микро-конусы [57, 58]. При использовании наносекундных импульсов эксимерного лазера в [59] обратились к проблеме формирования массивов кремниевых микро-колонок с их высоким относительным удлинением (выше первоначальной кремниевой поверхности). Они продемонстрировали, что газовая среда сильно воздействует на рост данных микро-колонок (Рис. 1.4). Было продемонстрировано, что микро-колодки расширяются в воздушной и другой насыщенной кислородом среде. Riedel с коллегами исследовали воздействие длины волны лазера и частоты повторяемости импульсов на морфологию структур, формируемых на поверхности кремния [60]. Они продемонстрировали, что размер и средний период структур зависят от длины волны лазера и частоты повторения импульсов. Ming и коллеги также изучали морфологию структур на поверхности кремния (Рис. 1.5), полученных посредством пикосекундных лазерных импульсов в воздушной среде, азотной и вакуумной среде [61].

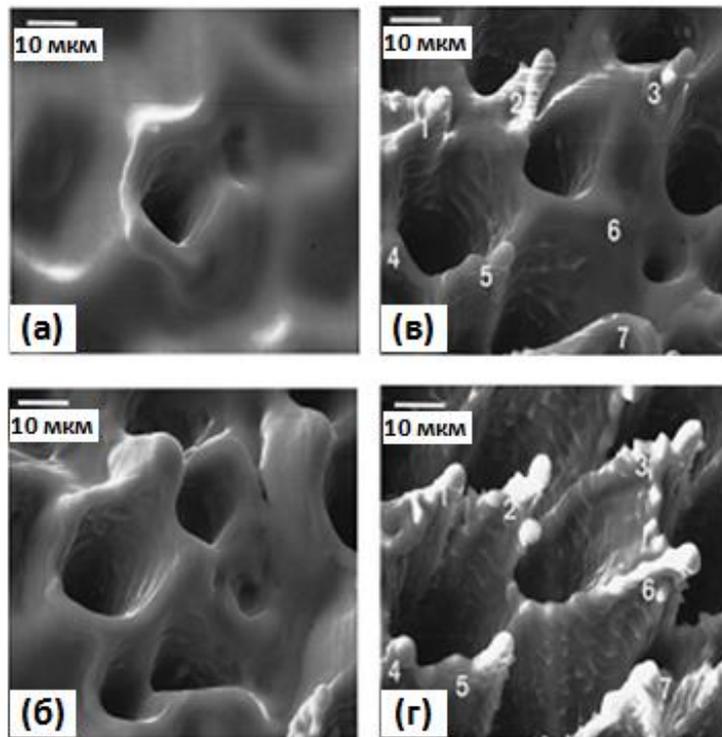


Рис. 1.4. Изображение СЭМ микро-отверстий и микро-конусов посредством лазерных импульсов 25 нм, 2,6 Дж/см² в SF₆ 1 бар: (а) 750, (б) 800, (в) 875, и (г) 975 импульсов [59].

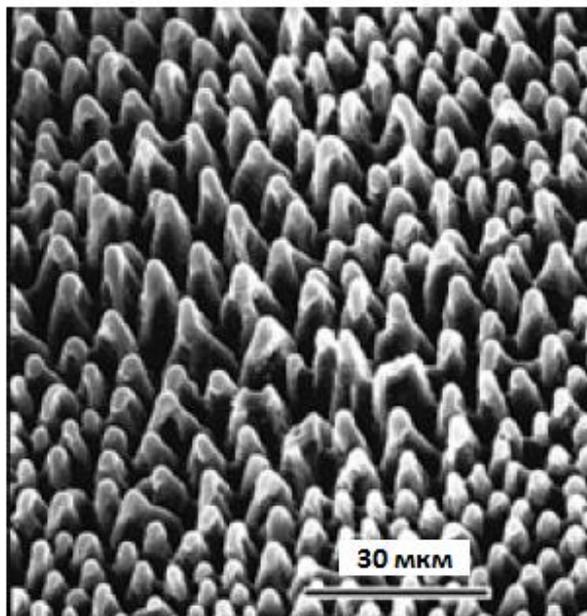


Рис. 1.5. Изображение СЭМ конических выступов, сформированных на поверхности кремния посредством 60 лазерных импульсов продолжительностью 35 пс, с плотностью 8 кДж/м² в SF₆ 500 торр [61].

Авторы [28] сравнили воздействие длительности импульсов на оптические характеристики, химический состав и степень кристаллизации микроструктур, сформированных на кремниевом основании посредством лазерного текстурирования в среде SF_6 . Они проводили свои эксперименты в вакуумной камере SF_6 с давлением 0,67 бар для фемтосекундных лазерных экспериментов и 1 бар для наносекундных лазерных экспериментов. Фемтосекундный лазер, использованный для данной работы, представлял собой титан-сапфировый лазер с длиной волны 800 нм и длительностью импульсов 100 фс. Средняя плотность излучения данного фемтосекундного лазера с гауссовским профилем составляла 8 кДж/м². Эксимерный лазер KrF с длиной волны 284 нм и длительностью импульсов 30 нс применялся при плотности излучения 30 кДж/м² и имел плоский профиль. При проведении фс- и нс-лазерных экспериментов на каждую часть образца приходилось 500 и 1500 импульсов, соответственно. Результаты, полученные по изображениям СЭМ (Рис. 1.6), демонстрируют, что высота и расстояние между микроструктурами, сформированными посредством наносекундного лазера, в 5 раз больше, чем таковые для фемтосекундного лазера. Структуры, сформированные фс-лазером, составляют около 8 мкм высотой и разделены 4 мкм; структуры, сформированные нс-лазером, составляют около 40 мкм высотой и разделены расстоянием 20 мкм. Вершины первых структур соответствуют уровню оригинальной поверхности пластины (Рис. 1.6д), в то время как таковые вторых структур выделяются за пределы оригинальной поверхности (Рис. 1.6е). И, наконец, структуры, сформированные фс-лазером, покрыты наночастицами диаметром 10-50 нм, которые скапливаются на структурах (Рис. 1.6в), в то время как поверхность структур, сформированных нс-лазером, является более гладкой, с вылетами размером 500 нм, которые формируются на поверхности (Рис. 1.6г).

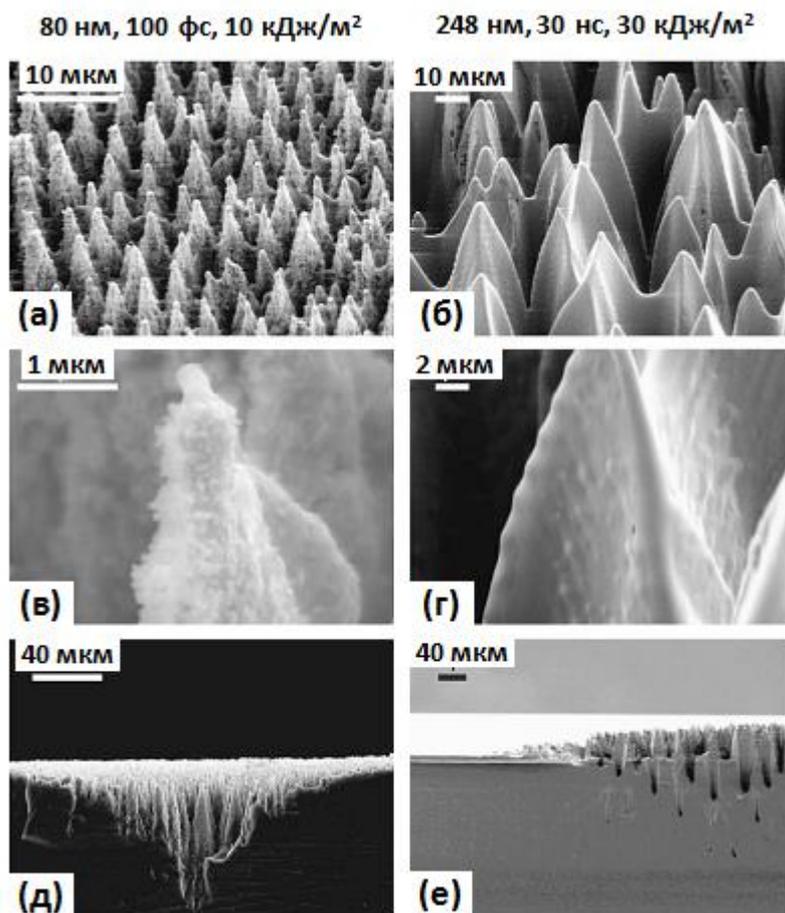


Рис. 1.6. Изображения СЭМ микроструктурированной лазером поверхности кремния в SF_6 (а, в, д) с применением фс-лазерных импульсов, и (б, г, е) нс-лазерных импульсов. На (а–г) образец рассматривается под углом 45° и под прямым углом; на (д) и (е) образец разделен пополам и рассматривается сбоку [28].

Воздействие скорости сканирования и энергии импульсов на лазерное структурирование кремния было изучено Li и соавт [54]. Они проводили свои эксперименты с использованием Nd:YAG-лазера с гауссовским профилем и длиной волны второй гармоники 532 нм, длительностью импульсов 10 нс и частотой повторения импульсов 10 Гц. Толщина пластины sc-Si n-типа (с легированием мышьяком) (100) составляла 525 мкм, а удельное сопротивление 2–4 Ом-см. Пластины очищались ацетоном, метанолом и деионизированной водой, и погружались в HF для удаления естественного оксидного слоя, а после

высушивания - газом N_2 , выдерживались в вакуумной камере SF_6 с давлением 1 атм. Результаты исследований СЭМ выявили, что понижение скорости сканирования ведет к большему уровню отложений и отвердевания абляционного материала на поверхности кремния. Более того, оптические измерения продемонстрировали увеличение уровня поглощения образцов, которые прошли сканирование при пониженной скорости. Более того, с помощью СЭМ они также исследовали воздействие лазерной энергии на морфологию поверхности кремния. Такие исследования продемонстрировали, что при увеличении лазерной энергии с 173 мДж до 425 мДж, высота микроструктур сначала увеличивается, а потом уменьшается, так как дальнейшее увеличение лазерной энергии с определенного момента понижает уровень шероховатости поверхности и, соответственно, уровень поглощающей способности. Электронная дифракция на отдельных участках (ЭДОУ) на Рис. 1.7 указывает на то, что структурированные поверхности все еще имеют кристаллическую структуру, однако, с повреждениями участков, и не было обнаружено слоя разупорядоченной поверхности, что является отличием в сравнении с поверхностью кремния, обработанной фемтосекундным лазером.

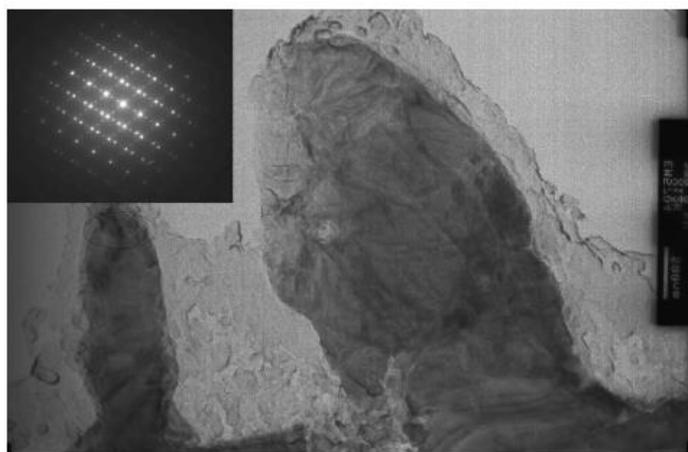


Рис. 1.7. Светлопольное микроизображение в просвечивающем микроскопе (ПЭМ): сечение микроструктуры, сформированной нс-лазером. Вставка: микродифракционная электронограмма, полученная с вершины микроструктуры, отмеченной овалом [54].

Воздействие фонового газа на морфологию и оптические параметры кремниевых структур, облученных фемтосекундным лазером, исследовались Sheehy и соавт. [50]. Они выдерживали образцы в вакуумной камере с давлением 50 мторр. Эксперименты проводились на кремнии n-типа (111) с удельным сопротивлением 800-1200 Ом-см. В качестве облучающего лазера использовался титан-сапфировый лазер с длительностью импульсов 100 фс, длиной волны 800 нм и частотой повторения импульсов 1 кГц. Лазер применялся при плотности излучения 10 кДж/м^2 и размером светового пятна на образце 150 мкм. Давление в камере, наполняемой любым из чистых газов, включая H_2S , SF_6 , SiH_4 , H_2 , или смесью Ar и SF_6 , составляло 500 торр. Скорость горизонтального сканирования составляла 250 мкм/с, а шаг лазера – 75 мкм в вертикальном направлении после полного сканирования каждого ряда. Данная скорость сканирования приводит к получению, практически, 600 пятен на каждой части целевого участка, и, на основании размера пятна и размера вертикального шага (75 мкм) становится ясно, что в вертикальном направлении имеется 50% перекрытие. Образцы, облученные в среде H_2S , прошли отжиг в камере из нержавеющей стали при вакууме 2×10^{-6} торр для изучения воздействия температуры отжига на морфологию и оптические характеристики микроструктур. Длительность отжига составляла 30 с, давление в камере всегда поддерживалось на уровне ниже 5×10^{-4} торр. Проведенные измерения коэффициента отражения и морфологии, обнаружили, что присутствие серы в качестве фоновой газовой среды имеет критическое воздействие на формирование острых микроструктур. Как указано на Рис. 1.8, микроструктуры, сформированные в присутствии серы, были выше и имели более маленькие области вершин, что приводит к более высокому аспектному отношению, в сравнении с другими микроструктурами, полученными в других газовых средах. Более того, они пришли к выводу, что высокая поглощающая способность структур в спектральном диапазоне, отвечающем запрещенной зоне, возможно, не связана исключительно с морфологией или дефектом кристаллической решетки. Это связано с тем, микроструктуры, сформированные при образовании дефектов

решетки, во всех микроструктурах были практически идентичны, так как во время проведения экспериментов плотность излучения лазера не менялась.

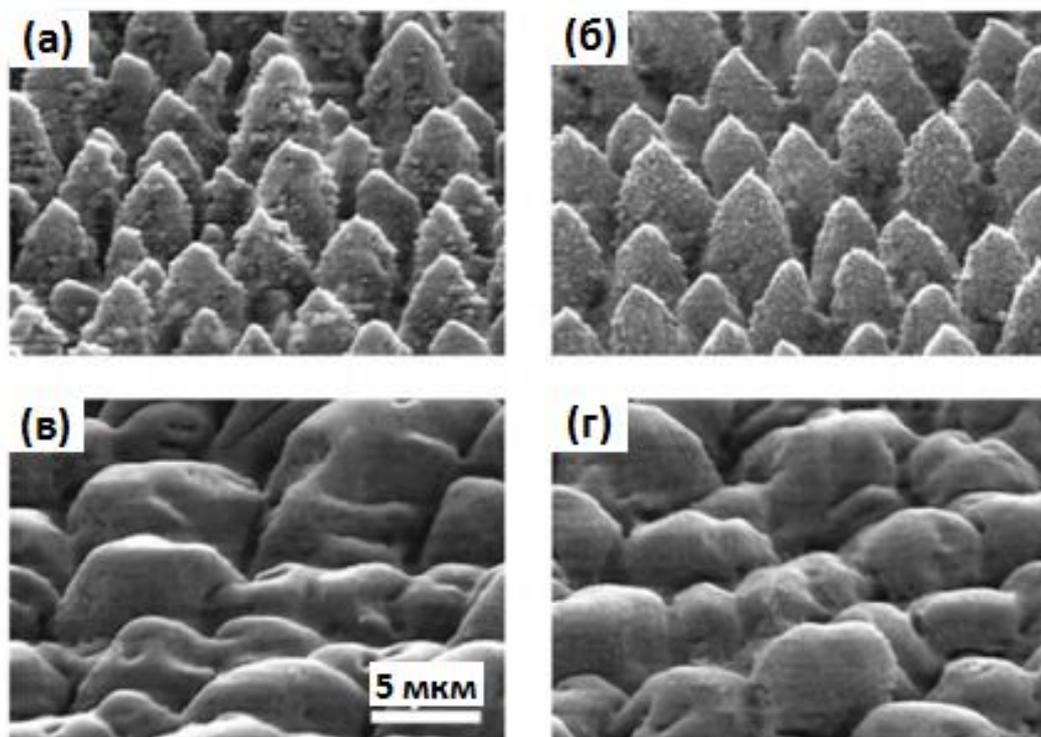


Рис. 1.8. Изображения СЭМ структурированной пластины $sc\text{-Si}$ в различных газовых средах; а) H_2S , б) SF_6 , в) SiH_4 и г) H_2 [62].

Younkin и соавт. производили конические кремниевые микроструктуры в различных фоновых газах с использованием фемтосекундных лазерных импульсов [63]. Использование SF_6 или Cl_2 ведет к получению конических структур с острыми вершинами с радиусом кривизны, равным приблизительно 500 нм. В сравнении со структурами, полученными с помощью Cl_2 , структуры, полученные с использованием SF_6 , имеют более высокий уровень шероховатости поверхности, с характерным масштабом длин 100-200 нм для ветвистых образований на конической поверхности. Структуры, полученные в воздушной среде или N_2 , гораздо более округлые, чем таковые, полученное в газах, содержащих галоген; их радиус кривизны составляет около 2–3 мкм. Кроме того, структуры, полученные в воздушной среде, демонстрируют более существенную

шероховатость поверхности в сравнении со структурами, полученными с использованием N_2 ; такая шероховатость оказывается менее ветвистой, чем образования на конусах, полученных с использованием SF_6 . Числовая плотность конических структур на поверхности также зависит от окружающего газа, при этом более высокий уровень плотности наблюдается с использованием газов, содержащих галоген. Поверхности, подготовленные с использованием SF_6 , дают максимальную числовую плотности при дальнейшем использовании Cl_2 . Поверхностная плотность количества структур, полученная с использованием N_2 или воздушной среды, как правило, равна приблизительно половине плотности поверхностей, подготовленных с применением SF_6 . Рисунок 1.9 демонстрирует, каким образом оптические характеристики структурированного кремния зависят от газа, присутствующего во время травления. Отражающая способность и коэффициент прозрачности сильнее всего изменяются для структур, сформированных в газах, содержащих галоген. Для образцов, подготовленных с использованием SF_6 - и Cl_2 , отражающая способность и коэффициент пропускания меньше таковых для структурированного кремния на протяжении всего 1.2-2.5 мкм диапазона длины волны, при этом минимальная отражающая способность и коэффициент прозрачности наблюдаются у поверхностей, подготовленных в SF_6 . Образцы, полученные в воздухе и N_2 , демонстрируют пониженный коэффициент пропускания относительно необработанного кремния, а также пониженную отражающую способность в области более коротких длин волн (1.5 мкм в воздухе и 1.77 мкм в N_2).

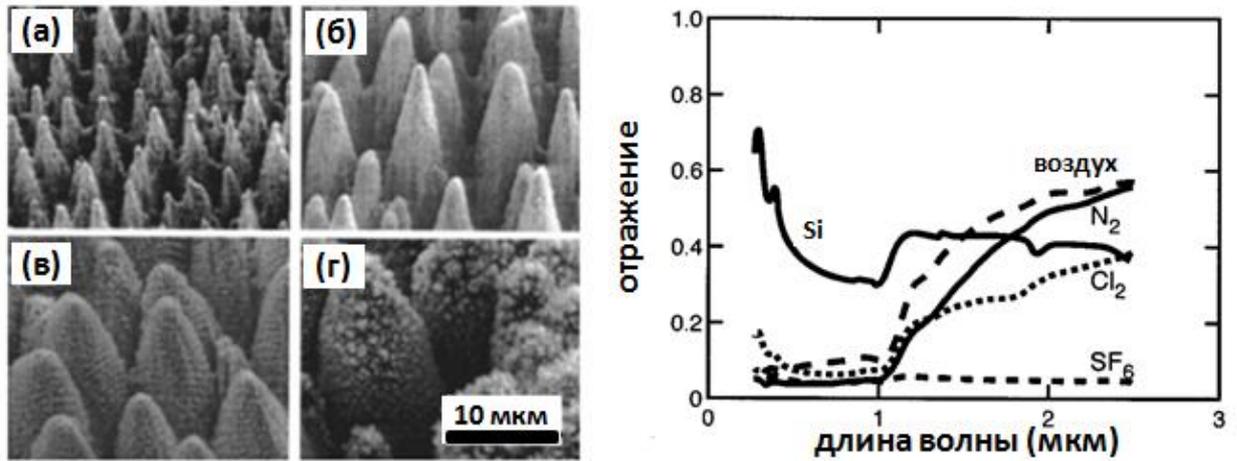


Рис. 1.9. Изображения СЭМ конических кремниевых микроструктур, сформированных в фоновом газе (а) SF₆, (б) Cl₂, (в) N₂, и (г) воздушной среде, при облучении фемтосекундными лазерными импульсами. Дополнительно – отражательная способность [63].

Iyengar и соавт [64] исследовали воздействие сверхбыстрого лазерного текстурирования Si в вакуумной камере в среде SF₆ при давлении 800 мбар. Они использовали импульсы титан-сапфирового лазера с длиной волны 800 нм, длительностью импульса 130 фс, энергией 1 мДж и частотой повторения импульсов 1 кГц. Для удаления спровоцированных лазером повреждений, они протравливали текстурированные образцы в растворе 15%-NaOH на протяжении 30 с при температуре 40° С и 5 с в (30:10:4) HNO₃, CH₃COOH и HF. За этапом травления следовал процесс очистки образцов в H₂SO₄ и H₂O₂ (3:1) при температуре 70 °С, а затем отжиг в печи O₂ на протяжении 60 мин при температуре 1050 °С для получения устройства, не имеющего дефектов. Для того, чтобы исследовать морфологию самоорганизующихся структур, были исследованы изображения СЭМ. Результаты продемонстрировали присутствие единообразно сформированных конических структур, высотой 15 мкм и с углом раствора 20° и 30°, что представляет собой идеальную свето-улавливающую ячейку. Посредством исследования воздействия фс-лазера в среде SF₆, они пришли к выводу о том, что при лазерном облучении SF₆ распадается на радикал,

который, в свою очередь, выступает в качестве дополнительного элемента при травлении кремния во время процедуры лазерного текстурирования, в рамках которого получают более острые микроструктуры, в сравнении с экспериментами по лазерному текстурированию, проводимые в неактивных газах, таких как Ar и N₂.

Нег и соавт. обнаружил, что высота выступов сокращается при росте продолжительности импульсов или сокращении плотности лазерного излучения, и нелинейно масштабируется при среднем разделении между выступами. Они провели эксперименты на кремниевых (100) пластинах n-типа (с легированием мышьяка) с удельным сопротивлением менее 5×10^{-5} Ом-м. Каждая пластина очищается с помощью трихлорэтилена, ополаскивается в ацетоне, а затем промывается в метаноле. Пластина устанавливается на платформу, которое перемещается вдоль трех осей в вакуумной камере с базовым давлением менее 10^{-4} торр. Во время экспериментов камера заполняется SF₆ под давлением 500 торр. Лазерная система, состоящая из титан-сапфирового генератора и регенеративного усилителя, производит пачку импульсов с частотой 1 кГц, длительностью 100 фс, энергией 0.5 мДж и длиной волны 800 нм. На каждое пятно на поверхности образца воздействует 500 лазерных импульсов. В результате, выступы имеют ту же самую кристаллографическую ориентацию, что и основная часть кремния, и всегда направлены вдоль направления падения лазерных импульсов. Основание выступов имеет асимметричную форму, и его ориентация определяется лазерной поляризацией. Результаты предполагают, что и лазерная абляция, и провоцируемое лазером химическое травление кремния принимают участие в формировании выступов [65].

В 2015 г. Peng и соавт. изготовили микроструктуры с различной высотой выступов на кремниевой поверхности в вакуумной камере и с применением газа SF₆ посредством использования фемтосекундных лазерных импульсов. Они использовали систему с титан-сапфировым лазером, с длиной волны 800 нм, длительностью импульсов 45 фс, частотой следования 1 кГц и пространственным

профилем лазерного пятна, приблизительно соответствующим гауссовскому распределению. Доказано, что высота выступа микроструктурированного кремния связана с параметрами эксперимента, включая энергию единичного импульса, количество импульсов, пропорциональное отношению между энергией единичного импульса и количеством импульсов при той же самой плотности излучения, а также газовую среду SF₆ [66].

Rriedel и соавт. описали измерения высоты, ширины основания и среднем разделении кремниевых конусов при двух длинах волн облучения (780 нм и 390 нм, Рис. 1.10), подтвердили важную роль оптических параметров в процессе фотохимического травления. Они продемонстрировали, что зависимость среднего разделения конусов от лазерной частоты повторений указывает на то, что долговременный процесс масштабирования, такой как пост-импульсные химические взаимодействия, имеет важное значение при формировании конусов [60].

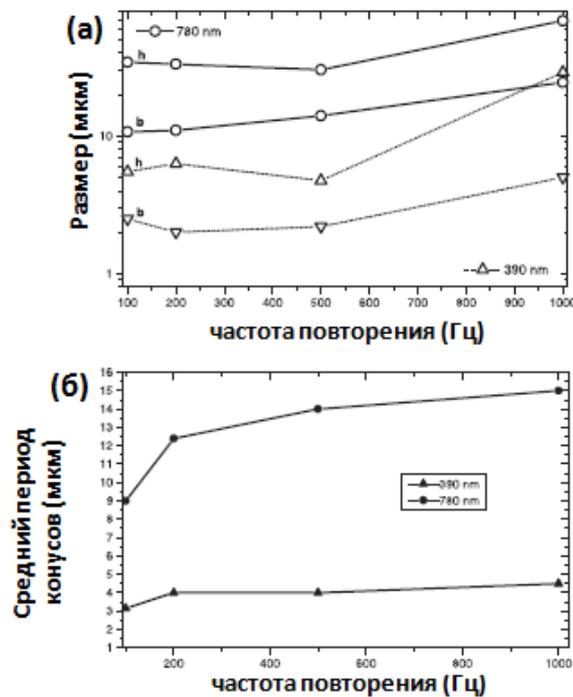


Рис. 1.10. (а) Зависимость высоты и ширины основания конусов от частоты повторения импульсов для $\lambda_1 = 780$ нм и $\lambda_2 = 390$ нм. (б) Средний период конусов в зависимости от частоты повторения импульсов для $\lambda_1 = 780$ нм и $\lambda_2 = 390$ нм [60].

Naayak и соавт. [67] доложили об эффективном свето-удержании в кремниевых солнечных элементах посредством само-образующихся микро/наноструктур при сверхбыстрой лазерной обработке. В рамках данных экспериментов, пластины из c-Si(100) с легированием бора, из c-Si без добавлений и mc-Si разделяются на небольшие квадратные кристаллы размером 2 x 2 см. Один из кристаллов на данном этапе помещается внутрь вакуумной камеры (с базовым давлением ~1 мбар). Камера заполняется газом SF₆ при давлении 400 мбар. Образцы подвергаются обработке импульсами с энергией 0,6 мДж, длиной волны 800 нм и длительностью 130 фс, частотой повторения 1 кГц. Луч лазера фокусируется под прямым углом на поверхности образца посредством линзы с фокусным расстоянием 200 мм, а плотность излучения лазера регулируется посредством использования кальцитового поляризатора Глана. Для удаления переосажденного материала и повреждений, нанесенных лазером, обработанные лазером микро/нано-структурированные пластины проходят очистку посредством процедуры химического травления (промывка NaOH, а затем изотропное травление (HNO₃:CH₃-COOH:HF: 30:10:4)). Процесс травления также несколько сглаживает конические микро/нано-структуры. Далее микро/нано-структурированные пластины проходят очистку посредством процесса ИМЕС [68] для удаления органических и механических загрязнений. Продемонстрировано (Рис. 1.11), что при определенных экспериментальных условиях уровень отражения (включая рассеяние) света на кремниевой поверхности может быть сокращено до значения менее 3% от полного солнечного спектра, а материал становится полностью черным для невооруженного глаза.

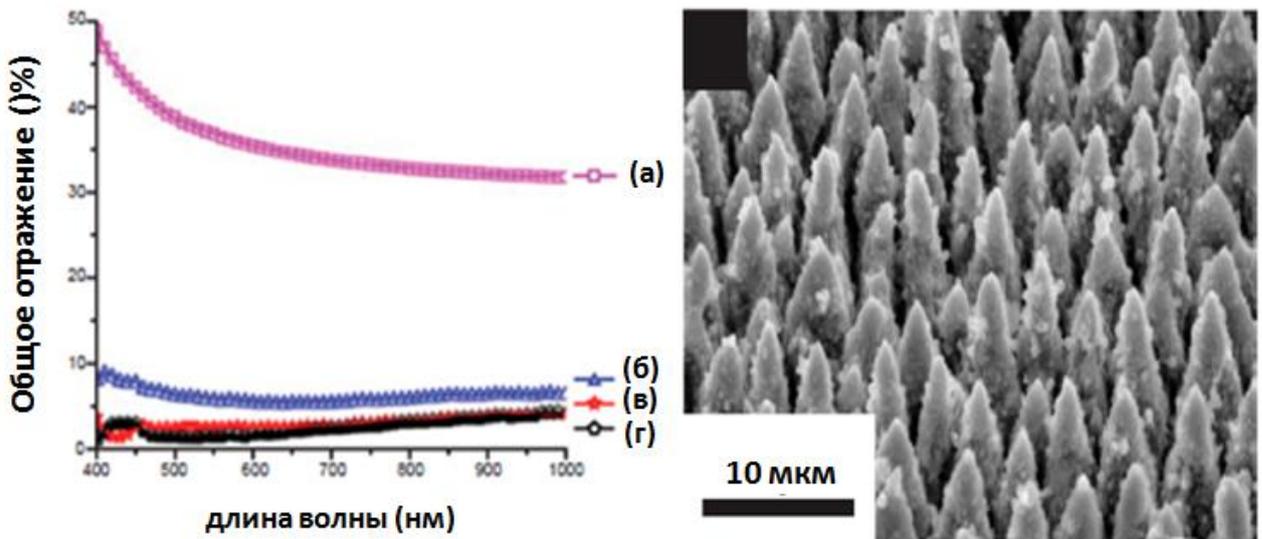


Рис. 1.11. (слева) Низкая оптическая отражающая способность, продемонстрированная текстурами поверхности, обработанными 300 импульсами лазера с плотностью излучения 9 кДж/м^2 в SF_6 . Верхняя часть: Полная отражающая способность (измерено с помощью интегрирующей сферы) (а) отполированного кремния, (б) кремния после сверхбыстрого лазерного текстурирования, (в) последующей очистки поверхности после химического травления, и (г) последующей поверхностной пассивации и удаления тонкой пленки нитрида кремния. Справа) Изображение СЭМ поверхностной текстуры после лазерного текстурирования [67].

Jimenez-Jarquín и соавт. [53] проводили свои эксперименты на кремнии p-типа (с легированием мышьяка) (100) с удельным сопротивлением $<7 \times 10^{-5} \text{ Ом-м}$. Они промывали образцы в ультразвуковой бане из ацетона, а затем опускали их в водный раствор 5% HF. В рамках данной работы текстурирование проводилось в среде O_2 с давлением 100 торр с использованием лазера на алюмоиттриевом гранате с примесью неодима, с частотой повторов импульсов 10 Гц, продолжительностью импульсов 10 нс и плотностью энергии 6 Дж/см^2 . Кремниевые пластины облучались длиной волны основного типа (1064 нм) и третьей гармоники (355 нм). Сравнение проводилось между морфологией полученных структур, а результаты продемонстрировали, что конические и

пиковые структуры формируются в случае ИК и УФ, соответственно. Однако, в обоих случаях результаты подтверждают корреляцию между более высоким числом импульсов с увеличенной глубиной канавок и высотой кратеров (Рис.1.12).

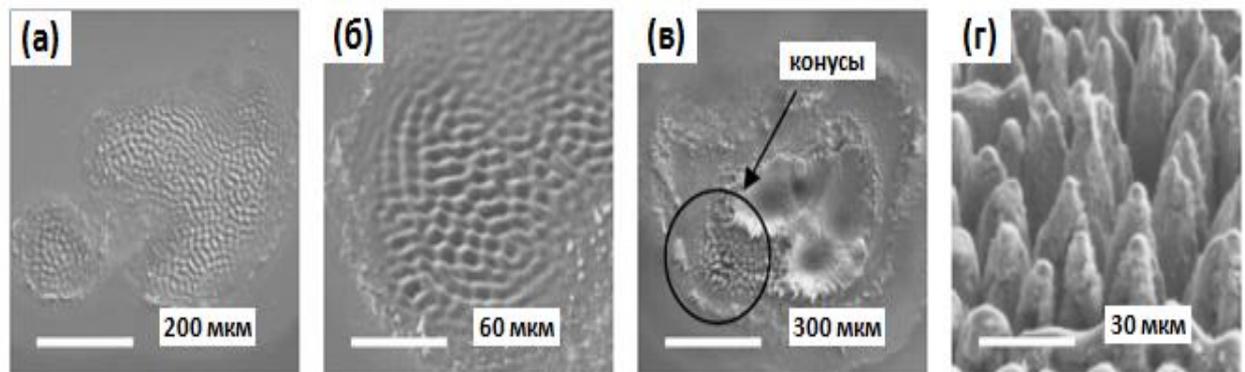


Рис. 1.12. Изображения СЭМ (нормальное падение, кроме г) образца Si(100), облученного при лазерной плотности 6 Дж/см^2 ($\lambda = 355 \text{ нм}$) при фоновом давлении среды 100 торр (кислород) после (а) обработки 60 лазерными импульсами (б – при высоком увеличении (а)) (в) обработки 2000 импульсами (г – при высоком увеличении (в)). Образец рассматривался под углом 45° .

1.2.3. Лазерное текстурирование в жидкой среде

Zhu и соавт. [69] исследовали оптимальную толщину жидкого слоя для получения максимального уровня абляции при проведении лазерного текстурирования в воде. Они использовали микрофон широкого диапазона для определения уловимой акустической волны, которая генерируется при абляции кремния с помощью KrF-лазера с длительностью импульса 23 нс и длиной волны 248 нм. Они продемонстрировали, что амплитуда первой пиковой акустической волны является самой сильной, когда уровень воды над Si составляет 1.1 мм, при этом, тот же самый уровень воды обеспечивает максимальную скорость абляции. Это связано с тем, что давление, индуцируемое плазмой, является максимальным, когда толщина слоя воды составляет 1.1 мм. Посредством определения уловимой

акустической волны, они пришли к выводу, что скорость абляции в воде выше скорости абляции в воздухе [70].

Ren и соавт. [71] использовали Nd:YAG-лазер с длиной волны третьей гармоники 355 нм и длительностью импульса 5 нс для текстурирования кремния в водной среде. Они продемонстрировали, что скорость абляции кремния в воде в два раза больше скорости абляции кремния в воздухе, что связано с передачей лазерной энергии, которая имеет место в рамках паровой полости. Более того, они обнаружили, что при самых высоких значениях лазерного излучения, лазерная скорость абляции снижается в связи с формированием плазмы на границе воды и воздуха. Данный слой плазмы действует аналогично непрозрачному слою относительно лазерного луча и препятствует его энергии.

Sobhani и соавт. [72] исследовали методику лазерного текстурирования, проводимого в дистиллированной воде: оценивались оптические и топографические характеристики sc-Si, а также наблюдалось повышение поглощательной способности, плотности и высоты структур. В рамках данной работы, пластины sc-Si (100) p-типа облучались Nd:YAG-лазером с длиной волны второй гармоники 532 нм, частотой следования импульсов 10 Гц и их длительностью около 9 нс. В качестве среды облучения использовалась деионизированная вода, которая заменялась после каждого этапа облучения. В рамках данного исследования, применялось различное количество импульсов и плотность облучения для изучения их воздействия на формирование микро/нано-структур и оптические характеристики текстурированной поверхности. Результаты продемонстрировали, что посредством увеличения количества импульсов, плотность структур на поверхности увеличивается до максимума, и она снижается и остается на том же уровне при дальнейшем увеличении числа импульсов. В рамках той же самой работы был сделан вывод о том, что при более высоком уровне охлаждения водой в сравнении с воздухом, имеется более высокий уровень структурирования при его проведении в деионизированной воде,

а не в воздухе. Более того, они продемонстрировали, что оптические параметры текстурированной пластины сильно зависят от плотности и высоты структур.

Karimzadeh и соавт. [73] исследовали воздействие наносекундного лазерного текстурирования в диметилсульфоксиде (ДМСО) и воде. Они облучали образцы *sc*-Si *n*-типа (100) с помощью лазера на алюмоиттриевом гранате с примесью неодима с длиной волны 532 нм, длительностью импульсов 15 нс и частотой 1 Гц. Диаметр лазерного луча был сокращен до 150 мкм линзой с фокусным расстоянием 500 мм, а плотность излучения находилась в диапазоне 4-11 Дж/см². Результаты продемонстрировали наличие кратера на поверхности кремния, который появился в результате образования пузырей (Рис. 1.13). Также обнаружено, что при увеличении плотности излучения область образования пузырей увеличивается. Результаты демонстрируют меньшую абляционную зону на образцах кремния, облученных в ДМСО, в сравнении с водой, что связано с различным давлением плазмы в различных жидких средах. Более того, они обнаружили, что порог абляции кремния ниже в ДМСО по сравнению с водой. Они пришли к выводу о том, что разрыв расплава является основной процедурой при наносекундной лазерной абляции в жидкостях, что связано с ударной волной, вызываемой ограниченной плазмой.

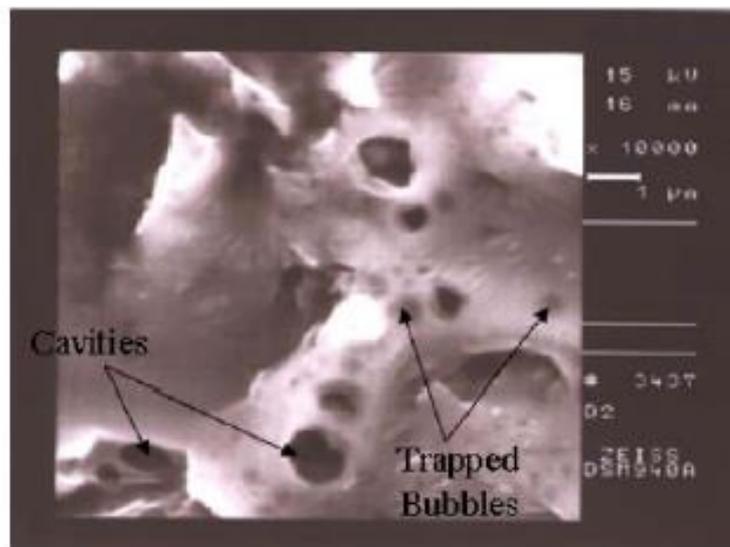


Рис. 1.13. Изображение СЭМ облученного кремния в среде ДМСО [73].

Mazur и соавт. [74] доложили относительно формирования высокоплотных периодических массивов наномасштабных пичков при облучении фемтосекундным лазером кремниевой поверхности, погруженной в воду. Образец облучался 1кГц-вой последовательностью лазерных импульсов длительностью 100 фс (длина волны – 800 нм) титан-сапфирового лазера, с энергией импульсов до 400 мкДж. Лазерные импульсы фокусируются посредством линзы с фокусным расстоянием 0.25 м и проходят через (приблизительно) 10 мм воды, прежде чем достичь поверхности кремния в нормальном падении. Фокус находится приблизительно в 10 мм за поверхностью кремния, а пространственный профиль лазерного пятна соответствует гауссовскому распределению. Размер лазерного пятна составляет около 100 мкм. Образец переводится в направлении, перпендикулярное лазерному лучу, при скорости сканирования 500 мкм/с, что приводит к среднему облучению 200 лазерными импульсами при лазерной частоте повторения 1 кГц. В результате, поверхность демонстрирует микромасштабные и наномасштабные структуры (Рис. 1.14). Микромасштабная структура состоит из выступов шириной 5-10 мкм, которые полностью покрыты наномасштабными стержнями (около 50 нм шириной) и которые располагаются перпендикулярно поверхности микрометрических выступов. Формирование наномасштабных стержней включает в себя несколько процессов: рассеяние/преломление лазерного света на высоковозбужденном кремнии, интерференция рассеянного и преломленного света, быстрое охлаждение в воде, оптическое поглощение при повышенной шероховатости и капиллярную неустойчивость.

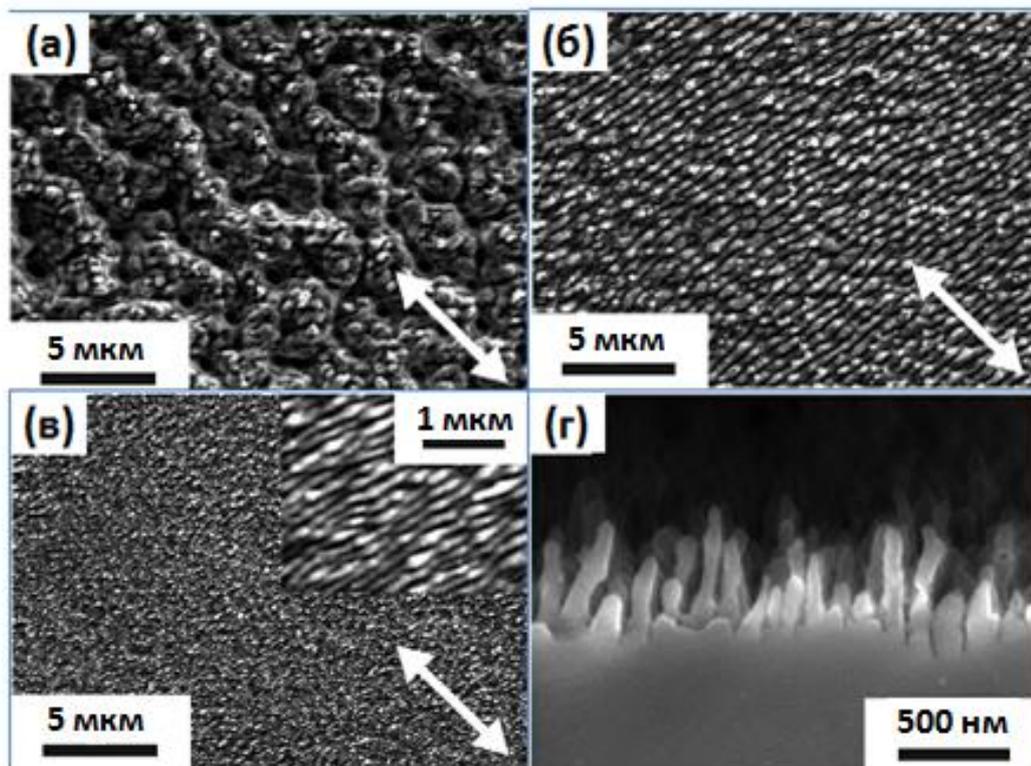


Рис. 1.14. Изображения СЭМ кремниевой поверхности после облучения в воде лазерными импульсами длительностью 100 фс при плотности (а) 25 кДж/м², (б) 5 кДж/м², (в) 3 кДж/м², (г) профиль наномасштабных стержней (вид сбоку). Вставка в (в) демонстрирует мелкий рельеф при большем увеличении. Стрелка указывает направление лазерной поляризации [74].

На рис. 1.15 изображены субмикронные кремниевые выступы, полученные посредством облучения кремниевой поверхности, погруженной в воду. Шен и соавт. [75] провели эксперименты на пластинах Si(111), очищенных ацетоном и промытых в метаноле. Пластина располагается в стеклянном контейнере, который устанавливается на платформу, перемещаемую вдоль трех осей, и, который заполняется дистиллированной водой. Кремниевая поверхность облучается посредством 1кГц-вой последовательности импульсов длительностью 100 фс с энергией 60 мкДж при длине волны 400 нм титан-сапфирового лазера с удвоенной частотой излучения. Быстродействующий затвор используется для контроля падения лазерных импульсов на кремниевую поверхность. Лазерные импульсы

фокусируются посредством линзы фокусного расстояния 0.25 м и проходят через 10 мм воды, прежде чем достичь поверхности в нормальном падении. Основной фокус находится приблизительно в 10 мм за кремниевой поверхностью, а пространственный профиль фактически соответствует гауссовскому значению, с фиксированной перетяжкой пучка размером 50 мкм на поверхности образца. Изображение СЭМ демонстрирует выступы меньше микрометра длиной и около 200 нм шириной – на один или два порядка величины меньше, чем микровыступы, формируемые посредством лазерного облучения кремния в газах или вакууме.

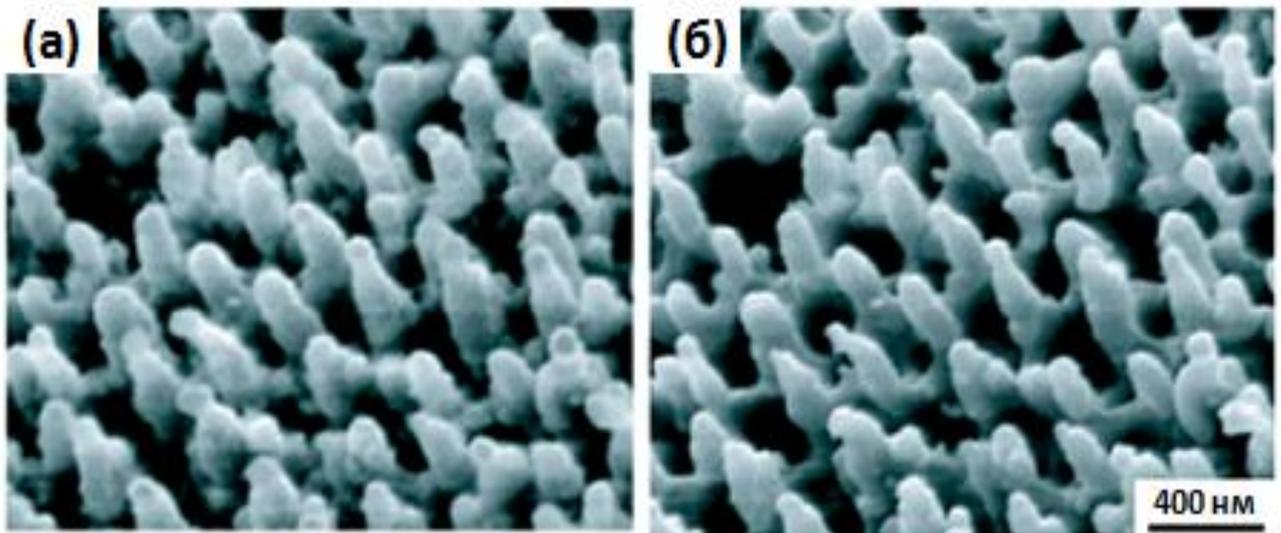


Рис. 1.15. Изображения СЭМ кремниевых выступов, сформированных посредством облучения лазерными импульсами (100 фс, 400 нм, 60 мкДж) на кремниевой поверхности в дистиллированной воде (а) до и (б) после травления HF [75].

Wang и соавт. [76] исследовали порог импульсной энергии на модификациях поверхностной морфологии посредством облучения поверхностей Si, GaAs, GaP, InP, Cu и Ti лазерными импульсами с длиной волны 800 нм, длительностью 100 фс в воздушной и водной среде. Они обнаружили, что

пороговые значения, требуемые для постоянной модификации в воде вплоть до 30% ниже таковых в воздухе. Когда лазерная импульсная энергия едва выше порогового значения, поверхность основания претерпевает постоянное изменение, формируя периодическую структуру. Период рельефа, сформированного в воде, в несколько раз короче такового в воздухе. Быстрый процесс остывания слоя поверхностного расплава в воде приводит к заморозке более мелких наноструктур на поверхности, а также более низкому порогу изменения поверхностной морфологии. Высокий показатель нелинейного преломления объясняет меньший период нанорельефа в воде.

1.3. Лазерное сверхлегирование

1.3.1. Промежуточная зона в кремнии

В последние годы, достижения в технике легирования позволили применять различные методики ввода неравновесных концентраций примесей в кремний как основной материал. Помимо традиционного выбора примесей, сверхлегированный кремний с высоким уровнем добавок может иметь интересные оптические [25,31,77-80], электронные [78,81-83], и оптоэлектронные характеристики [84-87]. Данные необычные характеристики имеют место в результате высокой концентрации примесей, что может увеличить уровень энергии примесей в зоне, которая, зачастую именуется, примесной или промежуточной зоной. Использование глубоких примесей является одним из способов, который был предложен для создания промежуточной зоны в материалах. Фактически, это был один из первых методов, используемых для преодоления ограничения детального равновесия р-п-переходного солнечного элемента, который упоминается в оригинальной работе Shockley и Queisser [88].

Для создания зонной структуры, описанной на Рис. 1.16 [89], вводят примеси с уровнем энергии в рамках запрещенной зоны.

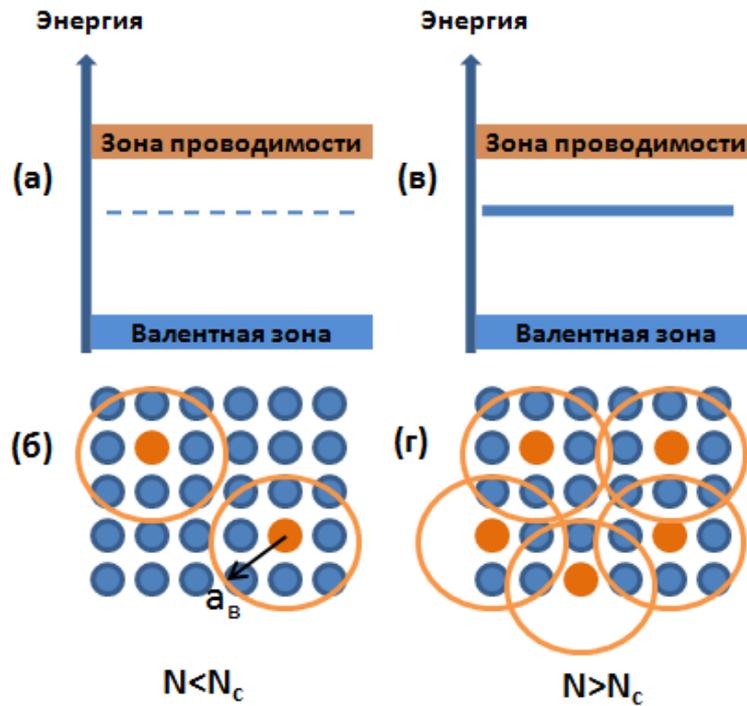


Рис. 1.16. Зонная схема глубоких примесей в полупроводнике [103].

На зонной энергетической схеме, глубокие примеси при умеренной концентрации создают энергетические состояния, которые крайне локализованы в реальном пространстве, как указано на Рис. 1.16а. При очень малых концентрациях, электроны или дырки, которые существуют на данных энергетических уровнях, удерживаются или становятся неподвижными. 2D-изображение кремниевой решетки дано на Рис. 1.16б, где атомы кремния указаны серыми точками, а атомы примеси – оранжевыми точками. Электрон или дырка глубокого уровня поддерживают сильное кулоновское притяжение относительно атома примеси и связаны радиусом a_B , где a_B может считаться функцией волны электрона/дырки донора/акцептора, которая локализуется у примесного атома. Если данные глубокие примеси находятся на достаточно высоких уровнях, такие функции волны донора/акцептора начинают перекрываться и становятся делокализованными, как указано на Рис. 1.16г. Данный переход известен как переход диэлектрик-металл (ПДМ), где дырки/электроны акцептора/донора больше не связаны с их примесным атомом, и формируют зону проводимости (Рис. 1.16в). Была выдвинута теория о том, что при концентрации примесей

свыше критической для ПДМ, когда формируется проводящее состояние, безизлучательная рекомбинация будет подавлена. Один из типов ПДМ известен как переход Мотта, и такой переход описан на Рис. 1.16. Данный тип перехода имеет место, когда функции волны донора или акцептора начинают перекрываться, что происходит, когда концентрация примесей достигает некоторого критического порога n_c

$$n_c^{1/3} a_h^* = C_0, \quad (1.2)$$

когда n_c имеет критическую плотность, выше которой материал выступает в качестве металла, a_h^* – борковский радиус донорного электрона примеси, и C_0 – константа порядка единицы (C_0 имеет значение $C_0 = 0.26$ для широкого класса материалов [90]). Недавно, некоторые авторы предположили, что C_0 может иметь значение 0.88 для глубоких уровней кремния [91]. Для доноров, аналогичных галогену, борковский радиус a_B может быть приблизительно определен посредством энергии связи донора следующим образом:

$$a_B = \frac{e^2}{2\epsilon_r E_d}. \quad (1.3)$$

Оба уравнения 1.2 и 1.3 комбинируются для получения оценки критической концентрации n_c для ПДМ Мотта. Эта теория хорошо работает для неглубоких примесей и была продемонстрирована для множества полупроводников и примесей, таких как Si:P, Si:As, Ge:Sb, Ge:As, и Ge:P [92,93]. Обычно, такая критическая концентрация превышает равновесную растворимость в твердой фазе для глубоких примесей. Данная тенденция демонстрируется на рис. 1.17, на котором показана равновесная растворимость в твердой фазе для элементов в Si в качестве их энергии связи акцептора или донора [94-96]. В целом, чем глубже уровень энергии, который индуцирует примесь в кремнии, тем ниже растворимость. Одним из способов создания супернасыщенного раствора является процесс, который называется сверх-легированием, и, который проводится для целого ряда элементов в кремнии для создания настоящих метастабильных сплавов, которые супернасыщены примесями [97-102]. На Рис.

1.17 мы можем увидеть, что сверх-легирование позволяет ввести примеси в концентрациях, на порядки величин выше предела равновесной растворимости в твердой фазе.

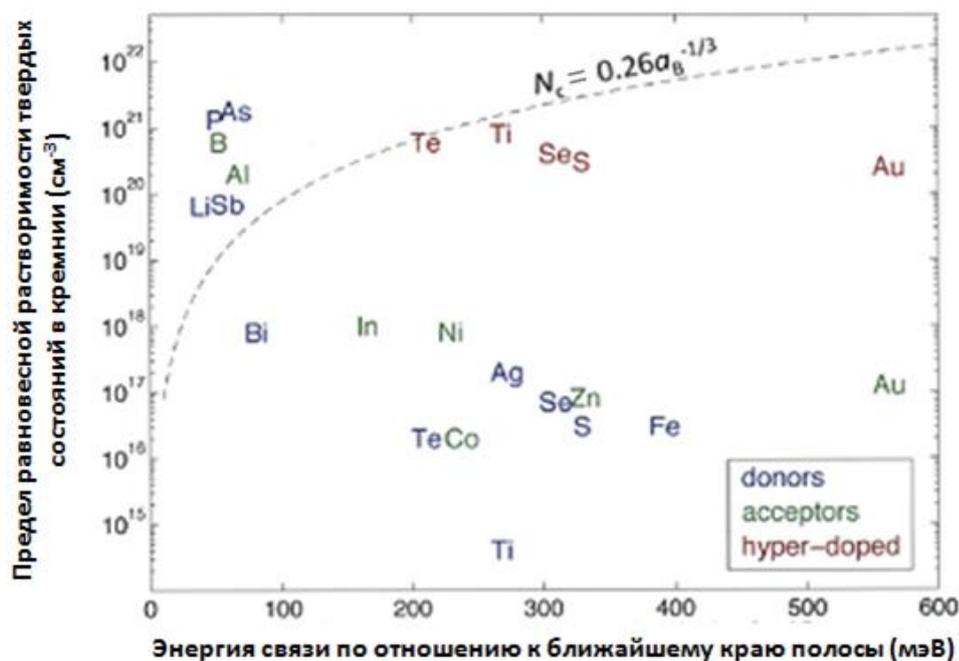


Рис. 1.17. Предел равновесной растворимости в твердой фазе различных элементов в кремнии [103].

Кремний, сверхлегированный примесью серы, активно исследовался на протяжении последнего десятилетия в отношении формирования промежуточной зоны (intermediate band – IB). Сера известна демонстрацией высоких уровней в рамках запрещенной зоны посредством термической диффузии [9]. Сверхлегирование поверхностного слоя кремния примесью серы можно достичь двумя основными способами: 1) ионной имплантацией атомов серы (или других халькогенидов) с лазерным отжигом [78,86,98], и 2) лазерным сверхлегированием и микроструктурированием [21,23,25,30]. При этом удастся ввести в материал более 10^{20} атомов серы в кубический сантиметр, что многократно превышает ее предел равновесной растворимости – $3 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$.

1.3.2. Увеличение поглощения излучения видимого и ближнего ИК диапазона посредством лазерного текстурирования и сверхлегирования

Лазерное сверхлегирование представляет собой использование импульсного лазерного облучения для легирования полупроводников с целью достижения концентраций, выходящих за пределы растворимости (Рис. 1.17). Легирование полупроводников, как правило, производится с использованием неглубоких примесей, с целью изменения электронных характеристик полупроводников. Однако, возможно также изменить оптические характеристики полупроводников посредством легирования до очень высоких концентраций с глубокими примесями. Сверхлегирование кремния халькогенидами (сера, селен и теллур) до концентраций порядка 0,1-1 ат. % ведет к существенному увеличению поглощения излучения в видимом и ИК диапазонах [1,2,3].

Легирование полупроводников высокими концентрациями глубоких примесей также представляет собой потенциальный способ формирования промежуточной зоны полупроводника, посредством которой односоставные солнечные элементы имеют теоретический предел эффективности свыше 50% [89], что превышает даже предел Shockley и Queisser [88]. Высокие концентрации примесей ведут к формированию промежуточной зоны внутри запрещенной зоны полупроводника [104-106]. Такие материалы позволяют производить преобразование с повышением частоты 2-х ИК фотонов в один электрон высокой энергии, наряду с прямым поглощением фотонов высокой энергии (Рис. 1.18). Имеется несколько демонстраций экспериментальной проверки концепций солнечных элементов с промежуточной зоной [107-109], хотя, при этом, все еще остаются неразрешенные вопросы относительно продолжительности жизни неосновного носителя [110].

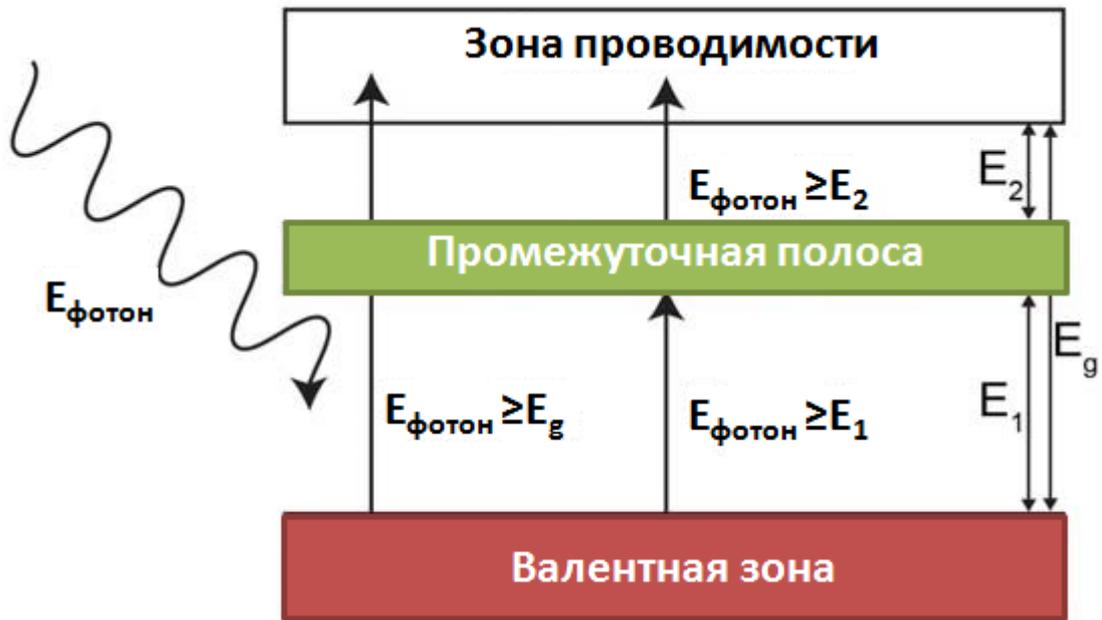


Рис. 1.18. Схема зонной структуры полупроводника. Наличие промежуточной зоны позволяет обеспечить два электронных перехода низкой энергии (E_1 , E_2), которые, в ином случае недоступны. Полупроводник с примесной зоной может иметь повышенный ток КЗ без ущерба холостому напряжению, т.к. два фотона с энергией $E_{\text{фотон}}$, таким образом, что $E_{1,2} < E_{\text{фотон}} < E_g$, могут возбуждать электрон в зоне проводимости.

Последние исследования продемонстрировали, что комбинация лазерного текстурирования и халькогенидов на кремниевых поверхностях значительно увеличивает эффективность поглощения света в видимой и ИК области. Wu и соавт. [111] разработали микрорельеф поверхности кремния с уровнем поглощательной способности около 90% при длинах волн от УФ до ИК. Фотоносители генерируются в данном материале посредством ИК-облучения. Они обнаружили, что в процессе микроstructuring высокая концентрация примесей и структурных дефектов включается в кремниевую решетку, что, вероятнее всего, ведет к формированию примесных состояний в запрещенной зоне, которые могут поглощать ИК-излучение. Поглощение увеличивается с помощью текстуры поверхности. Далее они исследуют фотоэлектрические

характеристики данного материала и зависимость таких характеристик от морфологии поверхности, например, от высоты и плотности выступов.

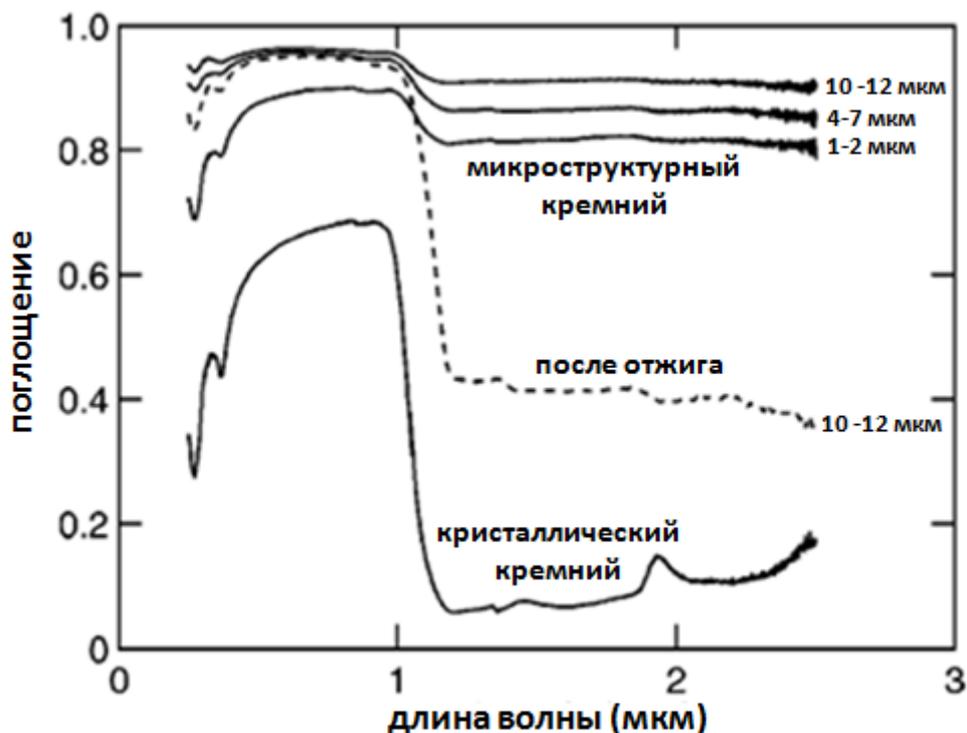


Рис. 1.19. Уровень поглощения (А) микроструктурных кремниевых поверхностей и неструктурированного кремниевого основания [111].

Stouch и соавт. [28] сравнили оптические характеристики, химический состав и степень кристаллизации кремниевых микроструктур, сформированных в присутствии SF_6 посредством фемтосекундного и наносекундного лазерного облучения. Несмотря на очень разную морфологию и уровень кристаллизации, оптические характеристики и химический состав двух типов микроструктур был аналогичен (Рис. 1.20). Структуры, сформированные фемтосекундными лазерными импульсами, покрыты беспорядочным нанокристаллическим поверхностным слоем толщиной менее 1 мкм, при этом структуры, сформированные наносекундными лазерными импульсами, имеют лишь небольшой уровень неупорядоченности. Структуры, сформированные нс- и фс-лазерными импульсами, сильно поглощают ИК (1.1-2.5 мкм) излучение и имеют примеси серы на уровне 0.5 %.

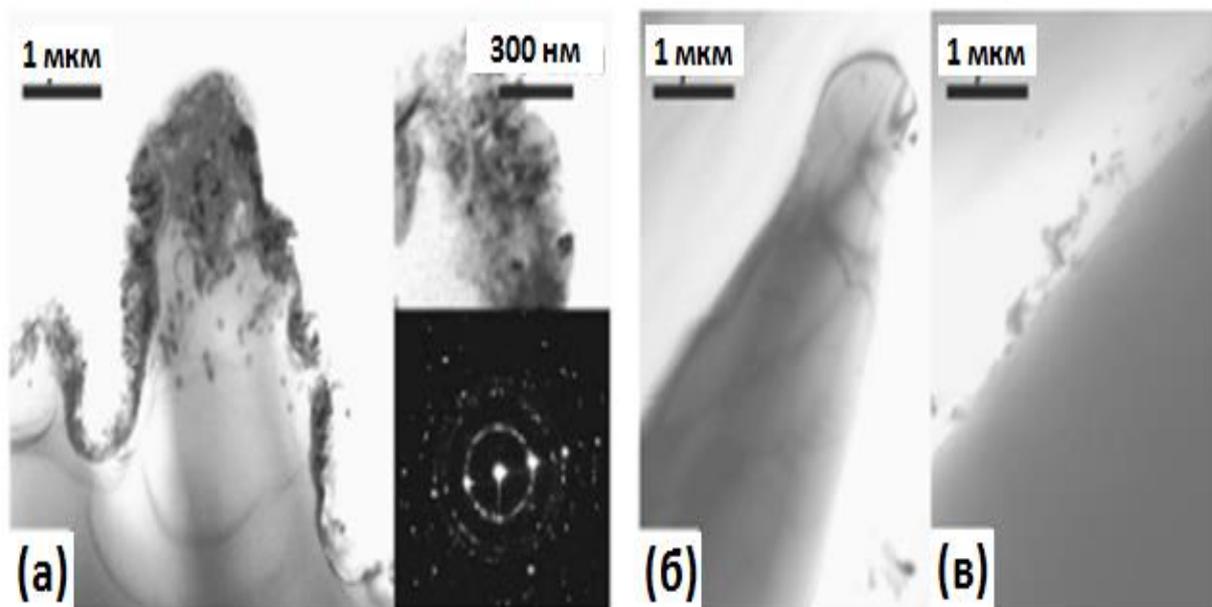


Рис. 1.20. Светлопольное микроизображение ПЭМ (а) поперечного сечения микроструктуры, сформированной фс-лазерной обработкой [вставки: (верхняя панель) высокое увеличение для неупорядоченной структуры, (нижняя панель) микродифракционная электронограмма, полученная на кончике образца]; (б) поперечного сечения кончика микроструктуры, сформированной посредством нс-лазерной обработки, и (в) поперечное сечение боковой стороны микроструктуры, сформированной посредством нс-лазерной обработки [28].

Sheehy и соавт. сообщили, что кремний, структурированный лазером, продемонстрировал аномальное поглощение ИК-излучения для энергии фотонов до 0.5 эВ (Рис. 1.21) [62], несмотря на обычную прозрачность кремния для фотонов с энергией менее ширины запрещенной зоны при комнатной температуре ($E_g = 1.12$ эВ). После изучения зависимости данного ИК-поглощения с учетом параметров лазера и фонового газа был сделан вывод о том, что поглощение фотонов было связано с наличием серы в окружающей среде [1,31,32,62].

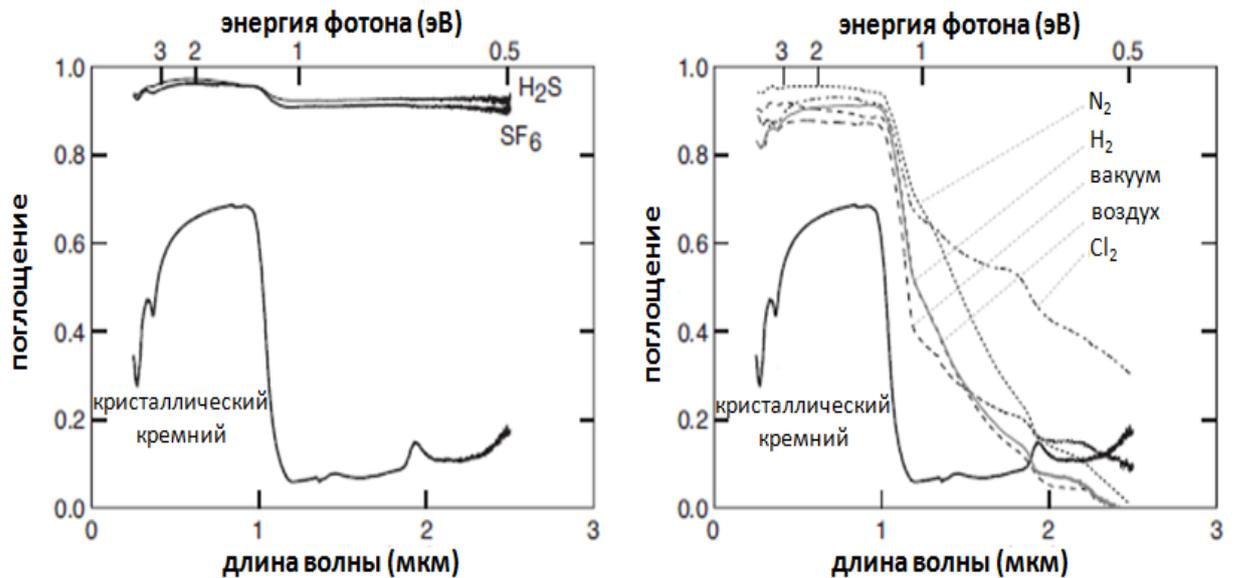


Рис. 1.21. Слева: Однородное поглощение ИК-излучения (верхняя ось) для кремния, обработанного в газах, содержащих серу. Справа: поглощение дефектов на краю зоны для кремниевой пластины, облученной в присутствии газов, которые не содержат серу [62].

Tull и соавт. продемонстрировали аналогичное поглощение ИК-излучения во всех случаях, когда окружающая среда включала один из тяжелых халькогенидов (S, Se, Te) [1,16,25]. Масс-спектропия вторичных ионов (МСВИ) и резерфордское обратное рассеяние (РОР) указывают на то, что в каждом случае в чрезвычайно высоких концентрациях присутствовали поглощающие халькогенидные примеси. Несмотря на то, что шероховатость поверхности, которая имела при всех данных измерениях, создает для техник МСВИ и РОР количественные сложности, халькогениды явным образом присутствовали в концентрациях, равных, приблизительно, 10^{20} см^{-3} . Предел равновесной растворимости для серы и селена равен 10^{16} см^{-3} [9,95].

Также исследовалось воздействие отжига на оптические характеристики сверхлегированных образцов. Если ИК поглощение связано с неравновесной концентрацией халькогенидов, исследователи выдвинули гипотезу о том, что

термическая обработка должна упростить возврат к равновесию и потерю оптического поглощения. Как указано на Рис. 1.22, отжиг, тем не менее, сокращает уровень поглощения [1,101]. Посредством исследования поведения всего семейства халькогенидов, были выявлены сложные взаимоотношения между деактивацией ИК-поглощения, видом примеси и параметрами термического отжига (Рис. 1.23). Образцы с примесью теллура и селена демонстрируют наименьшее снижение ИК поглощения при отжиге, и представляют потенциал для кремниевых фотодетекторов высокой чувствительности, для которых отжиг зачастую является необходимым производственным этапом. Позже, группа Мазура продемонстрировала, что такое поведение легче понять при его рассмотрении длины диффузии примеси (Рис. 1.23) [112]. На Рис. 1.23 также явным образом демонстрируется, что деактивация добавки имеет место на шкале длины, аналогичной размеру кристаллов. М. Winkler и соавт. предложили модель, которая объясняет такое поведение [112]. Примеси воздействуют на ИК-поглощение, пока они находятся внутри кристаллических зерен и взаимодействуют с решеткой, однако, они переходят в нечувствительную фазу, когда достигают границ кристалла. Результаты данной модели продемонстрированы на Рис. 1.23.

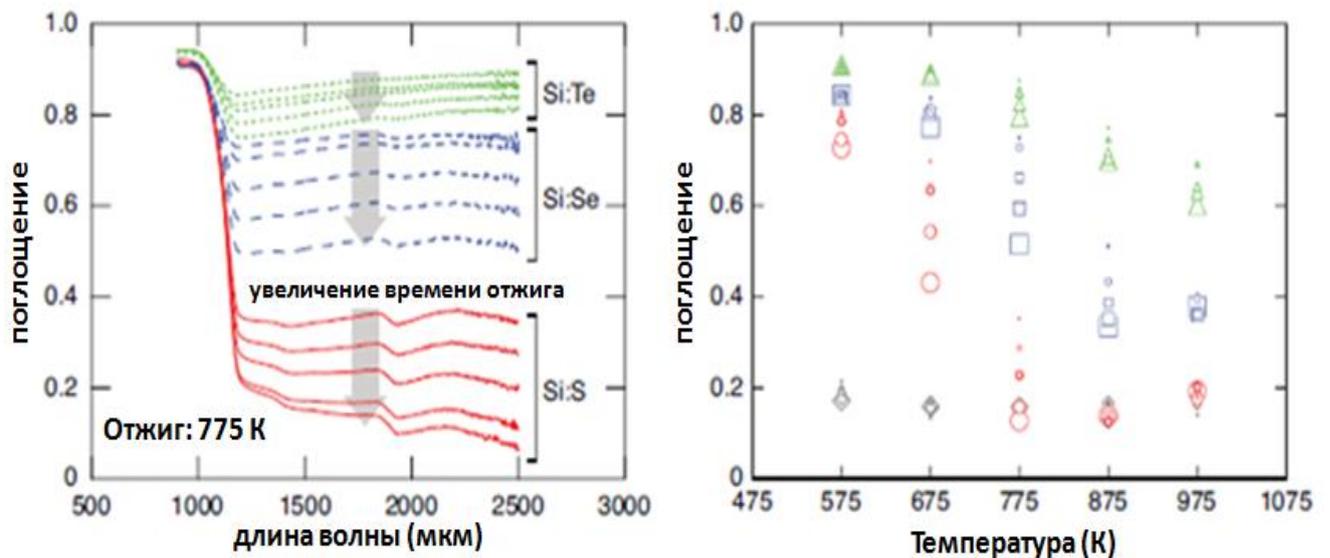


Рис. 1. 22. Влияние отжига на оптические характеристики кремния в зависимости от выбора примеси [102]. Слева: Спектр поглощения для кремния, облучаемого в

присутствии примесей серы (красный), селена (синий) и теллурия (зеленый) после отжига при 775 К с увеличением промежутков времени. Справа: Средний уровень поглощения в диапазоне 1250-2500 нм для примесей серы (кружки), селена (квадраты) и теллурия (треугольники) для отжига при различной температуре (ось x) и времени (размер маркера). Время отжига составляло (от меньшего к большему): 10 мин, 30 мин, 100 мин, 6 ч, 24 ч).

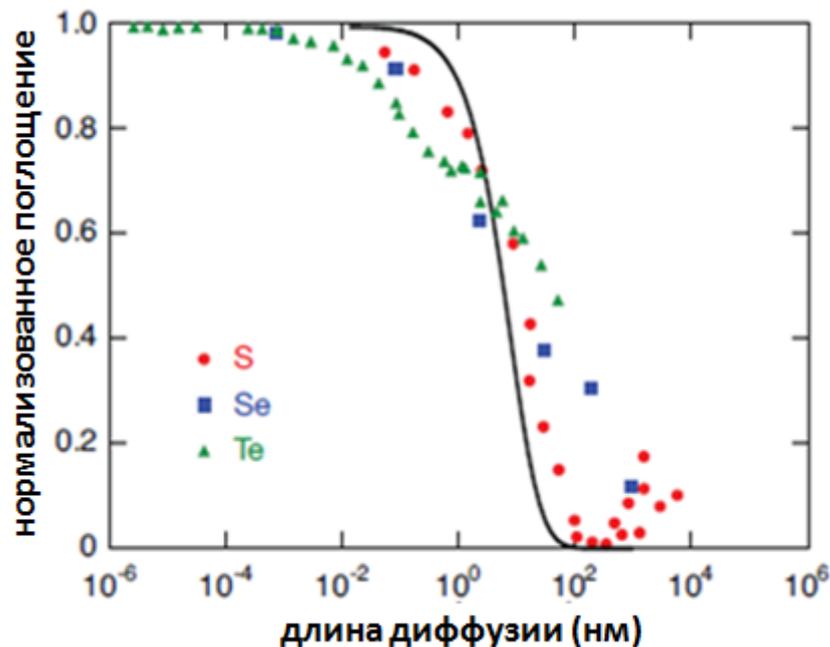


Рис. 1. 23. Оценка длины диффузии примеси из уровня ИК-поглощения.

Сплошная кривая указывает результат модели [102].

Gupta и соавт. [113] сообщили о результатах интегрированного рассеяния света (ИС), которое включает в себя отражение, рассеяние и пропускание как функции угла и длины волны для кремниевых поверхностей, текстурированных фемтосекундным лазером в газовой среде SF_6 . Производится сравнение с пористыми поверхностями номинальной плотности и химически текстурированными поверхностями, реализующими крайне эффективные схемы светодержания. Посредством данного исследования, М.К. Gupta и соавт. исследовали роль включения примеси серы в кремний во время процесса

сверхбыстрого лазерного текстурирования, что формирует промежуточную зону в запрещенной зоне кремния.

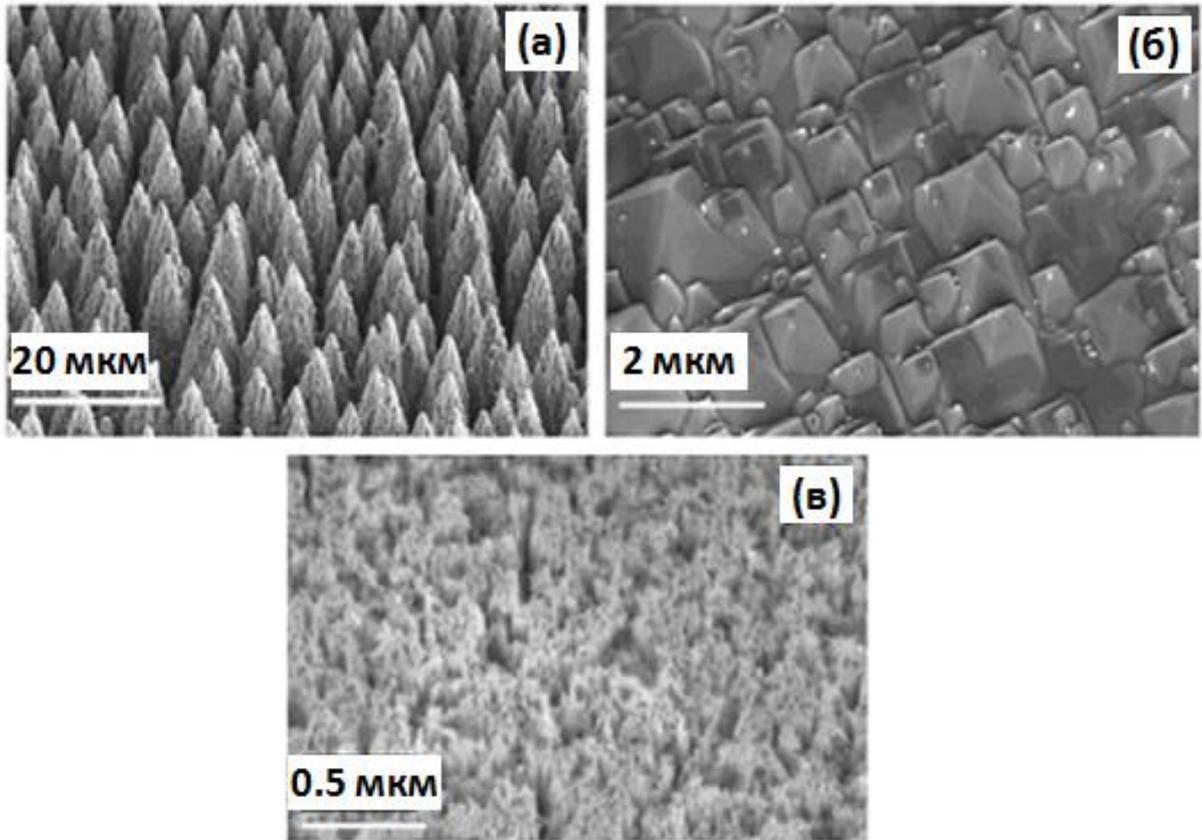


Рис 1. 24. Изображения СЭМ (а) кремниевой поверхности, прошедшей сверхбыстрое лазерное текстурирование в газовой среде SF_6 , (б) кремниевой поверхности, прошедшей химическое структурирование, и (г) пористой кремниевой поверхности [103].

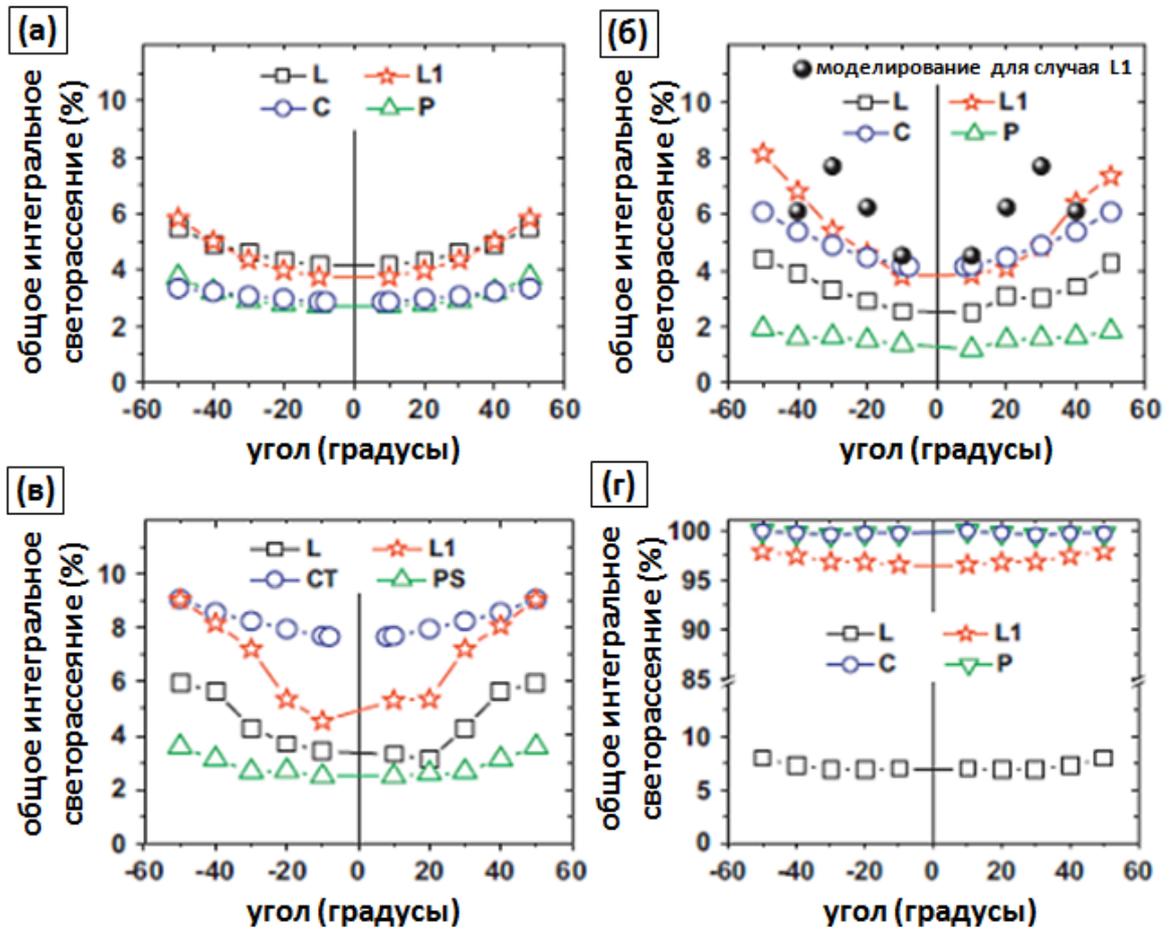


Рис. 1.25. Общее интегрированное рассеяние света в зависимости от угла для длины волны: (а) 405, (б) 633, (в) 980 и (г) 1550 нм, где рассмотрены кремний, прошедший сверхбыстрое лазерное текстурирование (L), кремний, прошедший сверхбыстрое лазерное текстурирование с отжигом (L1), кремний, прошедший химическое текстурирование с использованием SiN_x (C), и пористые кремниевые поверхности (P). Имитируемые значения для случая L1 также включены в (б)

[103].

Limaue и соавт. [114] исследовали образцы кремния с легированием примесью серы, используя для этого синхротронные методы, такие как рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС), спектроскопия околопороговой структуры спектра рентгеновского поглощения (XANES), протяжённая тонкая структура рентгеновского спектра поглощения (EXAFS), фотоэмиссионная спектроскопия валентной зоны (ФЭСВЗ). РФЭС демонстрирует

высокую концентрацию серы S, в частности, в виде S^{2-} (моносulfид), S^0 (элементарная сера), кластеров S [полисульфиды (S_n^{2-} , $n>2$)], в поглощающем образце. Результаты XANES и ФЭСВЗ демонстрируют, что добавка серы изменяет электронную структуру сверхлегированных образцов кремния. Далее, исследование EXAFS на линии Si-K продемонстрировало, что сверхлегирование примесью серы вызывает высокий уровень нарушения структурного порядка вокруг атомов кремния. Однако, длина связи между ближайшими соседями Si-Si остается постоянной при изменении концентрации примеси. Не имеется явного доказательства того, что термический отжиг при 500^0 C и 700^0 C приводит к выделению серы, вероятно, в связи с понижением уровня поглощения в кремниевых образцах, сверхлегированных халькогенидами.

1.4. Сверхлегирование посредством ионной имплантации с последующим импульсным лазерным отжигом

Ионная имплантация – внедрение ионов высокой энергии в холодную решетку мишени – метод, который позволяет вводить высокие концентрации примесей в основную решетку в соответствии с заданными пространственными распределениями [115]. Однако, энергия, которая рассеивается замедляющимися ионами, зачастую, приводит к значительному повреждению исходной решетки и ухудшает любой ранее существующий кристаллографический порядок. Кристаллографический порядок может быть восстановлен посредством термического отжига; однако, такие процессы могут привести к тому, что концентрации добавок превысят уровень растворимости для осаждения. Как вариант, импульсные лазеры (с продолжительностью импульсов в нс-фс режиме) могут расплавить имплантированный слой [116,117]; при определенных обстоятельствах возврат в твердое состояние произойдет эпитаксиально в верхней части кристаллической подложки [118]. В ходе процесса, скорость фронта возврата в твердое состояние превышает диффузионную скорость примесей. Примеси зачастую удерживаются в вакансиях в решетке [117]. Существуют

точные и прогнозируемые теории [119-121] для описания термодинамики и кинетики удержания примесей.

С использованием данной техники могут вводиться высокие неравновесные концентрации примесей. Концентрация примеси всегда имеет верхний предел, который соответствует растворимости примеси на линии плавления диаграммы состояний, данный предел составляет около $1 \times 10^{21} \text{ см}^{-3}$ для большинства материалов [122]. Однако, данная концентрация, в целом, выше требуемой для перехода Мотта к металлической проводимости [104], что дает возможность для изучения формирования примесной зоны с хорошо известным распределением примесей в кремниевых кристаллах без протяженных дефектов. В связи с этим, несколько исследовательских групп исследовали формирование примесной зоны [110] и другие процессы [24] с использованием данного метода.

Основы процедуры сверхлегирования посредством ионной имплантации и импульсного лазерного отжига продемонстрированы на рис. 1. 26. В рамках данной процедуры, кремний сначала проходит ионную имплантацию примесями с использованием фиксированной дозы в диапазоне $10^{14} \text{ см}^{-2} - 10^{16} \text{ см}^{-2}$. Касательно примесной дозы, такое значение соответствует энергии имплантирования 80, 95, 200 кэВ, соответственно [87,123,124]. Несмотря на то, что известно, что минимальная доза имплантации, необходимая для аморфизации кремния при данных энергиях имплантируемых ионов [97,125], соответствует 10^{14} ионов/ см^2 , следует соблюдать предельную осторожность, чтобы гарантировать, что все образцы были полностью аморфизованы до одинаковой глубины перед отжигом.

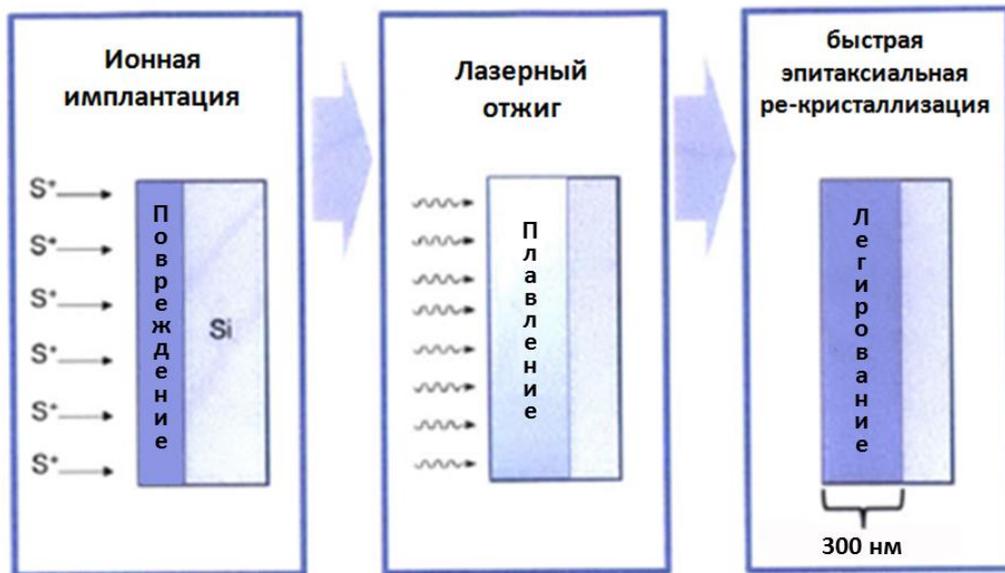


Рис. 1. 26. Схема методики ионной имплантации с импульсным лазерным отжигом, используемой для сверхлегирования кремния с использованием примеси серы (S) [87,126].

После ионной имплантации, образцы облучались серией от одного до четырех импульсов эксимерного лазера на хлористом ксеноне (308 нм). Импульсы данного лазера имеют общую продолжительность 50 нс с полной шириной на полувысоте максимума 25 нс [87,97,99,104]. Плотность излучения лазера выбирается для плавления поврежденного слоя в первоначально монокристаллическом кремниевом образце. Для образцов, имплантируемых при энергиях, указанных выше, идеальной была плотность излучения, равная 1.7 Дж/см². Когда образец проходит через стадию плавления несколько раз, плотность излучения конечного лазерного импульса должна быть немного выше, чем все остальные импульсы (как правило, 1.8 Дж/см²). Это гарантирует, что конечная плавка будет самой глубокой, предотвращая воздействие на сверхлегированный материал термической обработки в режиме пред-плавления.

После лазерного облучения и плавления, жидкий кремний быстро отвердевает, где скорость отвердевания, как правило, соответствует диапазону 1-10 м/с [68]. При надлежащем проведении наносекундного импульсного лазерного

сверхлегирования, отвердевание происходит достаточно быстро для того, чтобы основные фракции имплантированной примеси удерживались в твердой мишени, однако, достаточно быстро для того, чтобы у кремния имелось время отвердевать эпитаксиально. Получившийся материал является монокристаллическим, не имеет протяженных дефектов и является оптически плоским. Поперечное микроизображение в просвечивающем микроскопе (ПЭМ высокого разрешения, ПЭМ) решетки демонстрирует, что поверхностный слой с легированием примесью серы является монокристаллическим. Изображение ПЭМ со ссылкой на [97] дано на Рис. 1.27.

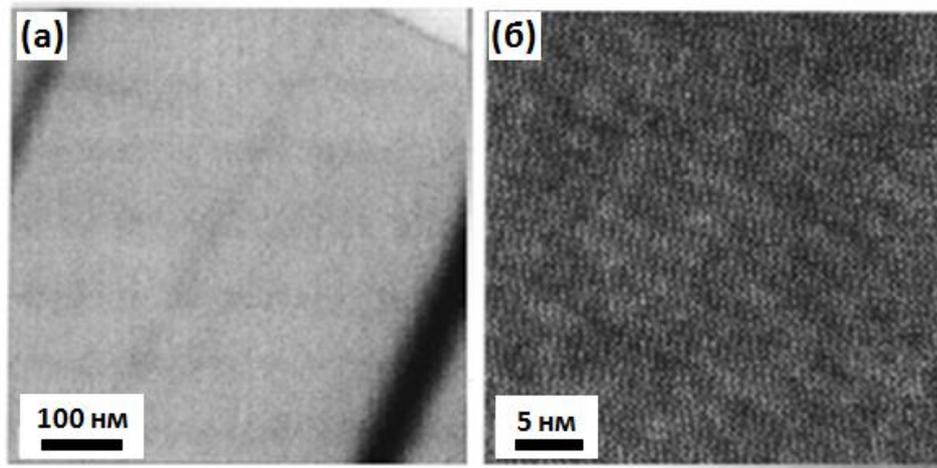


Рис. 1. 27. (слева) Изображение ПЭМ высокого разрешения образца n-Si(111) с имплантацией дозы 1×10^{16} ион/см² и лазерным облучением при 1,8 J/см². (справа) Изображение ПЭМ высокого разрешения решетки того же самого образца [97].

Спектры поглощения сверхлегированных образцов, как правило, характеризуют путем измерений отражающей способности и пропускания. Умезу и соавт. продемонстрировали, что коэффициент отражения сверхлегированных слоев в достаточной мере является неотличимым от такового для необработанной пластины кремния, таким образом, что коэффициент поглощения может быть получен просто на основании измеренного коэффициента пропускания T в зависимости от длины волны, в соответствии с

$$\alpha d = -\ln \left(-\frac{(1-r)^2 - \sqrt{(1-r)^4 + 4r^2 T^2}}{2r^2 T} \right), \quad (1.4)$$

где α , d , и r - коэффициент поглощения, эффективная толщина поглощающего слоя, и коэффициент отражения одной поверхности [97].

Умезу и соавт. сообщили также об оптических спектрах поглощения в средней-ИК области (0.05–1.3 эВ) для монокристаллических кремниевых слоев, сверхлегированных халькогенидными атомами посредством ионной имплантации, за которой следует импульсный лазерный отжиг. Появляется широкая полоса ИК-поглощения с положением пика вблизи 0.5 эВ для образцов, сверхлегированных примесью серы и селена, и 0.3 эВ для образцов, сверхлегированных примесью теллура. Ее интенсивность и ширина увеличиваются вместе с увеличением концентрации примесей.

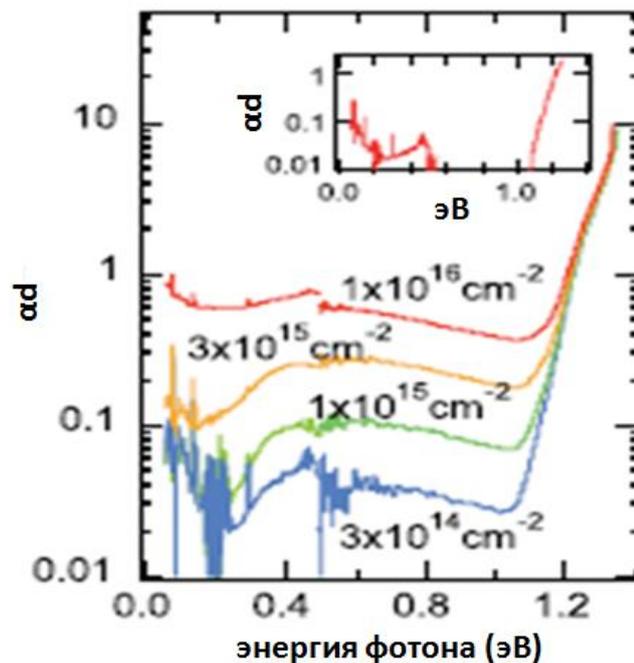


Рис. 1. 28. (а) Воздействие дозы серы на спектр оптического поглощения образцов, прошедших сверхлегирование. Указана доза имплантированной серы. Вставка демонстрирует измерения для неимплантированного образца [97].

Sullivan и соавт. продемонстрировали, что спектры коэффициента поглощения легированного образца Si:S могут быть хорошо подобраны

посредством модели запрещенного вертикального перехода [127]. Результаты представляются здесь для сравнения со ссылкой на [97]. Подготовка двух наборов образцов была идентичной, и данные хорошо согласуются, за исключением низких энергий. Это просто представляет собой последствие того, что Салливан и соавт. не учли эффект поглощения на свободных носителях. В работе [99], сера имплантировалась в пластину кремния на диэлектрике, и через заднюю сторону к оксидному слою протравливалось окошко для измерения коэффициента пропускания. Концентрации примеси в данных примерах сравнимы с таковыми, полученными на основных простых пластинах, и поглощение в запрещенной зоне между данными двумя типами образцов демонстрирует согласованность.

В некоторых исследованиях [24,56,123,128] данные по поглощению были представлены в зависимости от условий термического отжига после лазерной обработки. Все исследования демонстрируют, что ИК поглощение для образцов Si:S стабильно сокращается при повышении температуры отжига. Umezumi и соавт. [56] провели аналогичные исследования для Si:Se и Si:Te, и обнаружили, что в обоих случаях демонстрируется относительно меньшее падение уровня поглощения, при этом, у Si:Te падения не наблюдается вплоть до достижения температуры отжига 550 °C (Рис. 1.29). Это аналогично поведению, описываемому в [129], когда оптическое поглощение того же самого образца, сверхлегированного примесями S, Se, Te с использованием процесса фс-лазерного структурирования, демонстрирует восстановление при температуре отжига свыше 900 °C. Данное воздействие было зафиксировано для Si:S, подготовленного посредством сверхлегирования с использованием нс-лазера. Таббал и соавт. докладывали о том, что подвижность Холла была увеличена посредством термического отжига при 550 °C на протяжении 30 мин, для образца, получившего дозу в 10^{16} ат./см² [97].

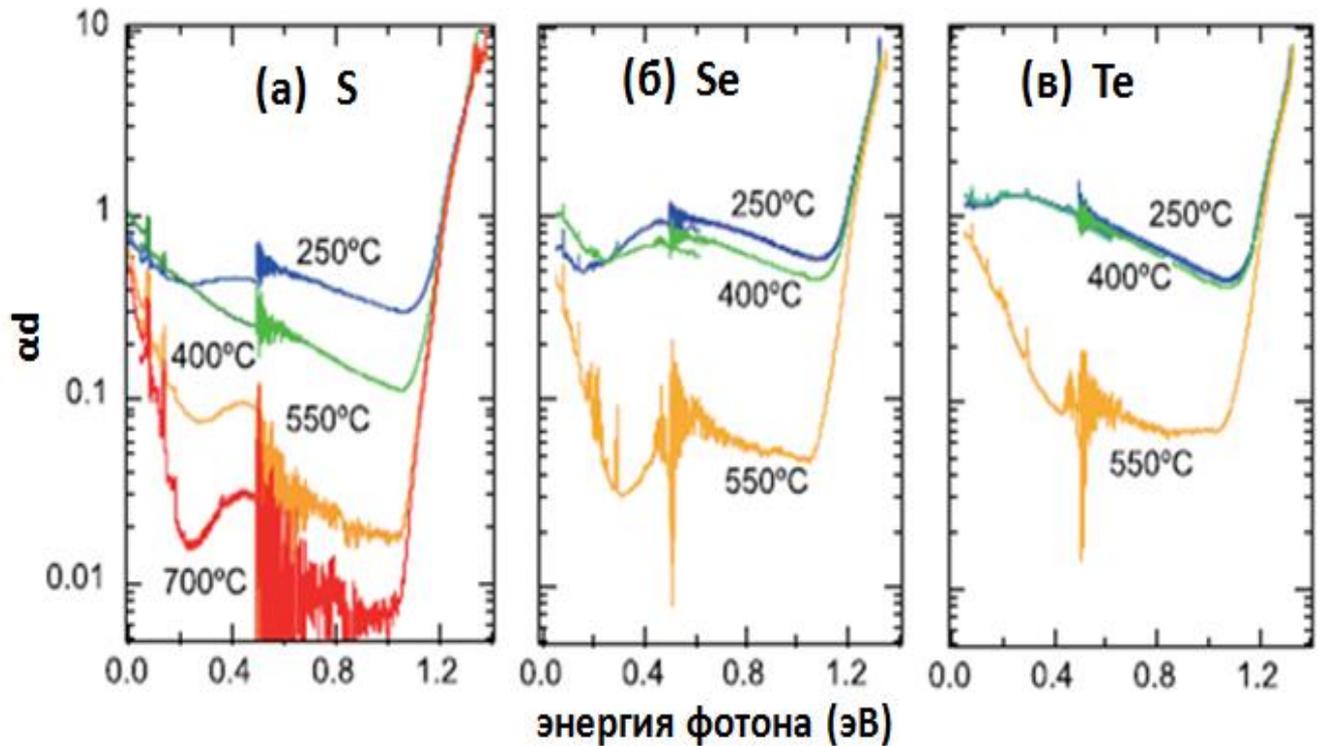


Рис. 1.29. Воздействие термического отжига на оптическое поглощение при комнатной температуре для примесей (а) серы, (б) селена и (в) теллурия, при имплантации одинаковой дозы в $1 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ и лазерным отжигом до проведения термического отжига [97].

Kim и соавт. сообщили, что уровень поглощающей способности $A=1-T-R$ может быть определен непосредственно измерениями коэффициентов пропускания и отражения [24]. Так, для кремния, сверхлегированного примесью серы вплоть до 0.6 ат.% в твердом растворе, коэффициент оптического поглощения в диапазоне 1200-2500 нм является равномерно высоким $\sim 2.5 \times 10^4 \text{ см}^{-1}$, что по меньшей мере, на несколько порядков величины превышает максимальное значение, приписываемое свободным носителям. Авторы предположили, что высокое ИК поглощение связано с глубокими уровнями, связанными с высокой концентрацией примеси серы в растворе. Коэффициент поглощения существенно понижается при последующем отжиге в печи в диапазоне 200–600°C. В работе предположили, что поглощение связано с

широким распределением локализованных состояний, связанных с серой, в запрещенной зоне.

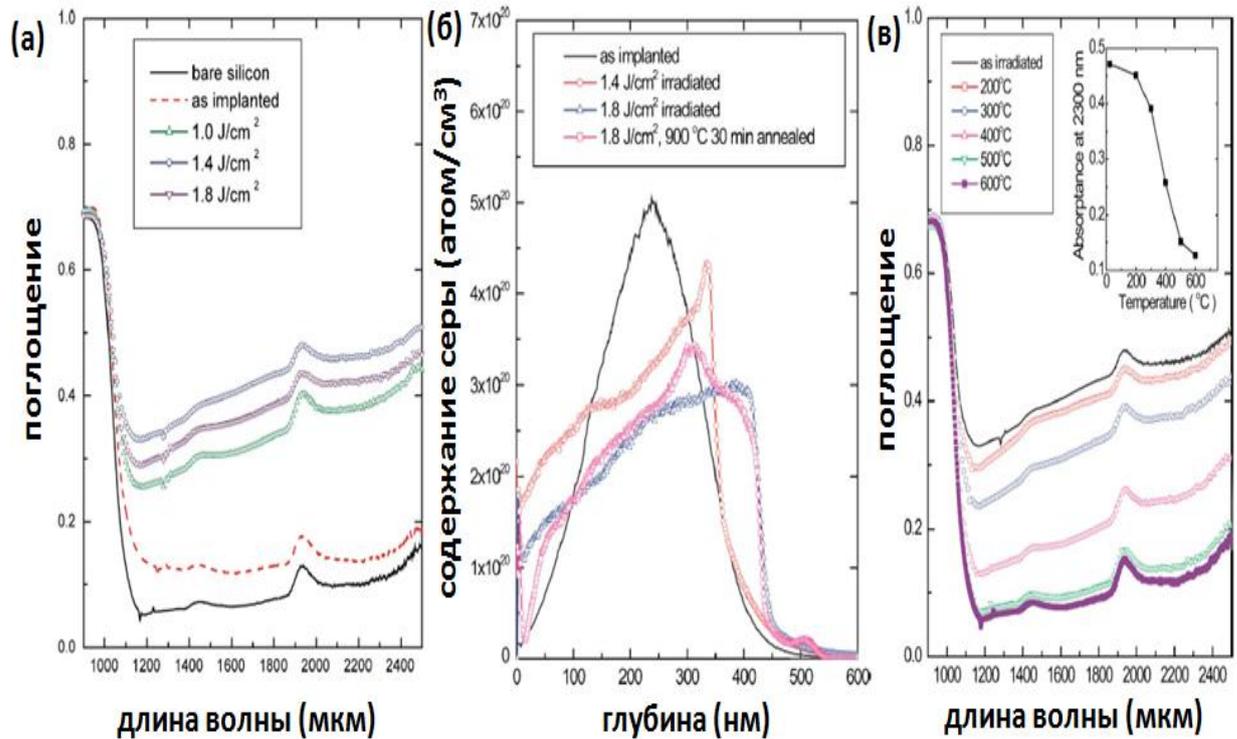


Рис. 1. 30. (а) ИК поглощение образцов, облученных при плотности энергии 1.0, 1.4 и 1.8 кДж/см², (б) профили глубины МСВИ, (в) Спектр поглощения образца, облученного при 1.4 Дж/см² с последующими отжигами с 30-минутными интервалами и с шагом 100° С. Вставка демонстрирует поглощение при 2300 нм для исходного образца в сравнении с итоговым отожженным образцом [36].

Таким образом, проведенный анализ литературы показал, что для придания кремнию высокого ИК-поглощения существуют два подхода, связанных с микротекстурированием поверхности («пленение» света) и введением высоких концентраций донорных примесей, формирующих промежуточную примесную зону в диэлектрической щели. Первый из этих подходов неприменим для

тонкопленочных кремниевых структур, в связи с чем существует необходимость исследования возможности формирования высокопоглощающих нанотекстур. В рамках второго подхода в условиях сверхлегирования до сих пор не было продемонстрировано формирование промежуточных зон каких-либо структурных состояний донорной примеси, а демонстрировался континуум примесных состояний. В этой связи, существует необходимость дальнейших исследований режимов лазерного формирования и характеристик сверхлегированных состояний кремния.

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ УСТАНОВКИ, СХЕМЫ И МАТЕРИАЛЫ

2.1 Лазеры

В работе использовались волоконные лазеры импульсов фемто/пико- и наносекундной длительности с активными средами на ионах иттербия Yb^{+3} – Satsuma (Amplitude Systemes) и HTF-MARK (Булат).

2.1.1. Фемто/пикосекундная лазерная система

Волоконная лазерная система Satsuma (Amplitude Systemes, Франция) состоит из основных модулей – генератора со стретчером и многопроходного усилителя с их диодными лазерами накачки (850 нм), а также выходного компрессора и акусто-оптического модулятора с компьютером внешнего управления, связанных согласно блок-схеме, приведенной на рис. 2.1. Основные модули имеют стандартную оптическую схему, широко описанную в литературе.

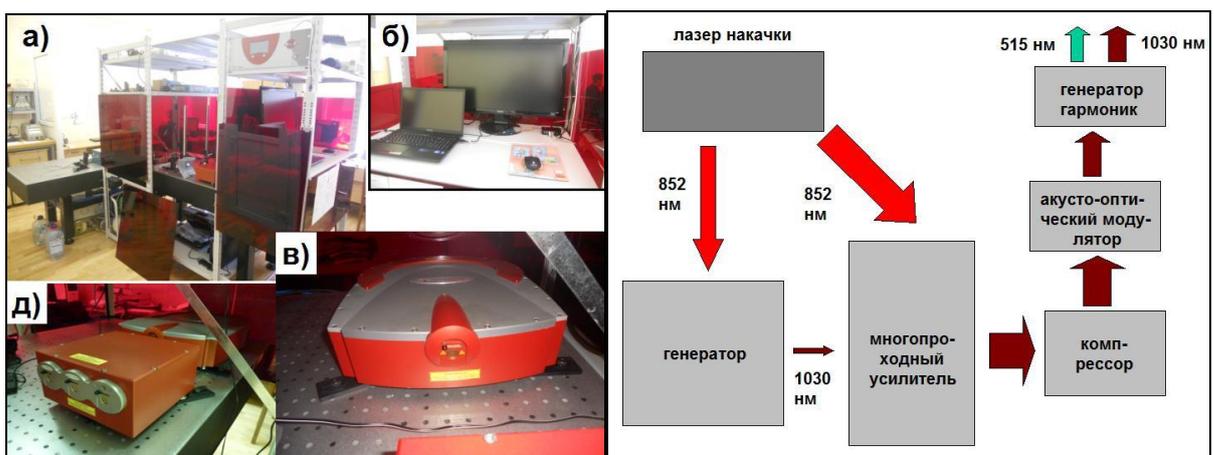


Рис. 2.1. Сверху - внешний вид волоконной лазерной системы Сатсума: а) общий вид, б) компьютер и монитор управления, в) усилитель, компрессор и акусто-оптический модулятор, г) генератор ВГ. Снизу: блок-схема лазерной системы.

Основные характеристики выходного лазерного излучения ультракоротких лазерных импульсов первой и второй гармоник (УКИ ПГ и ВГ) приведены на рисунках 2.2-2.5 и в таблице 2.1. Вторая гармоника генерировалась за один проход в тонком (толщина – 1.5 мм) кристалле бета-бората бария (ВВО). Энергия УКИ измерялась с помощью калиброванного пироэлектрического калориметра (монитора NovaII Display и датчиков 10A-V1.1-SH и PE50-SH-V2, Ophir), спектр УКИ – с помощью однорешеточного спектрометра ASP-150F (Avesta Project, Россия), распределение энергии в пучке – с помощью оптического профилометра Spiricon SP620U (Ophir), стабильность энергии – с помощью быстрого кремниевого фотодиода DET-210 (Thorlabs, США, время отклика – 1 нс) и цифрового осциллографа Tektronix TDS 2014 (полоса – 200 МГц, входное сопротивление – 50 Ом). Длительность УКИ ПГ (на полувысоте) τ_{las} варьировалась с помощью выходного компрессора в интервале 0.3-12 пс (для ВГ – 0.2-8 пс) и измерялась с помощью сканирующего интерференционного автокоррелятора AA-20DD (Авеста проект, диапазон – 10-30 000 фс), показывая на Рис.2.3 монотонно спадающие плечи как для коротких (суб-пикосекундных), так и более длинных – пикосекундных лазерных импульсов (некоторая ступенчатость автокорреляционных временных профилей проявлялась только в переходном режиме для $\tau_{\text{las}} = 2-6$ пс). Длительность УКИ ВГ (на полувысоте) τ_{las} варьировалась с помощью выходного компрессора излучения ПГ в интервале 0.23-13 пс и измерялась с помощью с помощью самодельного автокоррелятора на базе равносветового двухлучевого интерферометра Майкельсона с одним плечом варьированной длины, ячейки с красителем – родамином 6Ж и спектрометром ASP-150F (Avesta Project, Россия) для измерения амплитуды и интегрального сигнала двухфотонной люминесценции в зависимости от задержки УКИ из разных плечей.

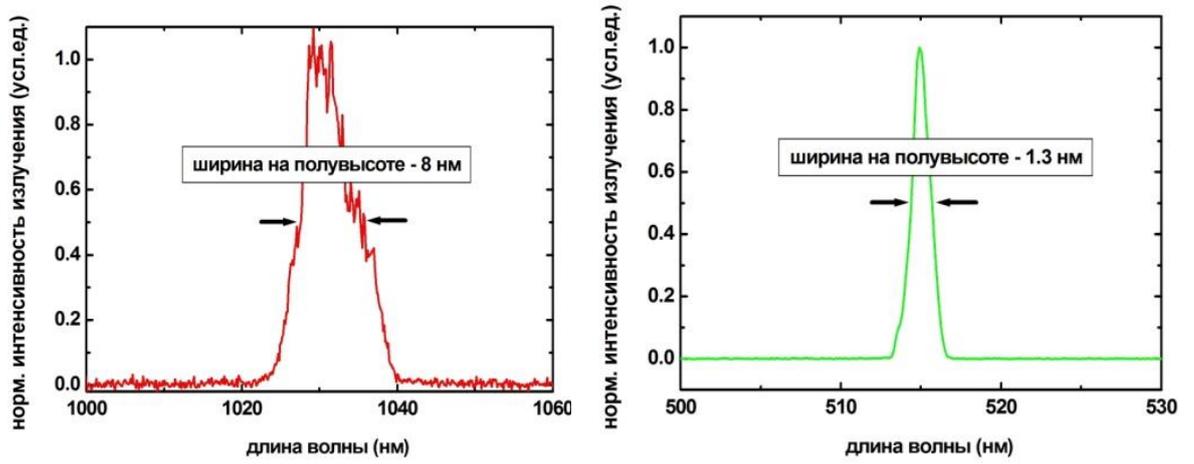


Рис. 2.2. Типичные спектры нормированной интенсивности УКИ ПГ (слева) и ВГ (справа).

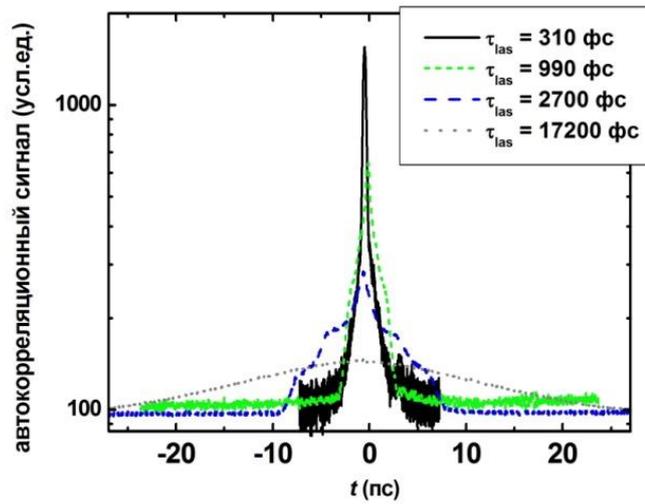


Рис. 2.3. Типичные автокорреляционные сигналы УКИ ПГ.

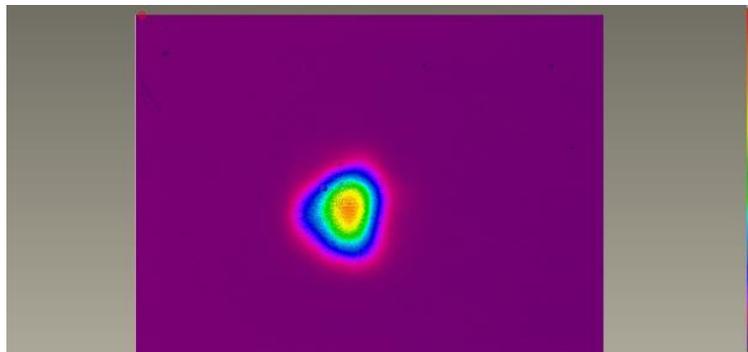


Рис. 2.4. Типичное пространственное распределение энергии УКИ ПГ в сечении пучка.

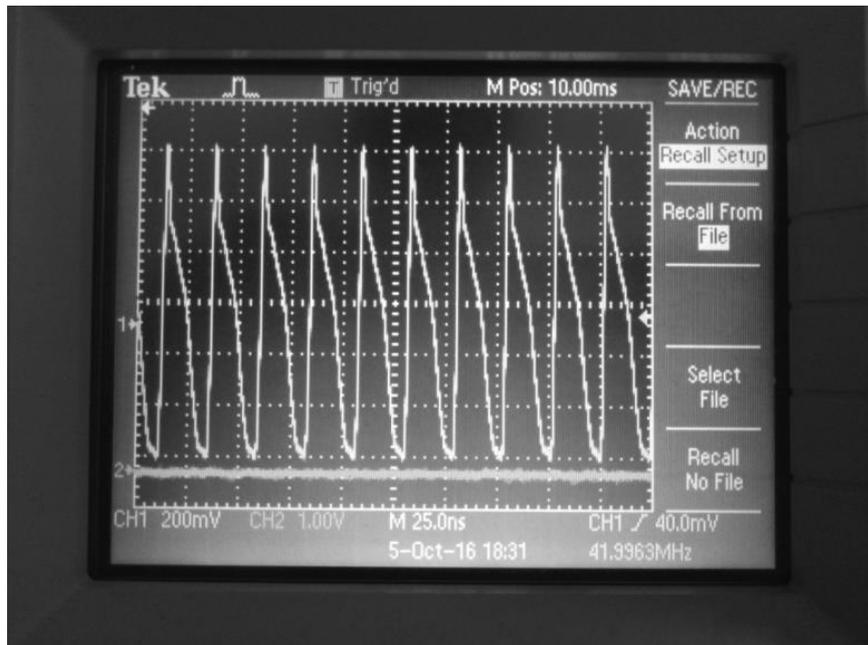


Рис. 2.5. Цуги выходных УКИ ПГ.

Параметр (единицы)	УКИ ПГ	УКИ ВГ
Центральная длина волны (нм)	1030±1	515±1
Полная ширина спектра на полувысоте (нм)	8±1	1.3±0.2
Полная длительность на полувысоте (фс)	0.31-17.2 пс	0.2-13 пс
Энергия в импульсе (мкДж), нестабильность энергии (%)	10, 0.3	4, 0.5
Пространственная мода	TEM ₀₀	TEM ₀₀
Радиус пучка на уровне 1/e (мм), эллиптичность (%)	0.75, 10	0.75, 10
Частота следования импульсов (МГц)	0-2	0-2

Таблица 2.1. Основные параметры волоконного лазера Сатсума

2.1.2. Наносекундная лазерная система

На следующих исследованиях, мы использовали наносекундный волоконный лазер (Рис. 2.6) с активной средой на ионах иттербия, с параметрами, указанными в таблице 2.2.



Рис. 2.6. Наносекундный лазер HTFMARK (Буллат)

Параметр (единицы)	
Центральная длина волны (нм)	1040±1
Полная длительность на полувысоте (фс)	120 нс
Энергия в импульсе (мДж), нестабильность энергии (%)	1, 0.5
Пространственная мода	TEM ₀₀
Радиус пучка на уровне 1/e (мкм) (в жидком сероуглероде), эллиптичность (%)	25, 10
Частота следования импульсов (кГц)	0-80

Таблица 2.2. Основные параметры волоконного лазера HTFMARK (Буллат)

2.2. Экспериментальная лазерная установка.

Нано-микроструктурирование и сверхлегирование поверхности кремния донорной примесью серы проводились на экспериментальной лазерной установке, приведенной на рис. 2.7.

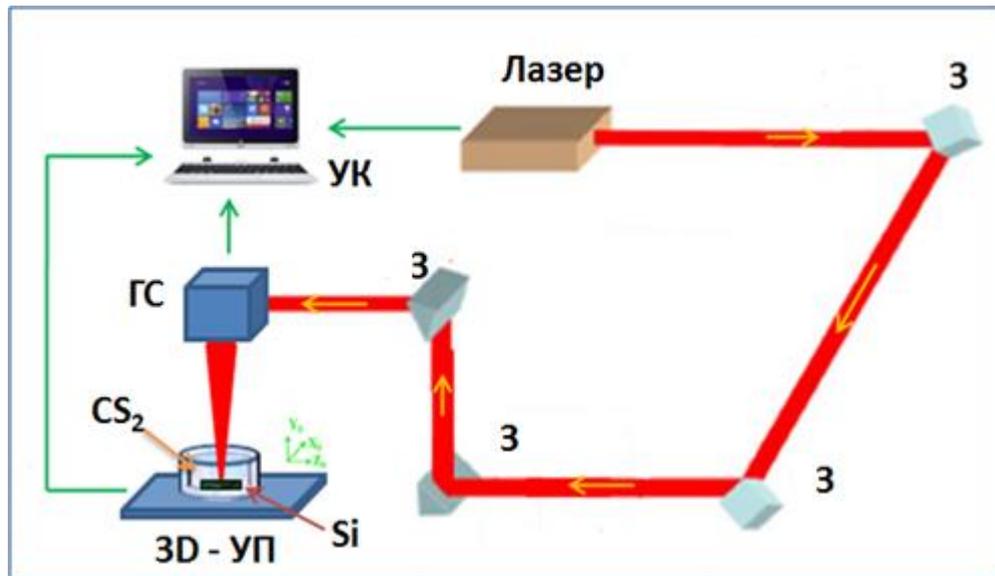


Рис. 2.7. Экспериментальная лазерная схема для структурирования и сверхлегирования поверхности кремния: З – зеркало; ГС – f-тета объектив и гальваносканер; Si – пластина кремния; CS₂ – жидкий сероуглерод; 3D-УП – моторизованная трехмерно-подвижная управляемая подвижка; УК – управляющий компьютер.

2.2.1. Фемто- и пикосекундная обработка

Исследования проводились для пластин кремния, погруженных в среду жидкого сероуглерода толщиной 5 мм. Это давало нам следующие преимущества:

1. Многократно более высокая скорость легирования;
2. Более мягкий режим лазерной обработки и закалки;
3. Новые типы структур рельефа (нано-структуры).

В ходе фемто- и пикосекундной лазерной обработки поверхностные массивы кремниевых наноллистов были созданы на пластинах Si(100) n-типа толщиной 380 мкм, погруженных внутри стеклянного стакана с 5-мм слоем жидкого сероуглерода (CS_2) (Рис. 2.7) с помощью линейно-поляризованных ультракоротких 0.3- и 10-пикосекундных импульсов (УКИ) инфракрасного лазера при экспозиции 25-200 импульсов на участок и плотности энергии излучения 1 Дж/см².

2.2.2. Наносекундная обработка

Абляция полированной поверхности n-легированной кремниевой пластины толщиной 380 мкм была обеспечена в режиме сканирования линейно-поляризованными наносекундными лазерными импульсами волоконного лазера (1040-нм, 120-нс по полувысоте) с изменяющейся энергией импульса 0.4 (пиковая поверхностная плотность энергии – 19 Дж/см², пиковая интенсивность – 0.16 ГВт/см²), 0.7 (пиковая плотность – 34 Дж/см², пиковая интенсивность – 0.28 ГВт/см²) и 1 мДж (пиковая плотность – 48 Дж/см², пиковая интенсивность – 0.4 ГВт/см²) в TEM₀₀-моде, повторяющихся с частотой $f = 20$ кГц. Падающие по нормали лазерные импульсы были сфокусированы на поверхности образца с помощью f-тета объектива гальваносканера NTF-Mark с антиотражающим покрытием и фокусным расстоянием 100 мм в круглое пятно с 1/e-радиусом $R_{1/e} \approx 25$ мкм (рис 2.8), обеспечивая максимальную пиковую поверхностную плотность энергии F до 48 Дж/см². Пластины кремния размером 1 см×1 см были расположены внутри стеклянного стакана с покровным слоем из сероуглерода толщиной 5 мм и сканировались со скоростью $V = 10-3000$ мм/с, соответствующей лазерной экспозиции $N = 0.35-100$ лазерных импульсов в точку, подсчитанных по формуле $N=2R_{1/e}f/V$.

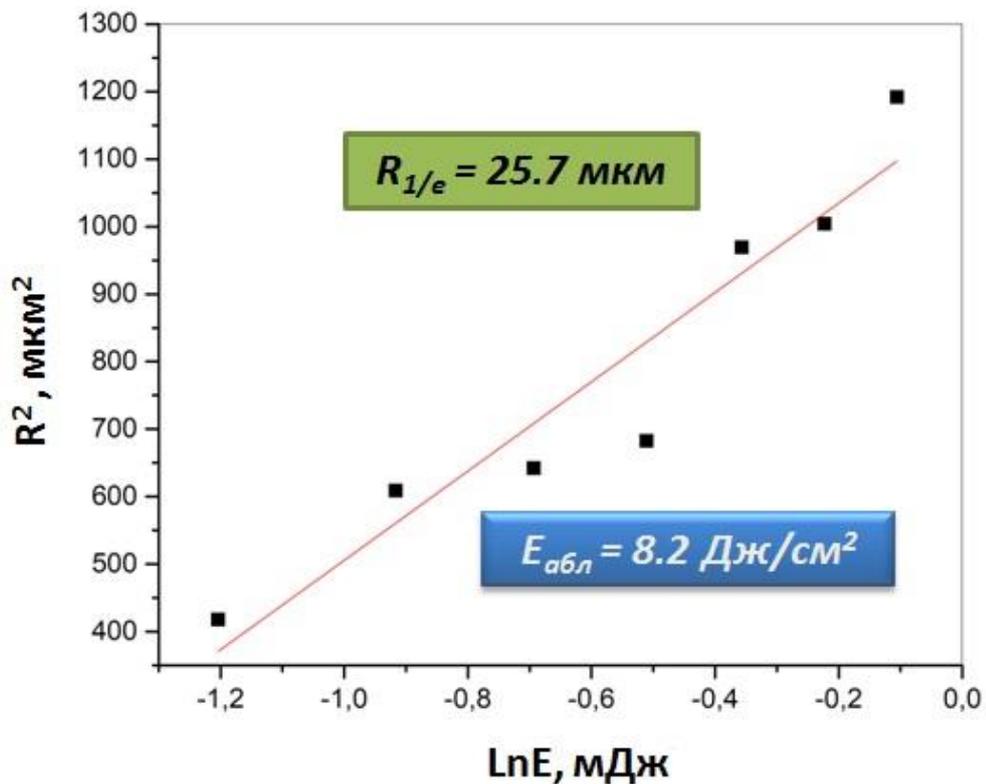
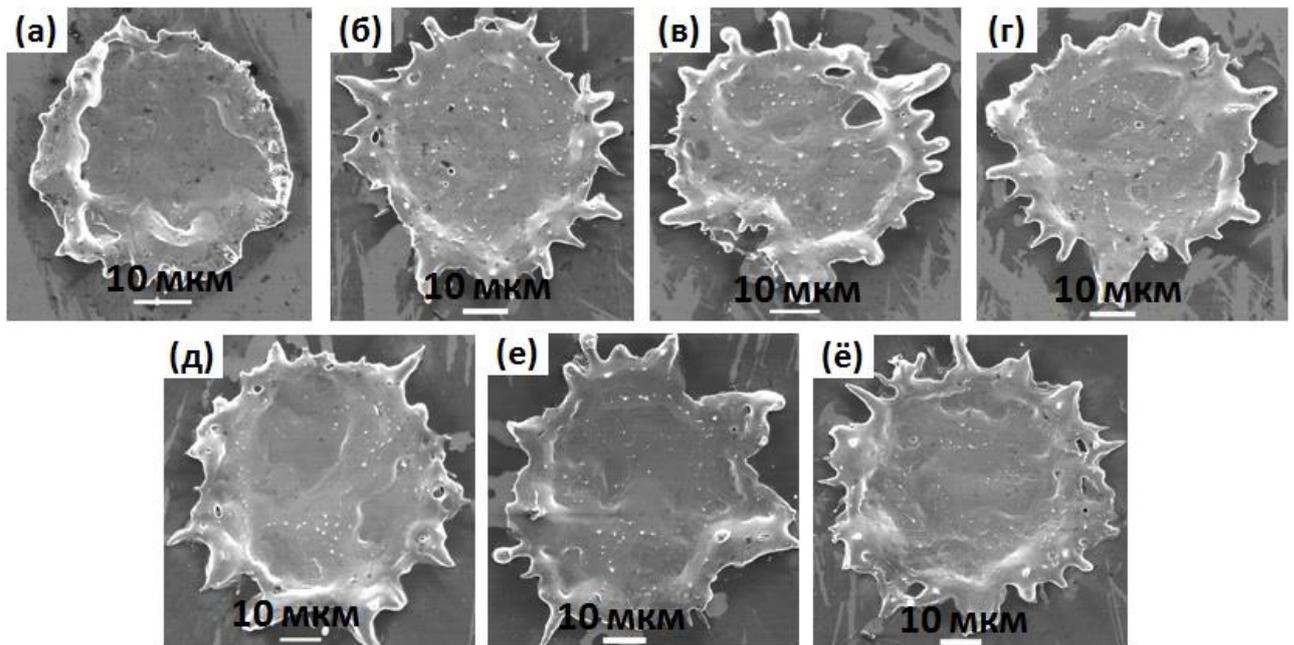


Рис. 2.8. (Сверху) Изображение СЭМ кратеров на поверхности кремния, сформированных в жидком сероуглероде наносекундными лазерными импульсами с различными энергиями: (а) 0.4, (б) 0.5, (в) 0.6, (г) 0.7, (д) 0.8, (е) 0.9, (ё) 1 мДж. (Внизу) график для определения порога абляции и $1/e$ -радиуса фокусировки.

2.3. Методы исследования

Визуализация рельефа поверхности осуществлялась с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) JEOL 7001F с увеличением до 200000х, а также оптического металлографического микроскопа Альтами-6 с приборным увеличением до 2000х.

Предварительный структурный анализ самого верхнего лазерного модифицированного слоя кремния проводился при комнатной температуре с помощью микро-спектроскопии комбинационного рассеяния (микроскоп-спектрометр U-1000, JobinYvon) с длиной волны накачки 488 нм луча аргонового лазера, сфокусированного в пятно размером 5 мкм.

Локальный химический состав сверхлегированной поверхности кремния с пространственным распределением элементов изучались методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДРС) при помощи дополнительного детектора INCA (Oxford Instruments), встроенного в СЭМ. Энергия кинетических электронов в падающем пучке могла изменяться в диапазоне 4-30 кэВ.

Химические связи атомов кремния, серы и углерода в модифицированном поверхностном слое толщиной 10-20 нм изучалось с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Фотоэлектронные спектры были получены с помощью линии Mg-K α аналитического модуля SPECS, включающего спектрометр РФЭС (электронный анализатор энергии Phoibos 150) с точностью энергии до 0,1 эВ и точностью состава 0,15 ат.% (линия Au 4a7/2 при 84,00 эВ в качестве стандарта).

Подробное изображение с большим увеличением и структурная характеристика наноструктурированного слоя исследовались с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) с использованием микроскопа JEOL JEM-2100F (ускоряющее напряжение – 200 кВ, двухточечное разрешение – 0,19 нм), оборудованного модулем энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДРС) INCA (Oxford Instruments).

Поперечные сечения образцов для ПЭМ были приготовлены обычным способом, включая механический распил образца или ионно-пучковую резку (ионы Ar^+ с энергиями 4 кэВ). Электронная дифракция выбранной области (SAED) образцов была получена с использованием селективной апертуры 100 нм. Карты элементов были получены в режиме сканирования (ВПЭМ), используя размер пятна 1 нм для увеличения скорости сбора спектра.

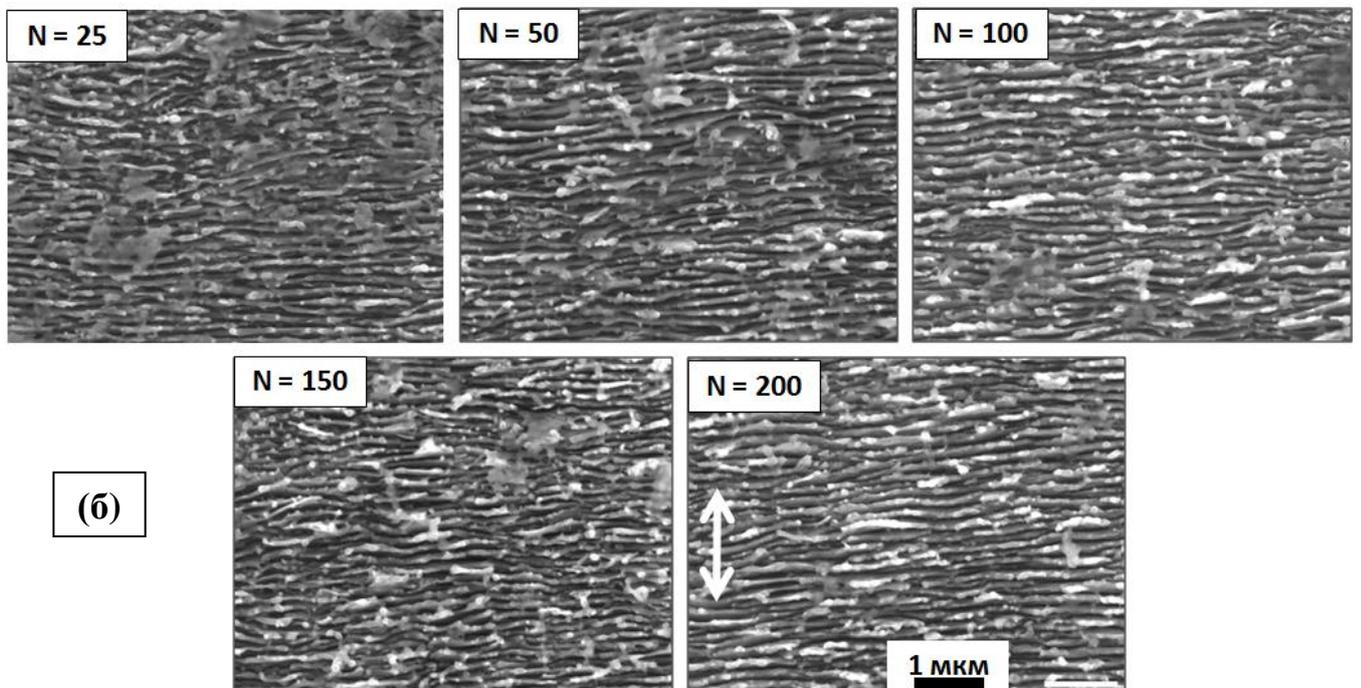
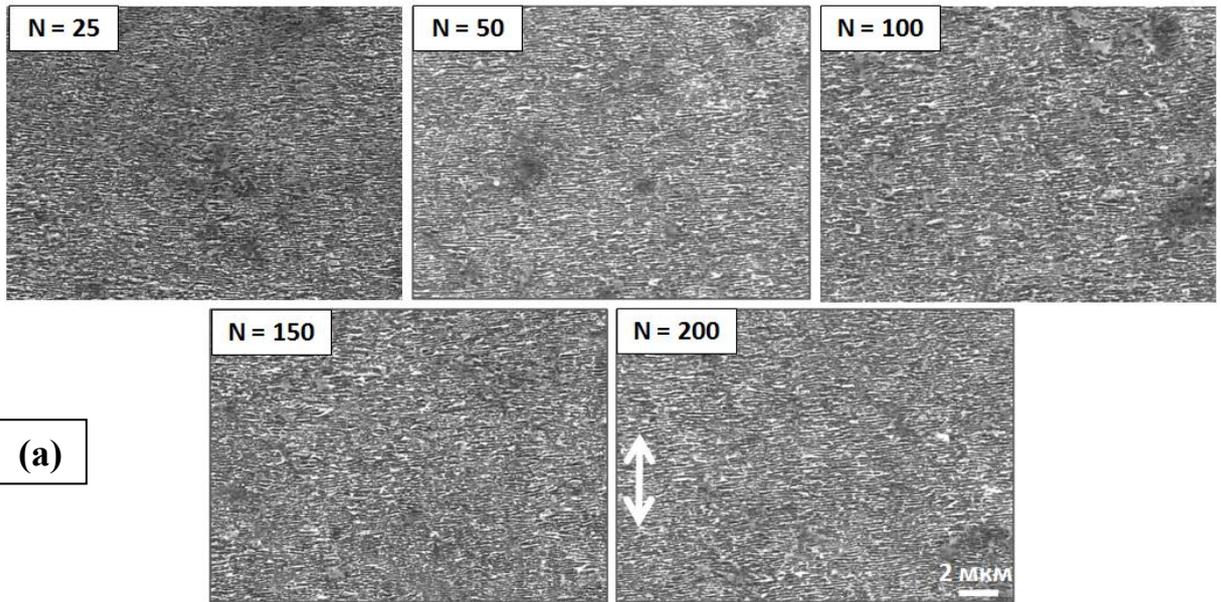
Нормированные спектры ИК-пропускания обработанных лазером участков кремния относительно эталонного необработанного образца (нелегированного и атомно-гладкого образца пластины кремния) были получены в вакуумированной камере с использованием интегрирующей золотой сферы в диапазоне энергий $400-7600\text{ см}^{-1}$ (1.3- 25 мкм) с помощью ФТ-ИК-спектрометра V-70 (Bruker).

ГЛАВА 3. ТЕКСТУРИРОВАНИЕ И СВЕРХЛЕГИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ КРЕМНИЯ ПРИМЕСЬЮ СЕРЫ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ФЕМТО- И ПИКОСЕКУНДНЫХ ЛАЗЕРНЫХ ИМПУЛЬСОВ

В данной главе в сравнительной форме представлены результаты фемто- (0.3 пс) и пикосекундного (10 пс) лазерного нано/микроструктурирования и сверхлегирования поверхности кремния при ее обработке в среде жидкого сероуглерода в зависимости от экспозиции (числа лазерных импульсов, падающих в точку - $N = 25-200$).

3.1. Текстура поверхности

В результате лазерного нано/микроструктурирования и сверхлегирования поверхности кремния УКИ в среде жидкого сероуглерода с варьируемой экспозицией получены гомогенные регулярные одномерные массивы кремниевых нанорешёток (Рис. 3.1), ориентированных перпендикулярно поляризации лазера, подобно обычным поверхностным решёткам, но с необычно малым периодом – порядка 0.1 мкм. Эти нанорешётки демонстрируют упорядоченную структуру в виде ультратонких (толщина <30 нм) и необычно высоких (<1 мкм, аспектное отношение сторон >5) двумерных наноллистов.



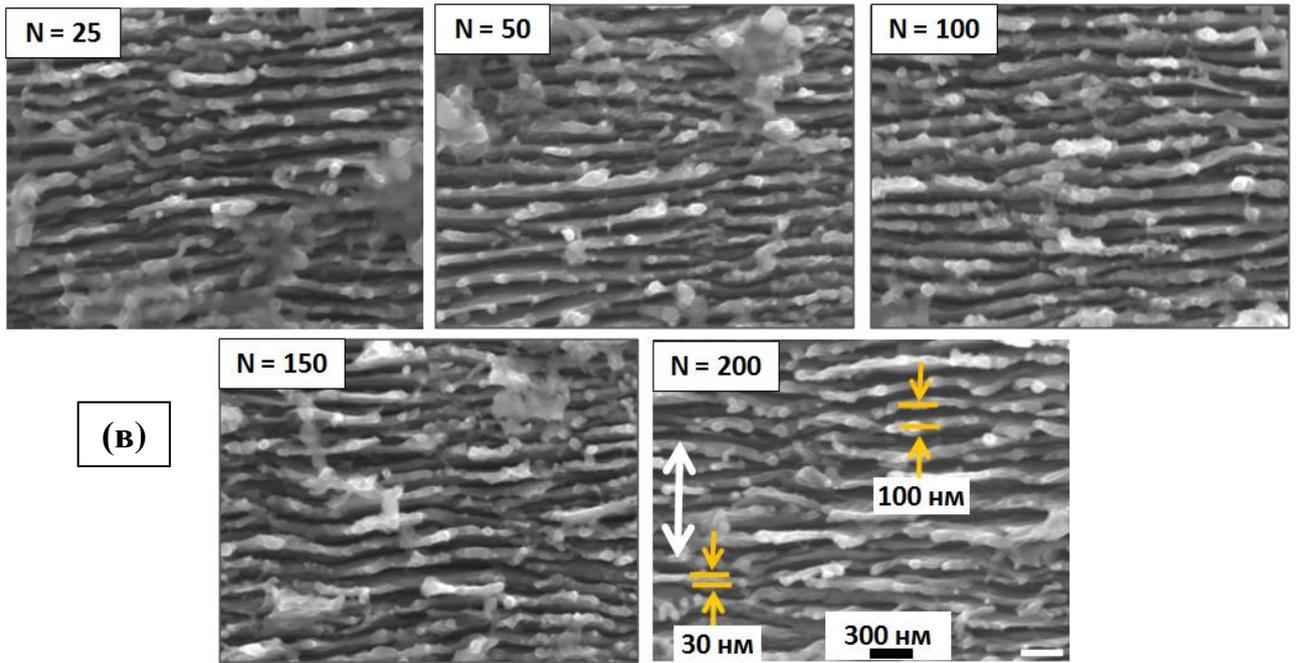
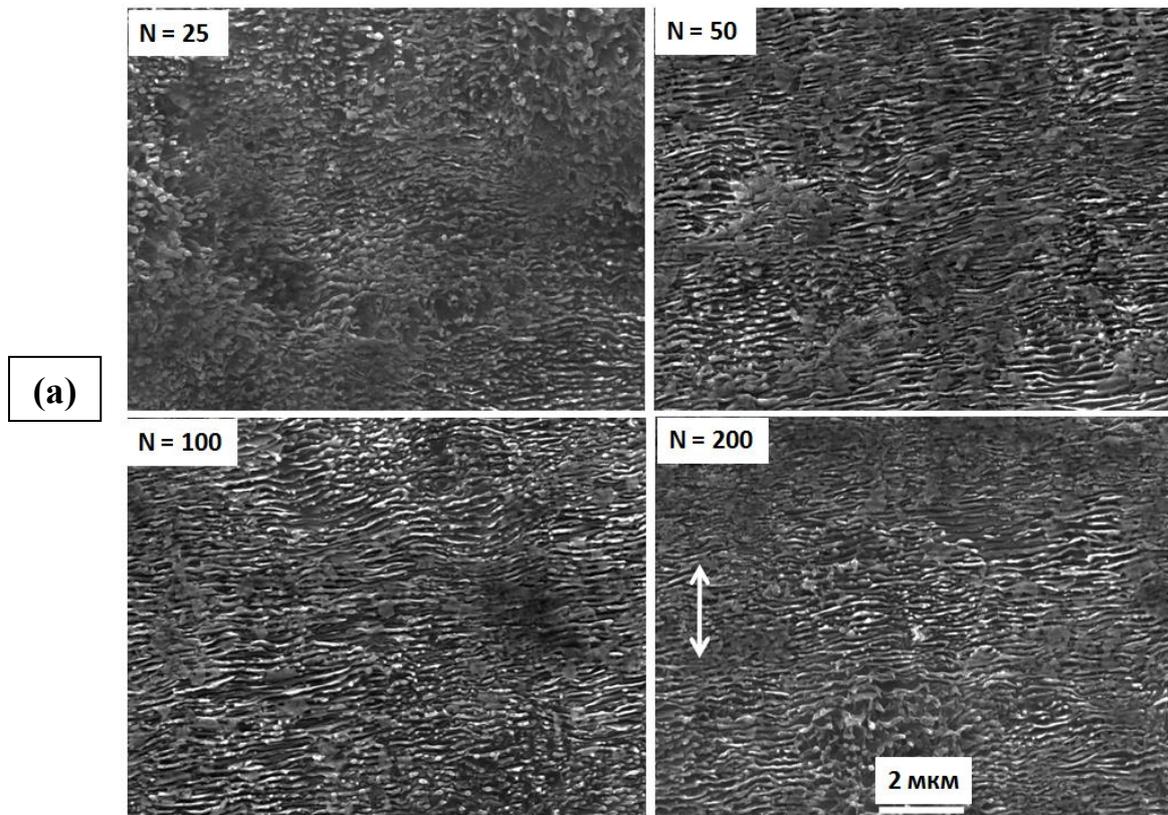


Рис. 3.1. СЭМ – снимки под углом (40°) СЭМ наноструктур на поверхности кремния при малом и большом увеличении для лазерных импульсов длительностью 0.3 пс с (а) малым, (в) средним и (б) высоким увеличением. Белая стрелка показывает направление поляризации лазерного излучения.



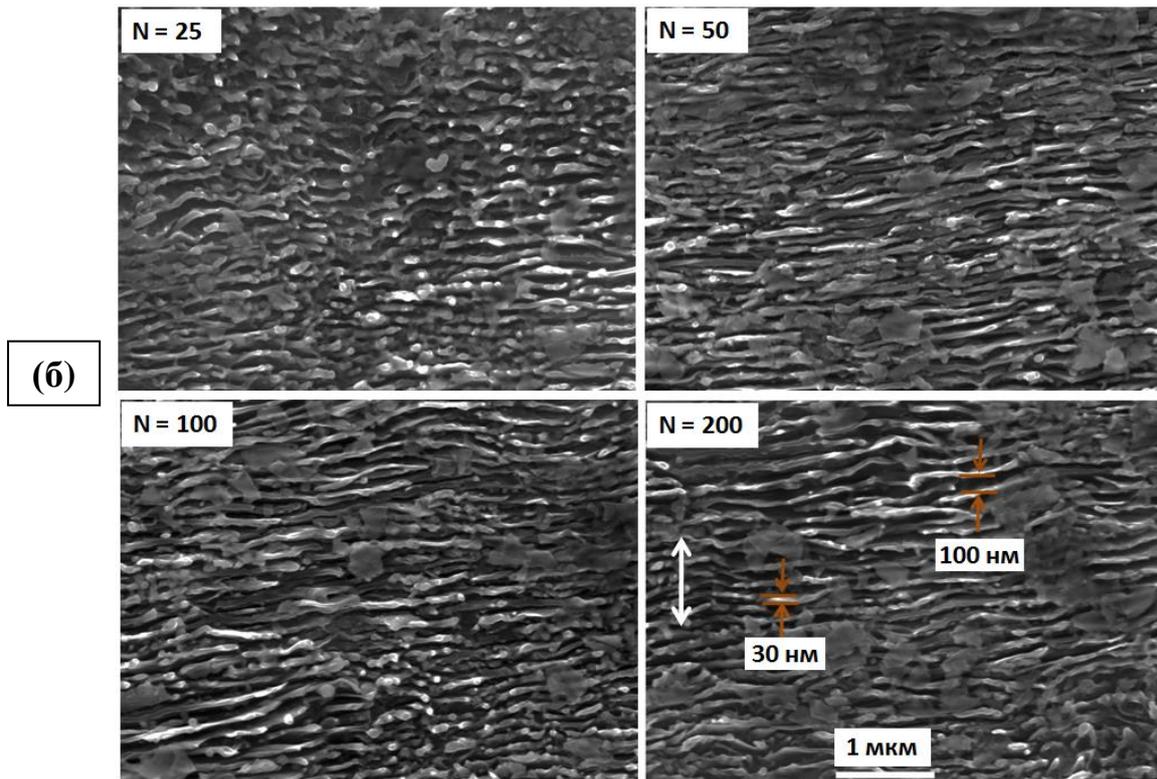


Рис. 3.2. СЭМ – снимки под углом (40°) СЭМ наноструктур на поверхности кремния при малом и большом увеличении для лазерных импульсов длительностью 10 пс с (а) малым и (б) высоким увеличением. Белая стрелка показывает направление поляризации лазерного излучения.

Для сравнения, при лазерном нано/микроструктурировании поверхности кремния УКИ в атмосфере воздуха с варьируемой экспозицией получены однородные регулярные одномерные массивы кремниевых решёток также с нормальной ориентацией штрихов (перпендикулярно поляризации лазерного излучения), но с обычным околотоволновым периодом порядка 1 мкм, который немного уменьшается с ростом экспозиции (Рис.3.3).

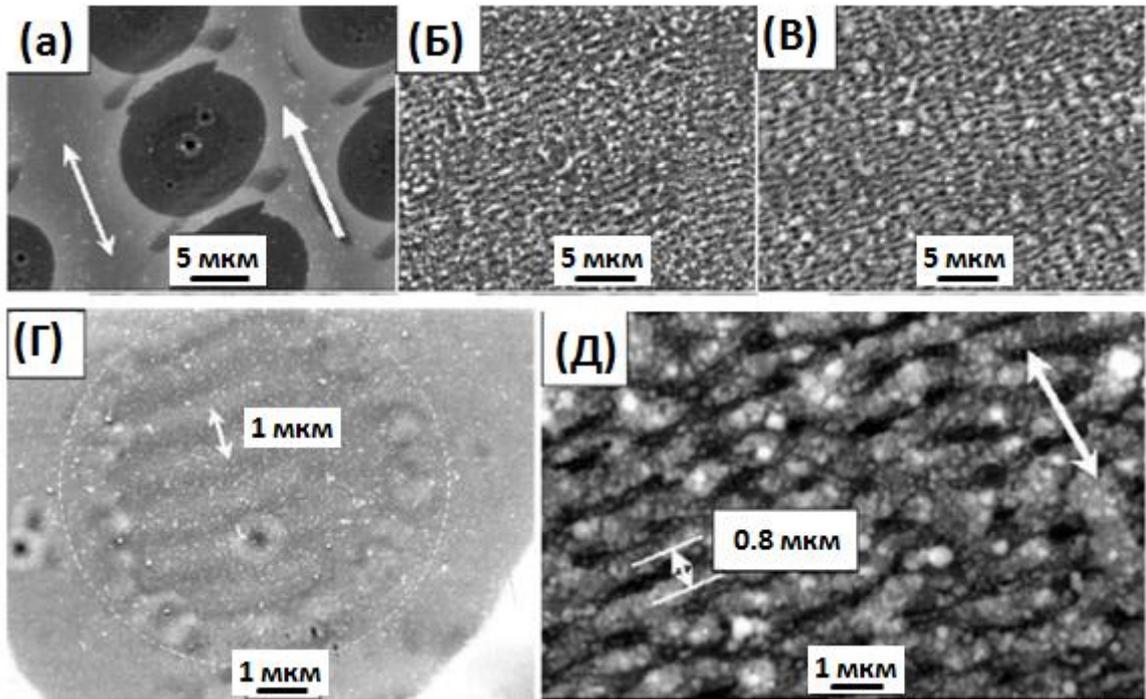


Рис. 3.3. СЭМ – снимки в нормальном падении микроstructures поверхности кремния при малом и большом увеличении для наносекундных лазерных импульсов при экспозиции $N = 1$ (а,г), 3 (б) и 10 (в,д) импульсов. Белая стрелка показывает направление поляризации лазерного излучения [134].

3.2. Кристаллическая структура поверхности

В сравнении с обыкновенными созданными лазером решётками на кремниевых поверхностях в воздухе или других газах, кремниевые нанорешётки, созданные ультракороткими суб- и пикосекундными УКИ в жидком сероуглероде (CS_2) показывают в своих спектрах комбинационного рассеяния только основную полосу оптических фононов (нормальное положение пика $\approx 520.8 \text{ см}^{-1}$ и максимальная ширина при полувысоте $\approx 7.6 \text{ см}^{-1}$) (Рис. 3.4). В частности, при фемтосекундном лазерном наноструктурировании кремниевые наноленты (Рис. 4а,б) показывают только смещённую основную полосу оптических фононов при $\approx 519 \text{ см}^{-1}$ (максимальная ширина при полувысоте $\approx 8.0 \text{ см}^{-1}$) без какого-либо заметного

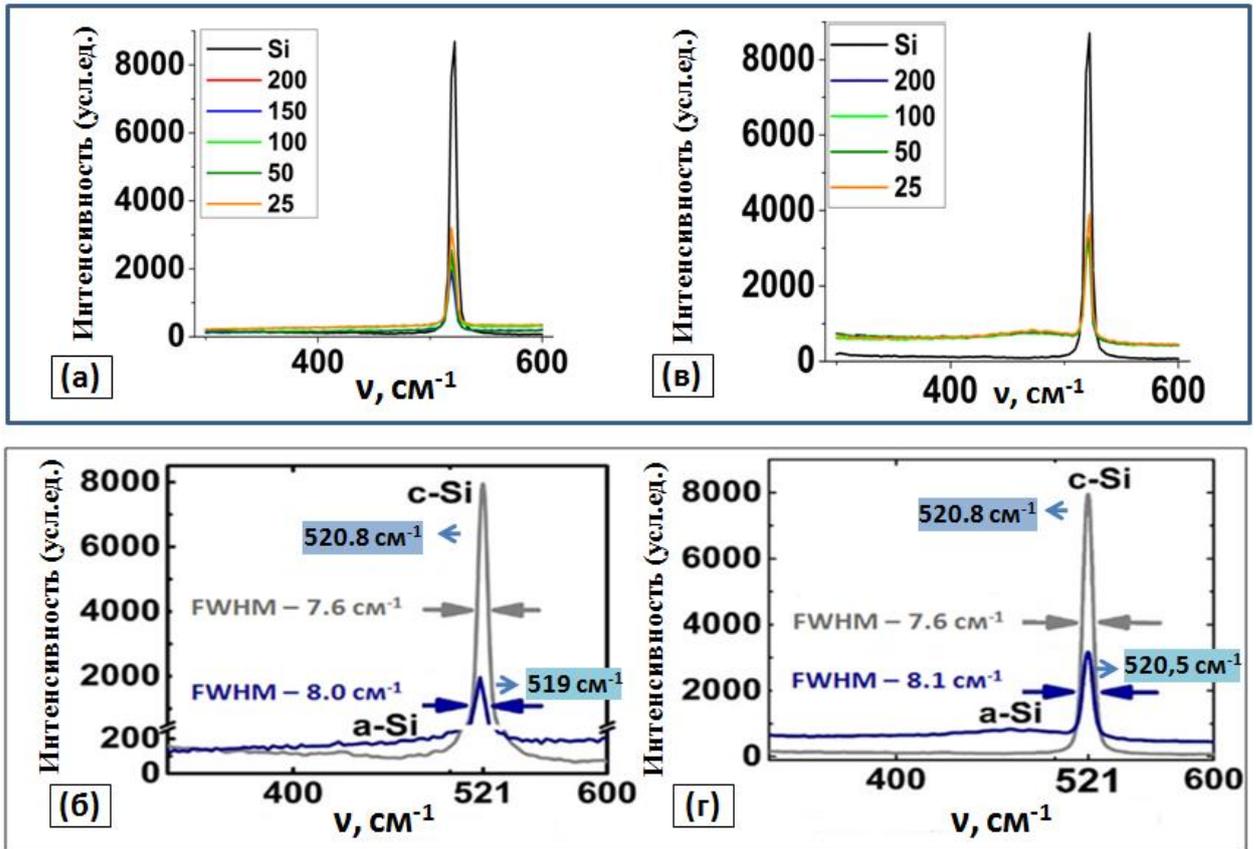


Рис. 3.4. Спектры комбинационного рассеяния для исходного (серый цвет) и лазерно-модифицированного (синий цвет) кремния (длительность лазерных импульсов – 0.3 пс (а,б) и 10 пс (в,г)).

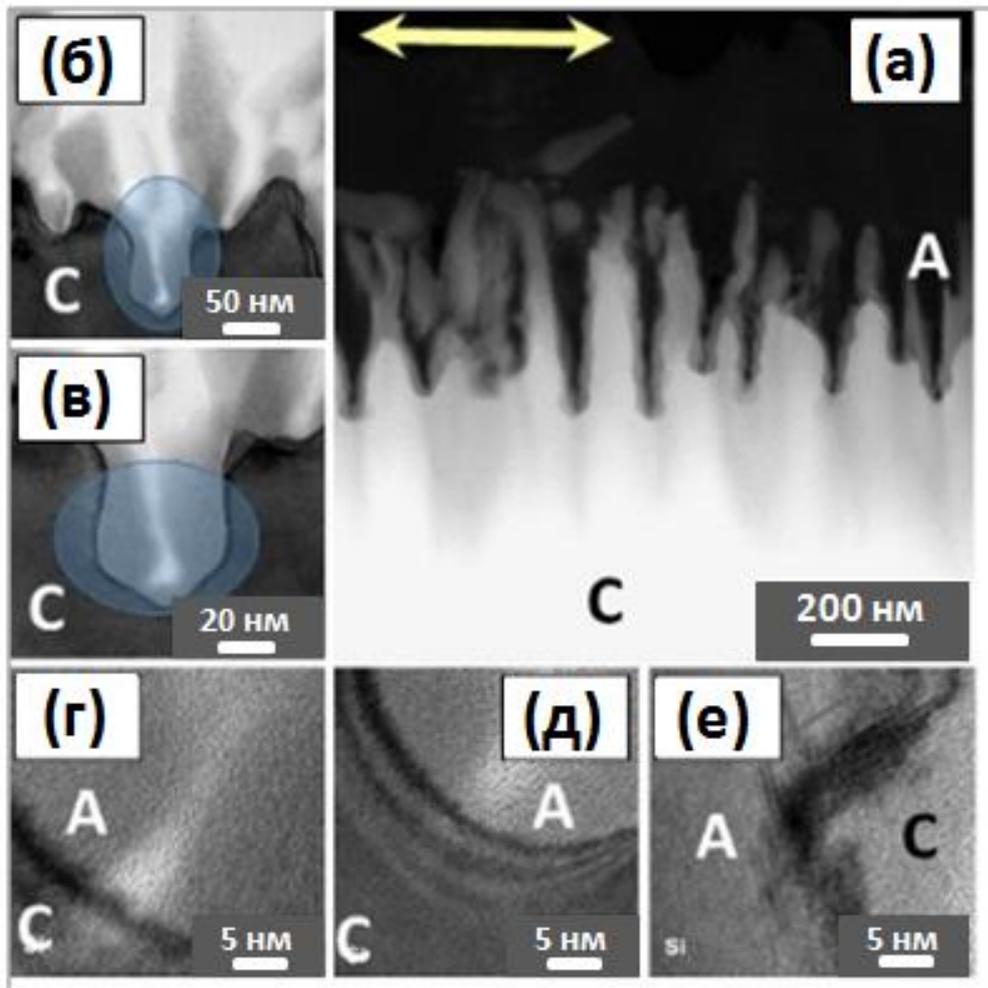
содержания a-Si при 470 см^{-1} (Рис. 3.4а). Напротив, при пикосекундном лазерном воздействии кремниевые наноленты (Рис. 3.4в,г) показывают слабосмещённую полосу оптических фононов при $\approx 520.5 \text{ см}^{-1}$ (максимальная ширина при полувысоте $\approx 8.1 \text{ см}^{-1}$) и слабую полосу a-Si при 470 см^{-1} (Рис. 3.4в).

Наблюдаемые постоянные “красные” смещения спектра на $\sim 0.1\text{-}0.4\%$ отражают возрастающие остаточные растягивающие напряжения в верхнем слое наноструктурированного кристаллического кремния, вероятно вызванных включенными более плотными аморфными и находящимися под высоким давлением нанокристаллическими фазами (см. Рис. 3.5 ниже). Вызванное напряжениями смещение спектра главного пика, сопровождающееся слабым увеличением полуширины, указывает на преобладающий гидростатический

(диагональный), нежели девиаторный (внедиагональный) компонент тензора напряжений. Остаточные напряжения, усредненные по 488-нм глубине проникновения лазера в изменённом кристаллическом слое, являются напряжениями растяжения, и их величины можно оценить, используя калибровочные коэффициенты $C \approx 4$ или $1.88 \text{ см}^{-1}/\text{ГПа}$, как $\leq 0.1-0.4 \text{ ГПа}$, на минимальном уровне в сравнении с напряжениями, индуцированными во время “сухого” нанотекстурирования фемтосекундным лазером поверхностей кремниевых пластин в схожих условиях. Такая устойчивая кристалличность нанотекстурированной поверхности кремния, незначительные следы кремниевых фаз высокого давления и связанных остаточных напряжений удивительны с точки зрения сильной пертурбации внутри текстурированного лазером слоя с помощью значительной химической модификации [23].

В противоположность результатам исследования комбинационного рассеяния, ПЭМ визуализация с высоким увеличением поперечных сечений образцов, обработанных УКИ обеих длительностей, однозначно указывает на присутствие и кристаллических (С), и аморфных (А) фаз кремния (Рис. 3.5). Первая, кристаллическая фаза образует основания нанорешёток 200-400-нанометровой глубины, с той же (когерентной) кристаллической структурой Si(100), что и кристаллический объёмный материал. Однако, вторая, аморфная фаза образует периодические ультратонкие и высокие нанопипы на Рис. 3.5 (сечение кремниевых нанолистов) с их большим ($\sim 3-10$) аспектным отношением и минимальными нанокристаллическими (тёмными) включениями (см., напр., изображения а,е - з в верхней части Рис. 3.5). При этом возникает пренебрежимо тонкий аморфный слой, покрывающий находящиеся между шипами канавки и их стенки (Рис. 3.5в,г,д). Общее содержание аморфной фазы, в силу высокого аспектного отношения для аморфных нанопипов, хорошо согласуется с спектрами комбинационного рассеяния на Рис. 3.4. Сверх того, на Рис. 3.5а в верхней части неаблированные, но глубоко аморфизованные канавки (серые области) проявляются после фемтосекундного лазерного наноструктурирования. По всей видимости, это указывает на эффективное поглощение света в канавках и

высоконаправленную передачу в кремниевую подложку, при этом меньшая длительность лазерного импульса – 0.3 пс против 10 пс – обеспечивает минимальное расплывание вложенной энергии из областей на дне канавок.



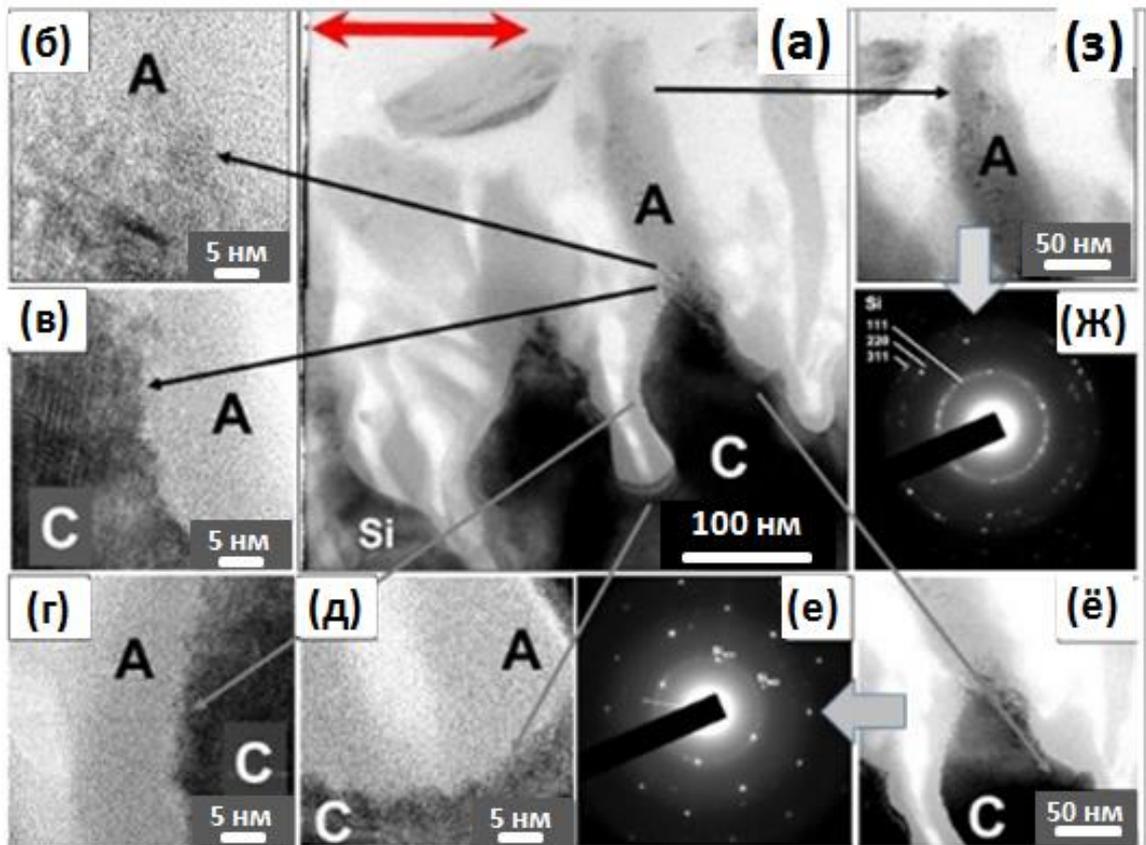


Рис. 3.5. ПЭМ визуализация в сечении наноллистов кремния, полученных в жидком сероуглероде под действием лазерных импульсов длительностью 0.3 пс (сверху) и 10 пс (внизу), где (а) – общий вид с кристаллической (С) и аморфной (А) фазами, а другие снимки – ПЭМ изображения или электронные дифрактограммы (см. текст). Двухсторонняя стрелка показывает направление лазерной поляризации.

В отличие от нанорешёток, сформированных на поверхности кремния в среде жидкого сероуглерода, на воздухе формируются решетки с той же нормальной ориентацией (штрихи перпендикулярны направлению лазерной поляризации), но с околотоволновым периодом порядка 1 мкм и низким аспектным отношением ~ 1 (Рис.3.6). Кристаллическая структура штрихов представлена кристаллическим кремнием с включениями аморфного кремния и нанокристаллитов фаз высокого давления кремния [134].

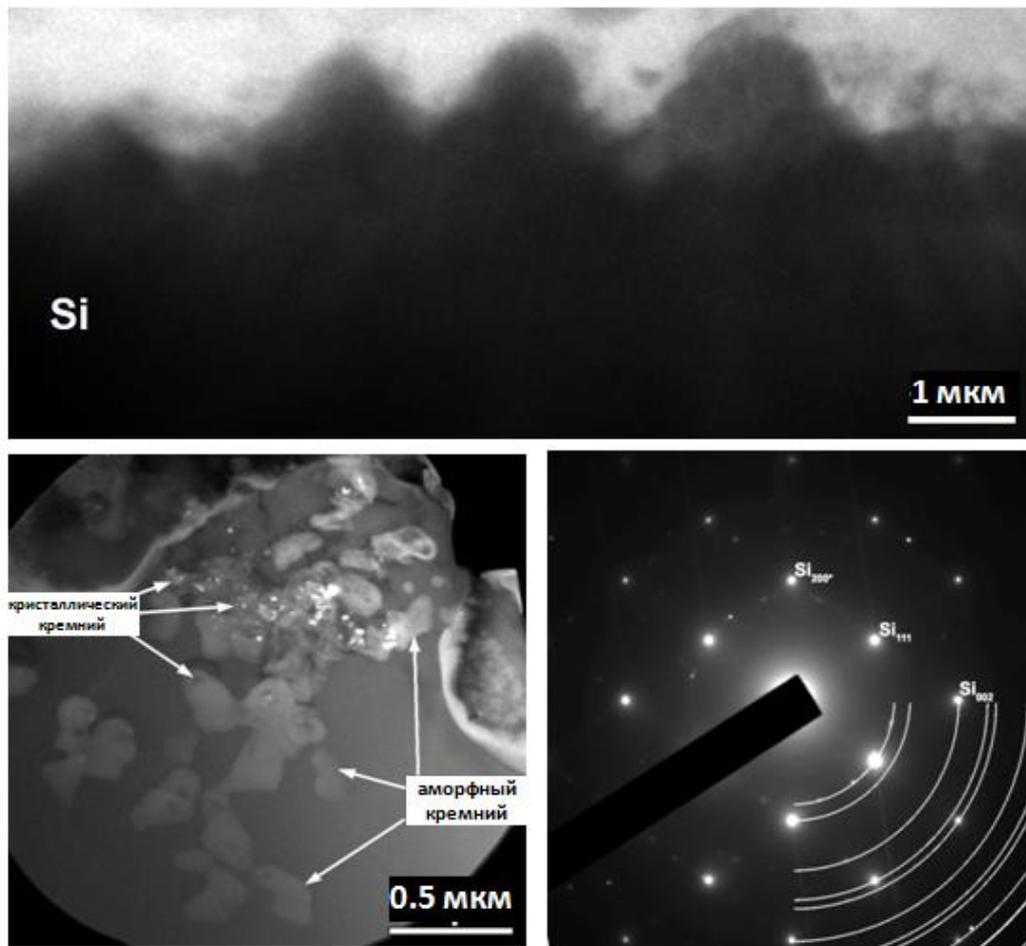


Рис. 3.6. (сверху) Изображение сечения приповерхностной области образца. (внизу) Изображение структуры приповерхностной области и соответствующая картина электронной дифракции (для оценки приведены фрагменты колец, соответствующие кристаллической фазе кремния структуры типа алмаза) [134].

3.3. Сверхлегирование поверхности

Исследование химического состава наноструктур поверхности кремния, созданных фемто- и пикосекундными лазерными импульсами, методом энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектроскопии показывает на Рис. 3.7 их общий состав, усреднённый по модифицированным слоям поверхности и состояниям химических связей (смотри неоднородное пространственное распределение элементов по сечению структур на Рис. 3.8, а химический анализ по состояниям – на Рис. 3.9). В частности, для фемтосекундной лазерной обработки этот анализ на Рис. 3.7а указывает очень малую вариацию загрязнения

углеродом (13-17 ат. %) и кислородом (7-8 ат. %) с увеличением числа импульсов $N = 25-200$ импульсов в точку. Для пикосекундных лазерных импульсов содержания этих элементов меняются как функции N более существенно – 12-22 ат. % (C) и 5-11 ат. % (O).

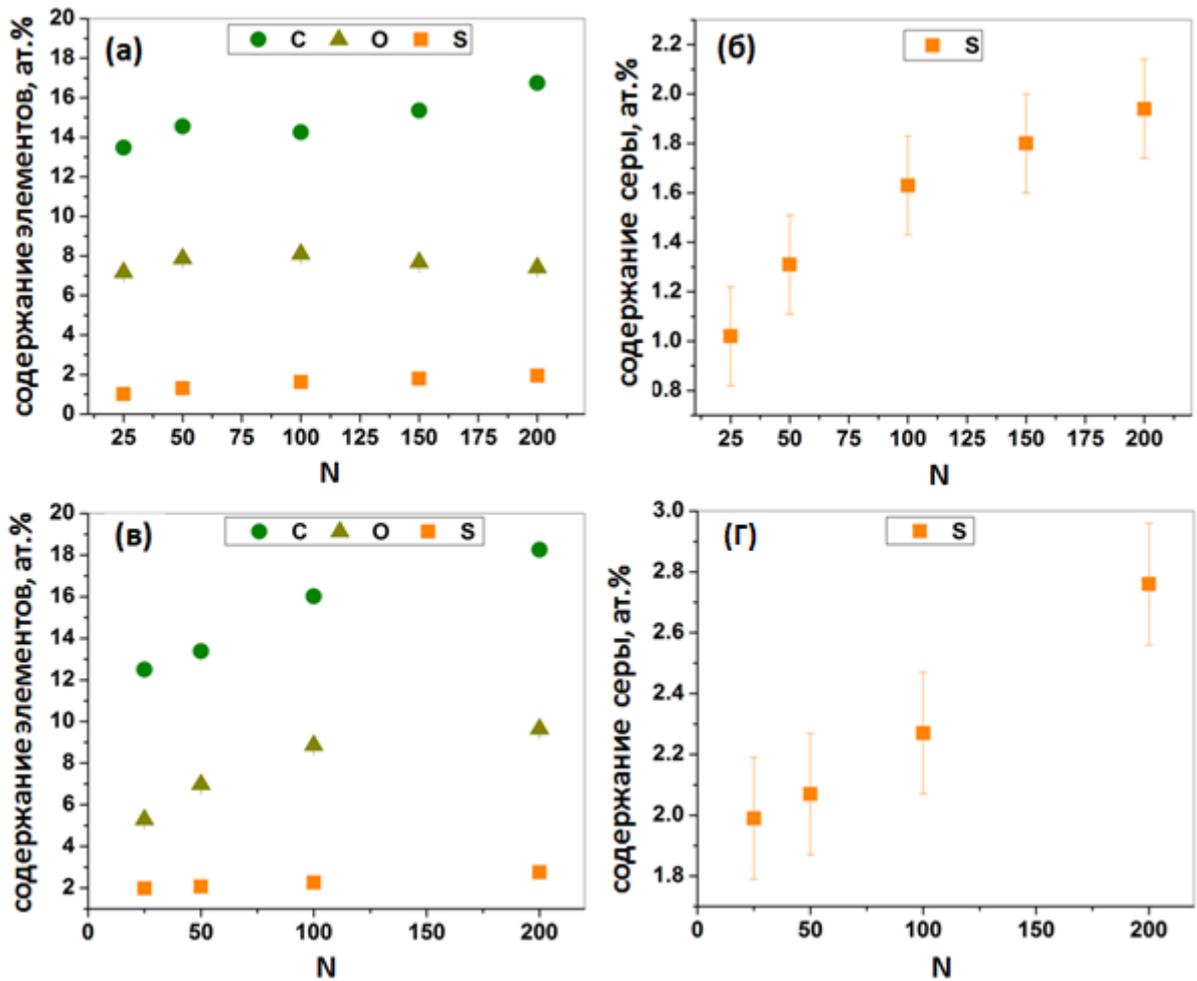


Рис. 3.7. Содержание углерода (C), кислорода (O) и серы (S) в нанолитах кремния в случаях фемто- (а,б) и пикосекундной (в,г) лазерной обработки при плотности энергии 1 Дж/см² и различных экспозициях N.

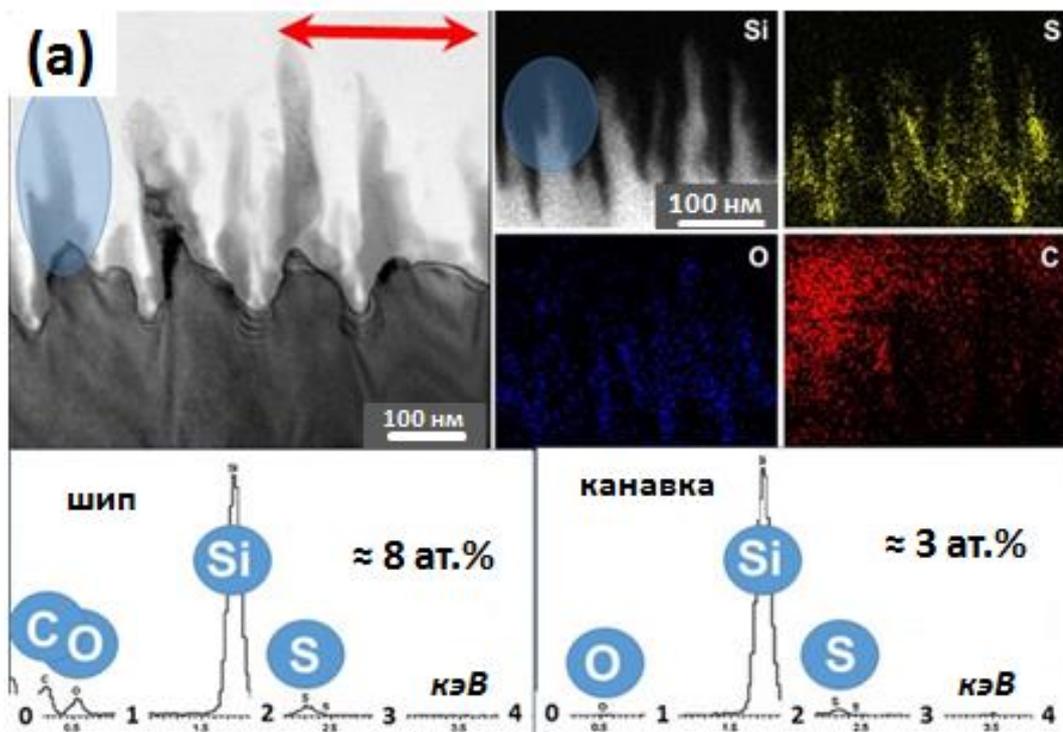
Напротив, соответствующее содержание серы при этом монотонно возрастает относительно N в обоих случаях, указывая на продолжительное сверхлегирование до постоянных уровней 2 ат. % (0.3 пс) и 3 ат. % (10 пс). Эти анти-коррелирующие тенденции для углерода/кислорода и серы несомненно

указывают на вторичный характер процессов окисления и науглероживания структур (во время хранения образцов), в то время как сверхлегирование серой происходит во время лазерной обработки внутри модифицированного поверхностного слоя.

Химический микро-анализ сечений образцов демонстрирует избыток серы в аморфных наношипах, созданных фемто- и пикосекундными лазерными импульсами (Рис. 3.8), которые, вероятно, созданы путем переосаждения аблированного кремния в пузыре CS_2 -пара, появляющегося и существующего в микросекундном временном диапазоне на нагретой лазером поверхности. В частности, наноструктуры, созданные фемтосекундными лазерными импульсами, показывают значительно более высокое содержание серы в канавках (2-4 ат. % на Рис. 3.8а против 1-2 ат. % на Рис. 3.8б для случая пикосекундных лазерных импульсов), что всё ещё много меньше, чем содержание серы в наношипах (до 8 ат. % на Рис. 3.8а). Также, общее окисление лазерно-индуцированных нанорешёток в этом случае намного меньше. В то же время, все остальные свойства нанорешёток также не изменяются. Это подразумевает, что атомная сера растворяется в аморфных шипах, нежели осаждается на их нанокристаллических границах, что благоприятно для формирования донорных состояний серы с сильным ИК-поглощением.

Более того, в этом конкретном случае газообразные серосодержащие продукты разложения CS_2 – в основном в горячем абляционном факеле и в меньшей степени на нагретой лазером поверхности кремния (т.е. в канавках рельефа), которые наличествуют в аморфных шипах, являются химическим маркером, указывающим на формирование кремниевых аморфных шипов путём фазового переосаждения пара, нежели чем через потенциальное отверждение кремния, расплавленного множественными импульсами лазера. В то же самое время, изобилие серы в наношипах, являющихся также в значительной степени гомогенными в наномасштабе, потенциально указывает на высокую степень перемешивания и со-осаждения продуктов абляции кремния и разложения CS_2 ,

что может быть выполнено уже в самом первом цикле расширения/сжатия пузыря пара. Напротив, кислород присутствует в лазерно-модифицированном слое в анти-коррелированной манере – в основном на аморфизованных стенках нанолентов, очевидно, в результате окисления оборванных связей кремния во время последующего хранения образца в воздушной среде, но не внутри аморфных шипов, сформированных в бескислородной жидкой CS_2 -среде. Также, в анти-корреляционной манере относительно серы находится содержание углерода, которое связано не с аморфными шипами, как одного из возможных продуктов разложения струйной реакции $CS_2 \rightarrow CS+S$, но с заполнением стенок канавок (схоже с кислородом) и самих полостей, так же, как и с вершинами нанолентов и пространством над поверхностью образца. Отдельное расположение углерода в сравнении с серой может указывать на 1) более высокотемпературный путь разложения в факеле $CS_2 \rightarrow C+2S$ (вместо более мягкого $CS_2 \rightarrow CS+S$), приводящий к наличию углеродистых кластеров и их переосаждению, и/или 2) обычное *postfactum* загрязнение всей поверхности образца внешними органическими загрязнителями и/или углеродистым клеем, используемым для фиксации образца в течение ПЭМ-анализа.



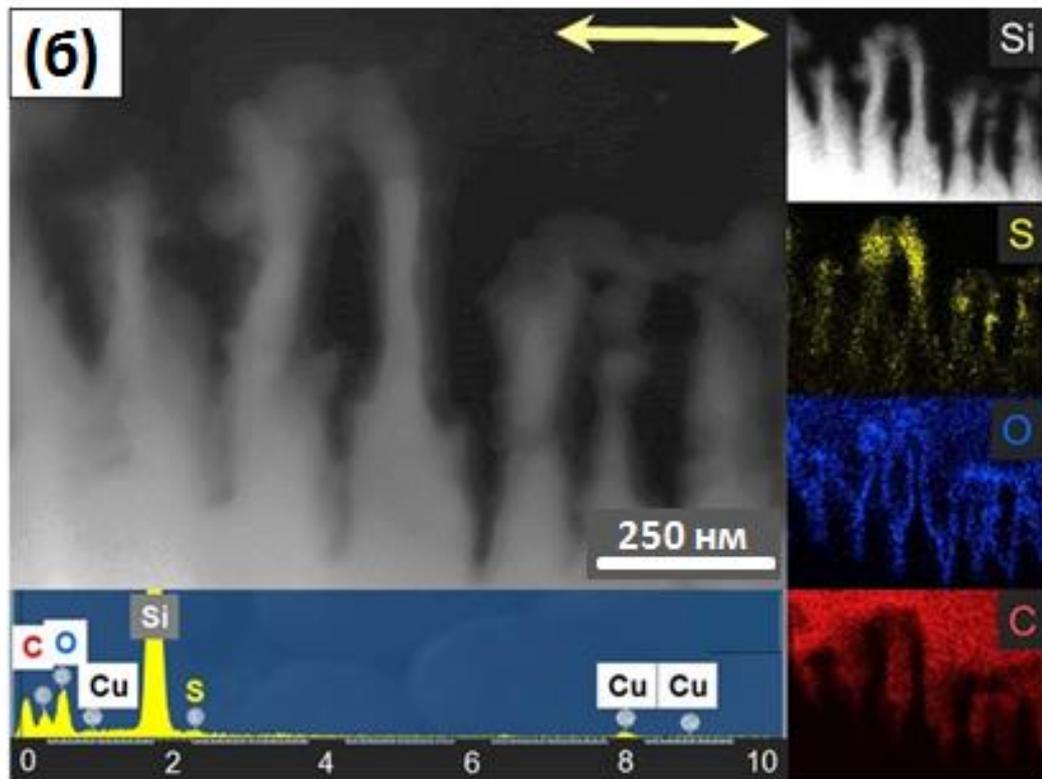


Рис. 3.8. ПЭМ-снимки и ЭДРС – карты элементов (Si, S, O, C) для пучка с энергией 5 кэВ в сечении нанолентов кремния, сформированных фемто- (а) и пико-секундными (б) лазерными импульсами. Присутствие меди обусловлено медным держателем образцов. Двойная горизонтальная стрелка на ПЭМ-снимках показывает направление лазерной поляризации.

Сохранение кристалличность кремния может подразумевать преобладающую седиментацию легирующих примесей на внешней поверхности пластины, границах нанозёрен и внутри отвержденного (потенциально аморфного) материала, как показано с помощью нашего анализа РФЭС при съемке с поверхности. Он указывает на несколько легирующих состояний серы, кислорода и углерода в лазерно-модифицированном поверхностном слое (Рис. 3.9). Конкретно, сера имеет два основных состояния – окисленные сульфиты/сульфаты – 65-75 ат. %, содержание выше для 10-пс импульсов) и чистое осаждённое (S^0 , S_n^{2-} – 25-35 ат. %, содержание выше для 0.3-пс импульсов). Для обеих длительностей УКИ, углерод присутствует почти в одинаковом количестве и преимущественно в форме C-S и C-O (спиртовые, карбоксильные и

карбонатные группы) связей, с минимальным содержанием С-С связей (10%). Эти результаты указывают на состояние адсорбции кислорода и углерода в основном на модифицированной поверхности в форме небольших органических молекул с единственным атомом углерода в каждой, идеально согласуясь с поперечным элементным ЭДРС картографированием на Рис. 3.7. Однако, сера распределена между поверхностной (окисленная, науглероженная) и внутренней (кластерная) формами, где последняя обеспечивает значительно усиление широкополосного или селективного ИК-поглощения в кремнии (см. Рис. 3.10 ниже). Обобщая, ЭДРС и РФЭС анализы при съемке с поверхности позволяют охарактеризовать как общие легирующие концентрации, так и их структурные состояния в изменённом материале, в то время как поперечный ЭДРС представляет их пространственные распределения по глубине и структуре модифицированного слоя.

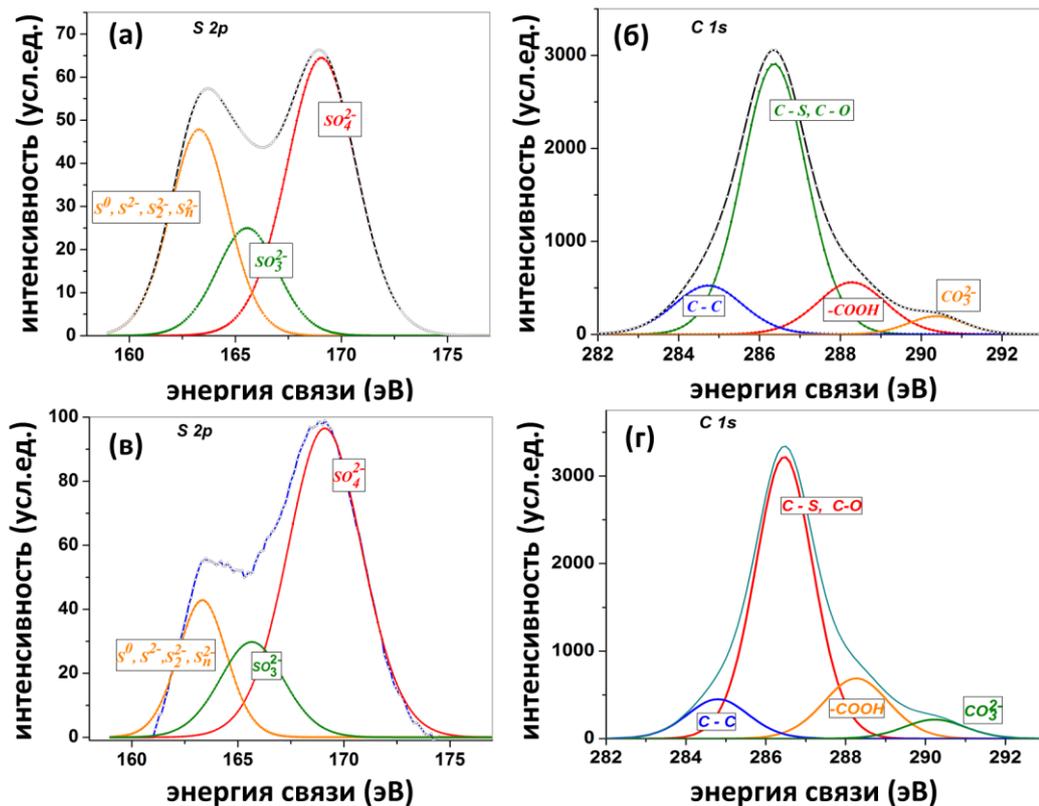


Рис. 3.9. РФЭС спектры состояний серы (S) и углерода (C) для образцов, обработанных фемто- (а,б) и пикосекундными (в,г) лазерными импульсами.

Спектральное отнесение сделано с помощью базы данных NIST.

3.4. Оптические свойства

Широкополосная ИК спектральная характеристика участков кремния, структурированных при $N = 25-200$ импульсов в точку и кажущихся чёрными в белом свете (Рис. 3.10, вставки), была выполнена в режиме пропускания для диапазона $500-7500 \text{ см}^{-1}$ (1.3-20 мкм, Рис. 3.10а,б). Наноструктурированные лазером области кремния показывают плоский спектральный отклик в их пропускающей способности от среднего до ближнего ИК-диапазона и монотонное уменьшение относительно N (Рис. 3.10а,б), с оптической плотностью модифицированного поверхностного слоя, изменяющейся наоборот (Рис. 3.10в,г). Оптическая плотность αd (Рис. 3.10) рассчитывалась с использованием нормированного пропускания (отношения коэффициента пропускания T для наноструктурированной и сверхлегированной поверхности кремния и коэффициента пропускания T_0 исходного кремния) для толщины модифицированного слоя d и эффективного коэффициента экстинкции α

$$\frac{T}{T_0} \approx \exp(-\alpha d) \quad (3.1)$$

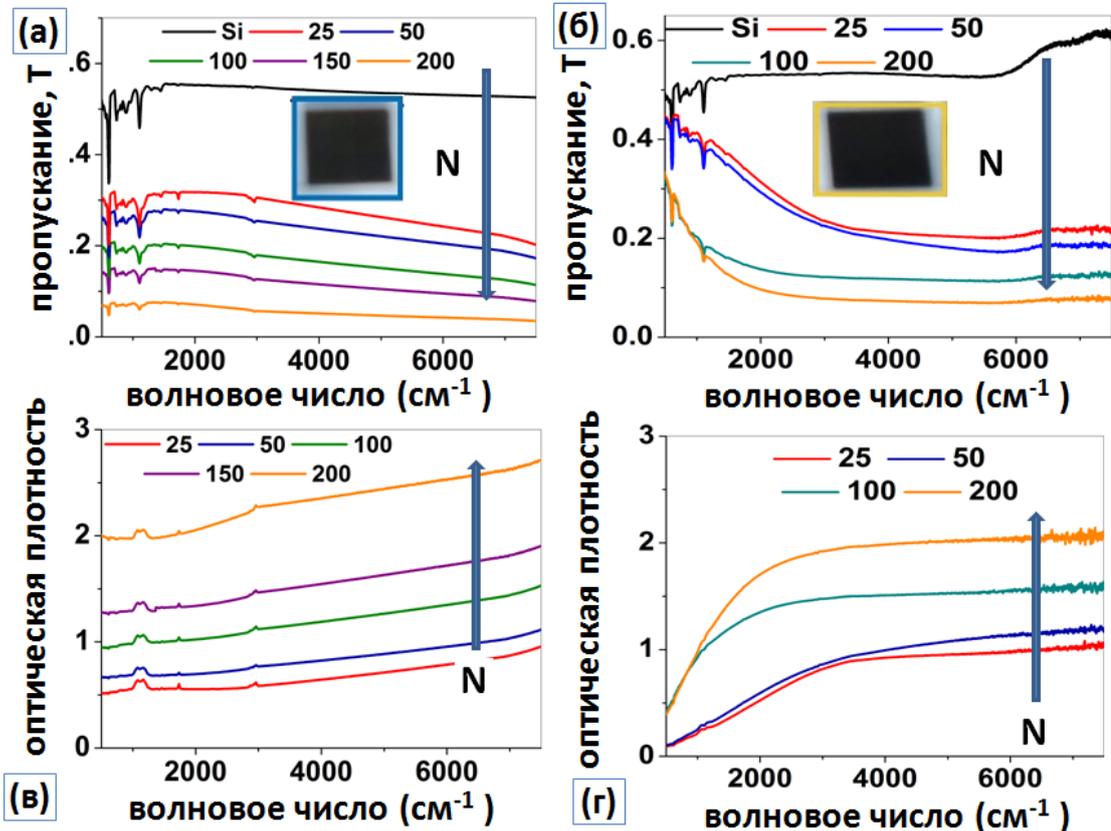


Рис. 3.10. Фурье-спектры ИК пропускания (а,б) и оптической плотности (в,г) для массивов кремниевых наноллистов, полученных при фемто- (а,в) и пикосекундной (б,г) лазерной обработке в жидком сероуглероде при плотности энергии 1 Дж/см² и различных экспозициях N= 25–200. Вставки: оптические снимки наноструктурированных участков кремния для N = 200.

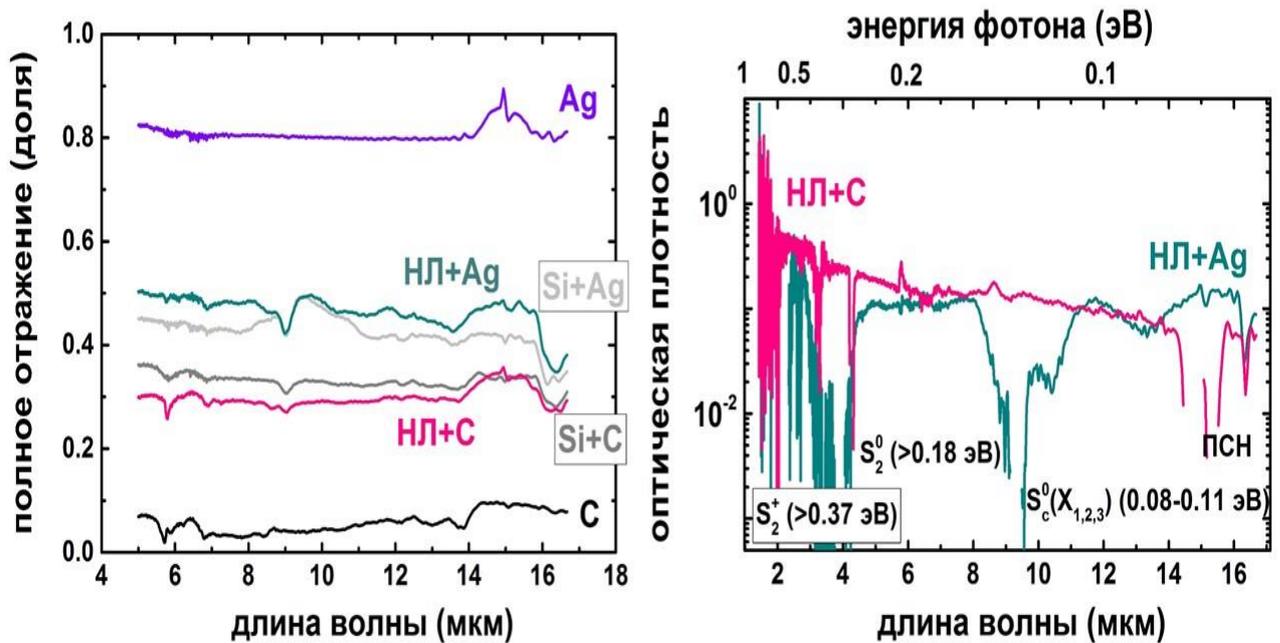


Рис. 3.11. (слева) ИК Фурье-спектры суммарного (зеркального и диффузного) отражения для необработанной поверхности кремния (Si) и массивов кремниевых наноллистов (НЛ), полученных при фемтосекундной лазерной обработке в жидком сероуглероде при плотности энергии 1 Дж/см² и экспозиции N= 200. Спектры получены с помощью интегрирующей золотой сферы для высокоотражающих (Ag) и высокопоглощающих (С) задних подложек для крепления образцов. (справа) ИК-спектры оптической плотности слоя кремниевых наноллистов в геометриях с высокоотражающей и высокопоглощающей подложкой. Отнесение наблюдаемых полос для комплексов серы и поглощения свободных носителей сделано согласно [9,130].

Более детальное исследование структуры ИК-поглощения массивов кремниевых наноллистов было проведено в сравнении с необработанной

поверхностью кремния с помощью интегрирующей золотой сферы для высокоотражающих и высокопоглощающих задних подложек, на которые крепились образцы (Рис. 3.11, слева). В случае высокопоглощающей подложки спектры интегрального отражения показывают более слабое и бесструктурное отражение, разница для которого по сравнению с отражением необработанной поверхности кремния нарастает в область коротких длин волн, что указывает на преобладающий эффект рассеяния для массивов кремниевых наноллистов. Напротив, в случае высоко-отражающей подложки с двойным проходом излучения через образец спектры интегрального отражения показывают несколько полос, которые можно отнести, согласно [9,130], к характерным зонам донорной примеси серы (Рис.3.11, справа).

В результате, созданные наноструктуры на поверхности кремния обеспечивают уникальный плоский спектральный отклик с высоким широкополосным ИК-поглощением на уровне $\sim 10^4$ см⁻¹ (коэффициент экстинкции) в модифицированных слоях субмикронной глубины (см. Рис. 3.5,3.8) благодаря их эффективному пленению/поглощению света и поглощения донорных примесей серы.

3.5. Механизм образования массивов кремниевых наноллистов

Наконец, обсудим механизм формирования массивов наноллистов кремния. Регулярные массивы ультратонких (суб-100-нм толщиной) кремниевых наноллистов большого масштаба были получены в этой работе, по-видимому, с помощью механизма, схематично показанного на Рис. 3.12. На первом этапе – в течение лазерного импульса – имеет место интерференция поверхностных плазмонов на фотовозбуждённой поверхности кремния, которая сопровождается субнаносекундной периодической локальной наномасштабной абляцией в интерференционных максимумах (канавках рельефа), приводя в движение микросекундный, микромасштабный пузырь продуктов испарения жидкости и абляции мишени. Во время последующей субмиллисекундной стадии сжатия

данного пузыря (и микросекундной стадии его коллапса), переосаждение продуктов абляции в аморфной форме происходит в основном на более прохладных, слабоаблированных верхних гребнях рельефа поверхности в интерференционных минимумах, создавая там нанолиты аморфного кремния с высоким аспектным отношением и слой аморфного кремния всего лишь в несколько нанометров толщиной в горячих канавках рельефа. Этот механизм роста нанолитов визуализирован изображением их поперечного сечения с содержанием примесной серы, указывающей на преобладающее соосаждение серосодержащих продуктов разложения CS_2 из пузырей внутри кремниевых нанолитов и минимальное содержание серы внутри слоёв аморфного кремния в канавках.

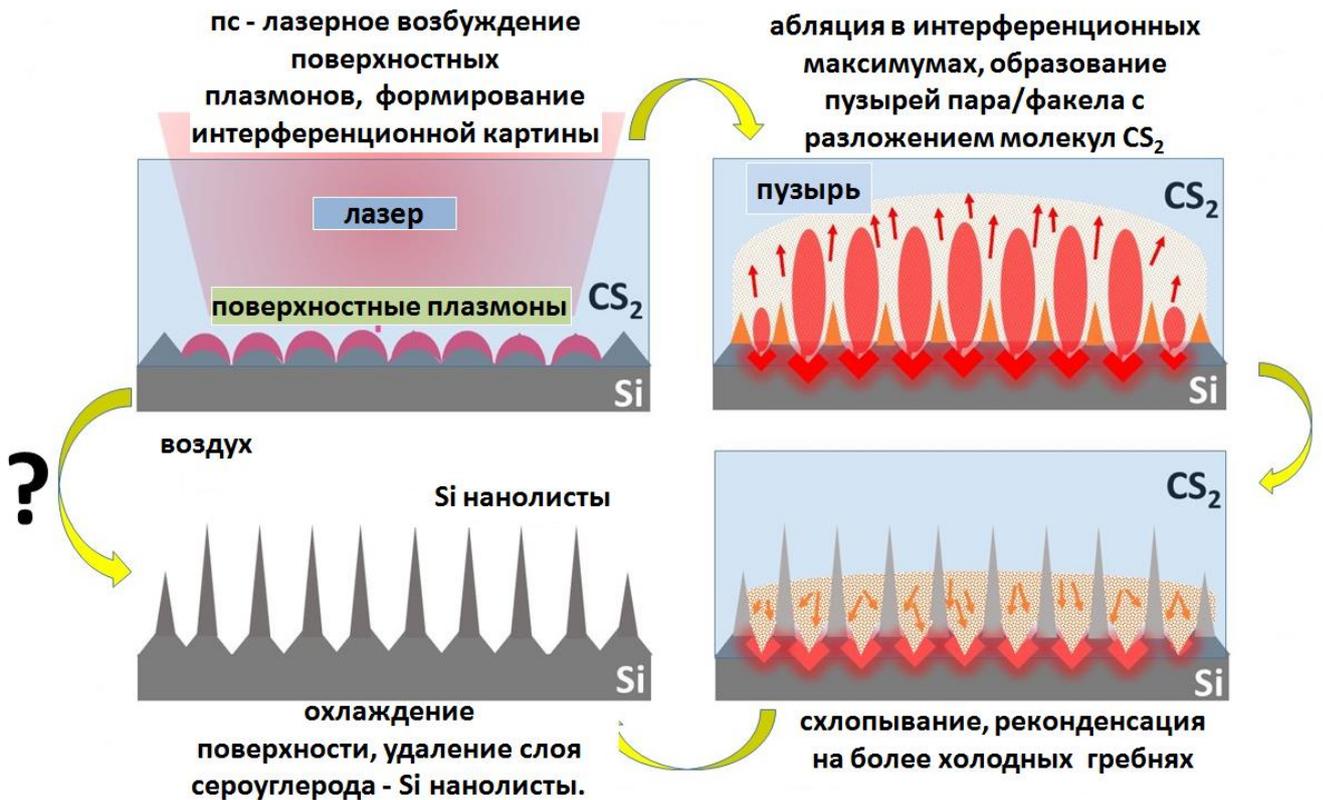


Рис. 3.12. Предполагаемый механизм лазерно-индуцированного формирования нанолитов кремния в жидком сероуглероде.

Примечательно, что период наноструктуры в нашем случае (≈ 100 нм, Рис.3.1,3.2,3.5,3.8) оказывается глубоко суб-волновым по сравнению с длиной

волны лазерного излучения (1030 нм) и около-волновыми периодами наноструктур в предшествующих работах [131-133] (смотри также обзор предшествующих работ в [131]). Это можно объяснить как увеличением волнового числа для поверхностных плазмонов для граничной диэлектрической среды с более высокой диэлектрической проницаемостью, так и более «жестким» возбуждением поверхностного плазмонного резонанса в этом случае (условие поверхностного плазмонного резонанса требует равенства по модулю диэлектрической проницаемости кремния и граничной диэлектрической среды, то есть более высокой плотности электрон-дырочной плазмы в кремнии) [133].

Таким образом, в наших исследованиях показано формирование на поверхности кремния, при ее облучении в среде жидкого сероуглерода множественными лазерными импульсами фемто- и пикосекундной длительности с варьируемой экспозицией, нового типа неоднородных, сверхлегированных донорной примесью серы, периодических наноструктур с низким зеркальным пропусканием в широком спектральном диапазоне 1-25 мкм.

ГЛАВА 4. ТЕКСТУРИРОВАНИЕ И СВЕРХЛЕГИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ КРЕМНИЯ ПРИМЕСЬЮ СЕРЫ ПОД ДЕЙСТВИЕМ НАНОСЕКУНДНЫХ ЛАЗЕРНЫХ ИМПУЛЬСОВ

Для сравнения, а также в связи с большей практической распространенностью и дешевизной наносекундных волоконных лазеров в промышленности, текстурирование и сверхлегирование кремния в жидком сероуглероде было выполнено также под действием наносекундного лазерного излучения, основные результаты которого представлены ниже.

4.1. Текстура поверхности

Поверхностные топографии различных абляционных зон поверхности кремния в значительной мере зависят от экспозиции (число падающих лазерных импульсов в точку) N (Рис. 4.1), которое 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. 4.1), 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 экранирования кремниевой поверхности: удивительно, более высокая плотность потока не приводит к более плотным текстурам (Рис. 4.1), в то время как соответствующая увеличивающаяся лазерная экспозиция обеспечивает сублинейный рост площади поверхности, занятой микромасштабными текстурами.

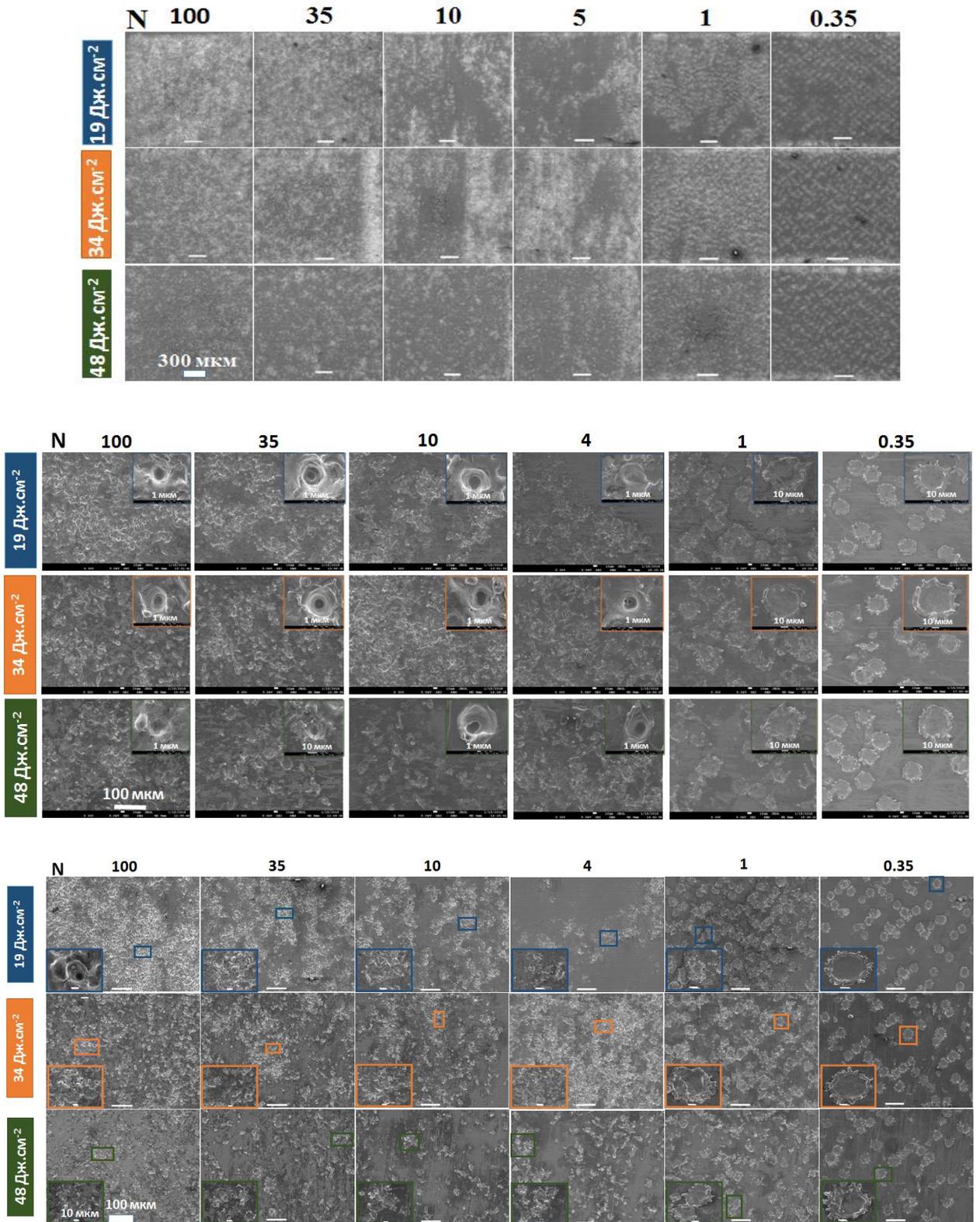


Рис. 4.1. СЭМ-снимки (вид сверху) поверхности кремния, микротекстурированной и сверхлегированной наносекундными лазерными импульсами с варьируемой плотностью энергии (ряды) и экспозицией (колонки). Вставки на снимках показывают отдельные кратеры при более высоком увеличении.

4.2. Кристаллическая структура поверхности

Как и в случае текстур, созданных на поверхности кремния УКИ, кремниевые текстуры, созданные наносекундными лазерными импульсами в воздухе и жидком сероуглероде (в случае плотности энергии 34 Дж/см^2 и экспозиции 4 импульса на точку) показывают в своих спектрах комбинационного рассеяния только основную полосу оптических фононов (нормальное положение пика $\approx 520.8 \text{ см}^{-1}$ и максимальная ширина при полувысоте $\approx 7.6 \text{ см}^{-1}$) без какого-либо заметного содержания a-Si при 470 см^{-1} (Рис. 4.2) [134]. Наблюдаемые “красные” смещения полосы на $\sim 0.1\text{-}0.2\%$ отражают возрастающие остаточные растягивающие напряжения в верхнем слое текстурированного кристаллического кремния, вероятно вызванных включенными более плотными аморфными и находящимися под высоким давлением нанокристаллическими фазами (см. Рис. 4.3 ниже). Вызванное напряжениями смещение спектра главного пика, сопровождающееся слабым увеличением полуширины, указывает на преобладающий гидростатический (диагональный), нежели девиаторный (внедиагональный) компонент тензора напряжений. Остаточные напряжения, усредненные по 488-нм глубине проникновения лазера в изменённом кристаллическом слое, являются напряжениями растяжения, и их величины можно оценить, используя указанные в главе 3 калибровочные коэффициенты $C \approx 4$ или $1.88 \text{ см}^{-1}/\text{ГПа}$, как $\leq 0.1\text{-}0.2 \text{ ГПа}$, на минимальном уровне в сравнении с напряжениями, индуцированными во время “сухого” нанотекстурирования фемтосекундным лазером поверхностей кремниевых пластин в схожих условиях. В согласии с результатами исследования комбинационного рассеяния, ПЭМ визуализация с высоким увеличением поперечных сечений образцов, обработанных наносекундными лазерными импульсами, указывает на поликристаллический характер поверхностного слоя с минимальным включением аморфной фазы кремния (Рис. 4.3).

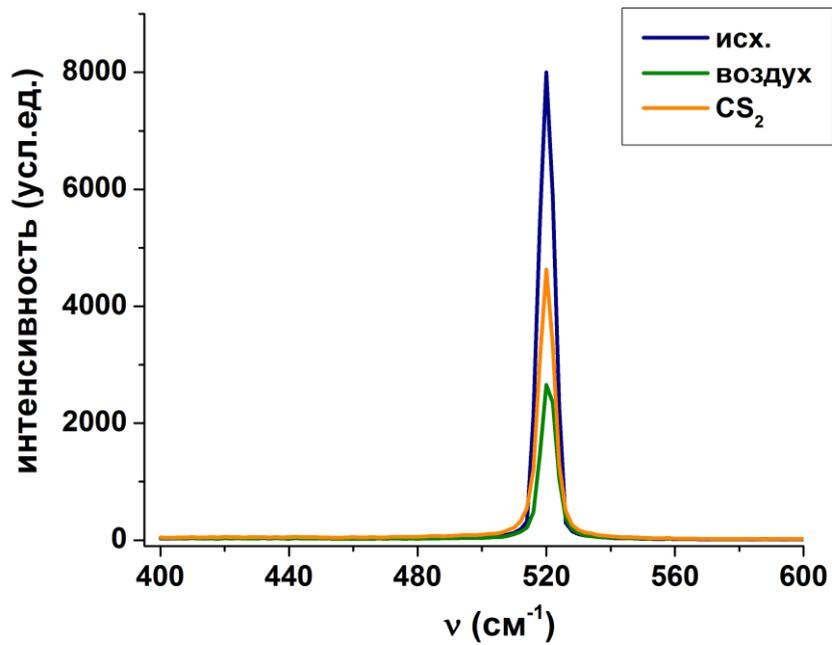


Рис. 4.2. Спектры комбинационного рассеяния для исходного (синий цвет) и лазерно-модифицированного кремния (на воздухе – оливковый цвет, в жидком сероуглероде – оранжевый цвет).

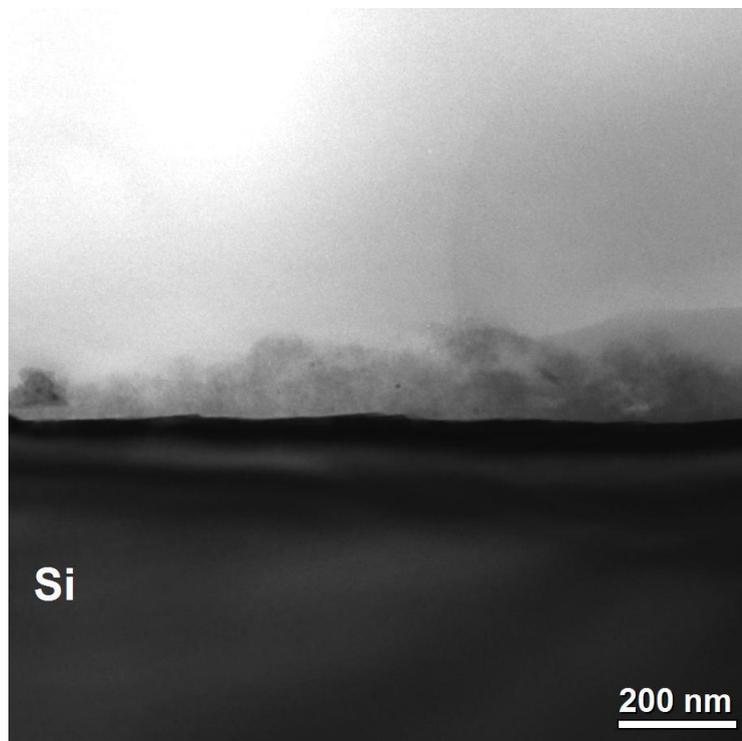


Рис. 4.3. ПЭМ визуализация в сечении структуры поверхности кремния, полученной в жидком сероуглероде под действием наносекундных лазерных импульсов.

4.3. Сверхлегирование

Отмеченная в разделе 4.1 сублинейная тенденция в индуцированной лазером модификации поверхности относительно N также представлена в среднем содержании серы, кислорода и углерода, найденном на микротекстурированных и сверхлегированных поверхностях кремния с помощью ЭДРС-микроанализа (Рис. 4.4). Основной легирующий элемент сера показывает хорошую корреляцию между обработанными лазером и легированными серой зонами поверхности. Между тем, вариация основных легирующих компонентов происходит на Рис.4.4 различным образом относительно N – средние концентрации серы и углерода (единственных компонентов CS_2 среды) уменьшаются на 30% относительно 300-кратного увеличения по N , в то время как средняя концентрация внешнего (взаимодействующего впоследствии?) кислорода уменьшается на 50%. Соответствующая зависимость от плотности энергии для средних концентраций оказывается даже еще более немонотонной, указывая на различные оптимальные значения плотности энергии лазерного излучения для различных химических компонентов относительно N .

Указанные зависимости обобщены на Рис. 4.5 и отражают экранирующее действие промежуточной плазмы и парового пузыря на процесс взаимодействия лазерного импульса с мишенью. Очевидно, содержание серы значительно растёт относительно N для минимальной плотности потока 19 Дж/см^2 , в то же время в два-три раза медленнее – для средних и высоких плотностей. В результате, минимальная плотность потока обеспечивает максимальное содержание серы в 1.8% для $N = 100$ импульсов, тогда при более низких экспозициях $N = 0.35-35$ средняя плотность энергии 34 Дж/см^2 обеспечивает наиболее эффективное сверхлегирование. По всей видимости, высокие, надпороговые для абляции лазерные плотности энергии индуцируют более значительное удаление материала или временное создание оптически экранирующих пузырей пара, таким образом стабилизируя содержание введённой серы.

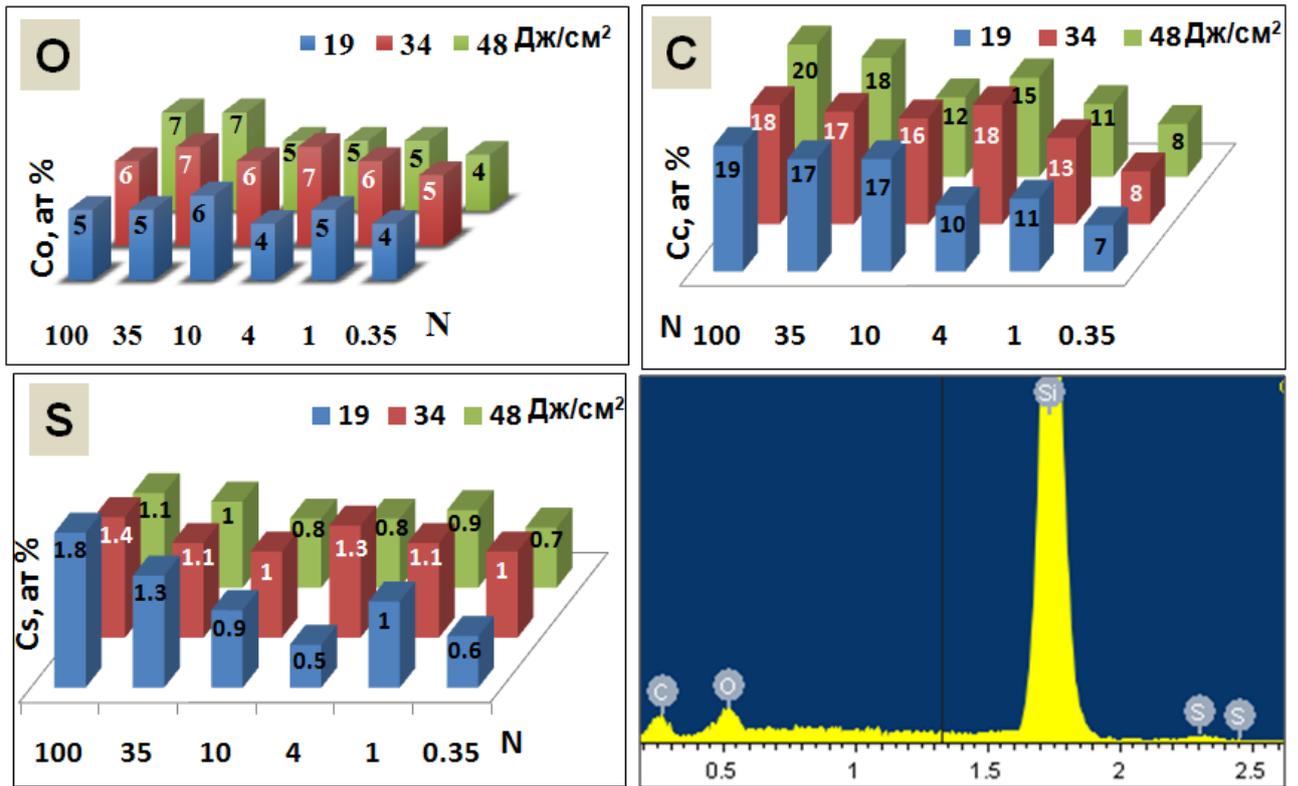


Рис. 4.4. Относительные содержания серы, кислорода и углерода в зависимости от экспозиции при различных значениях плотности энергии. Характерный ЭДРС спектр для условий наносекундного лазерного воздействия.

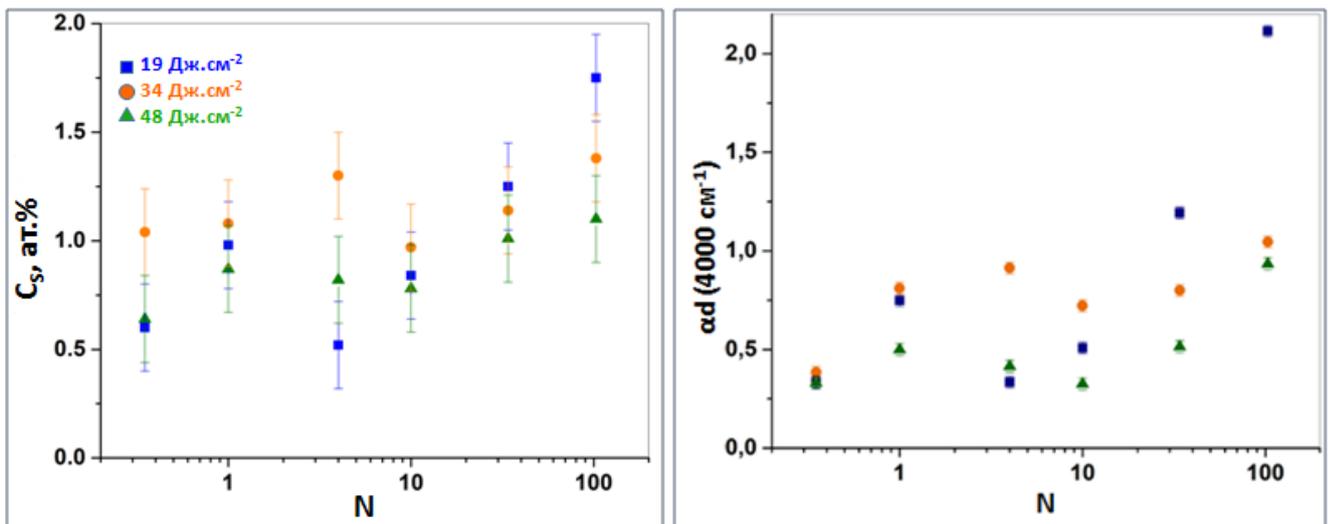


Рис. 4.5. Относительное содержание легирующей примеси серы в микротекстурированном и сверхлегированном кремнии в зависимости от лазерной экспозиции для разных плотностей энергии излучения.

4.4. Оптические свойства

Фурье-ИК измерения коэффициента пропускания T для микротекстурированных и сверхлегированных поверхностей кремния демонстрируют, в сравнении с коэффициентом пропускания T_0 исходного кремния, довольно плоское по спектру и значительное – до пяти раз – уменьшение таковой во всём диапазоне $\nu = 400-7000 \text{ см}^{-1}$ (Рис. 4.6), значительно более выраженное для более высоких экспозиций.

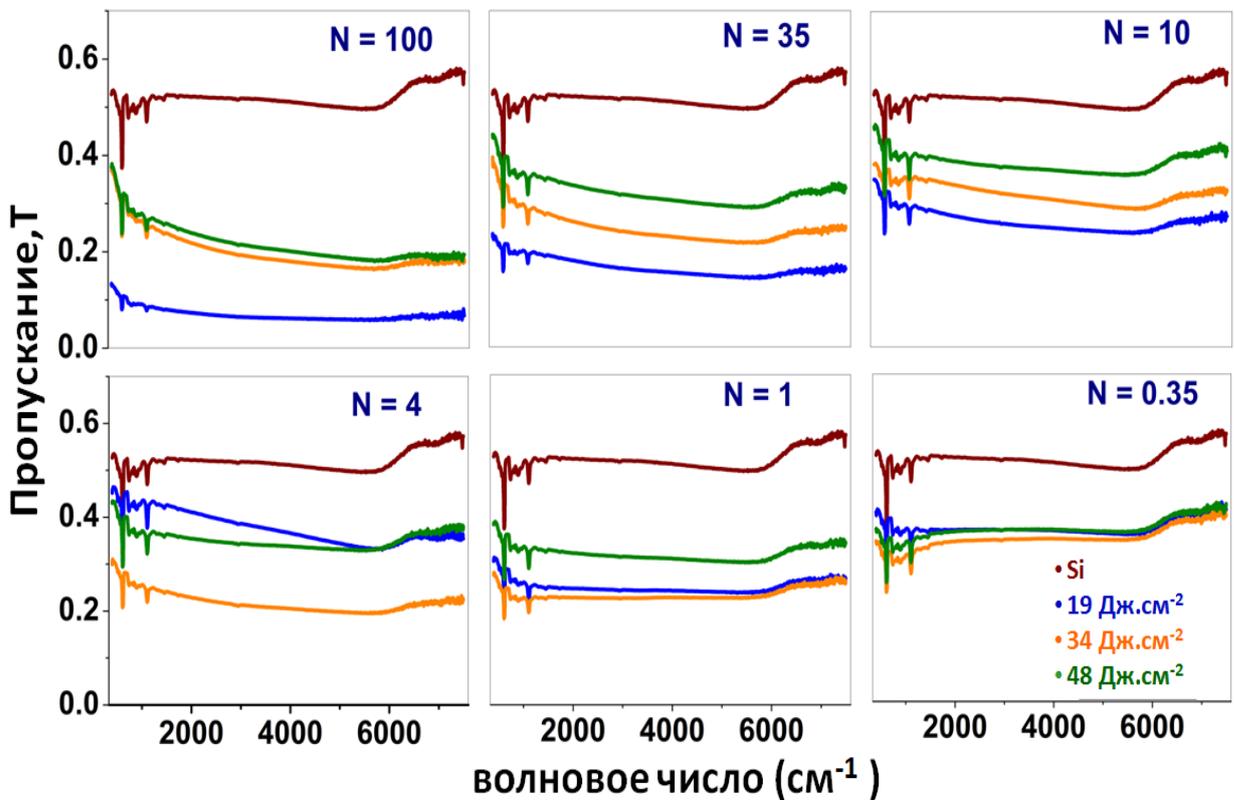


Рис. 4.6. ИК - спектры коэффициента пропускания T микроструктурированной и сверхлегированной наносекундным лазером поверхности кремния при различных значениях плотности энергии и экспозиции в зависимости от волнового числа ν .

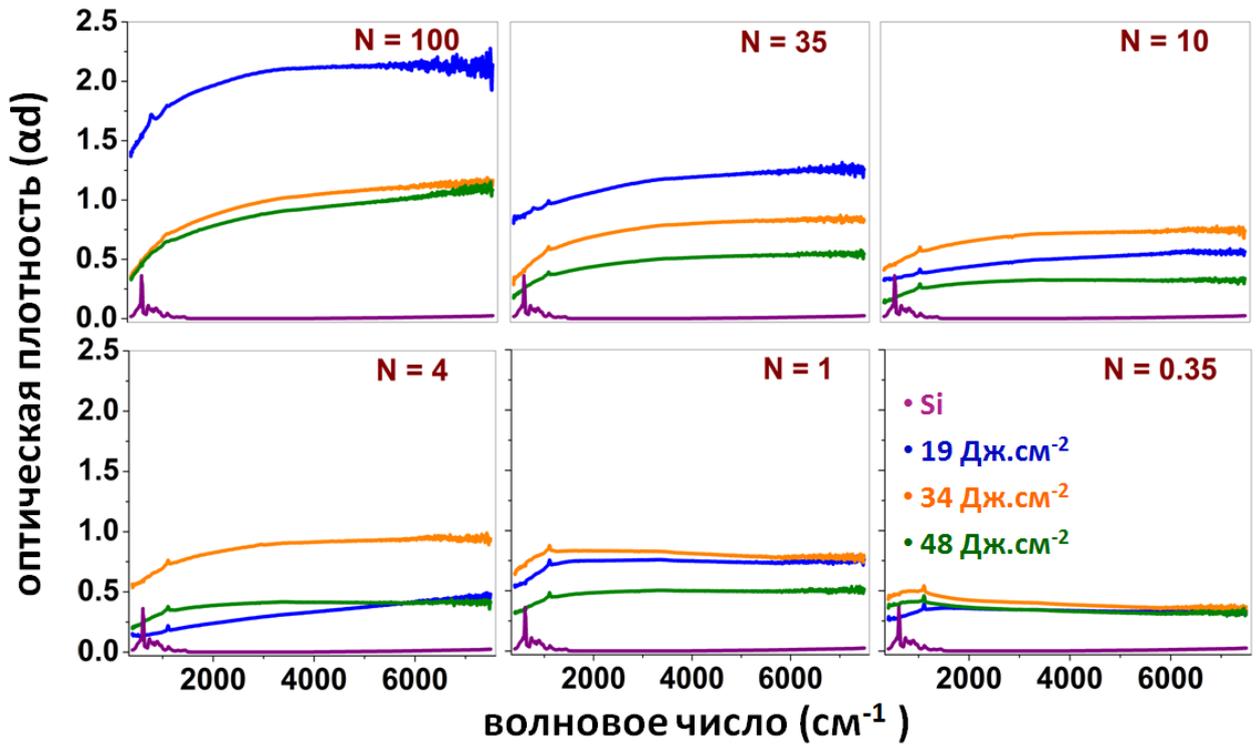


Рис. 4.7. ИК-спектры оптической плотности αd для микроструктурированной и сверхлегированной наносекундным лазером поверхности кремния при различных значениях плотности энергии и экспозиции в зависимости от волнового числа ν .

Более детальный анализ нормированного пропускания (отношения коэффициента пропускания T для микротекстурированной и сверхлегированной поверхности кремния и коэффициента пропускания T_0 исходного кремния) даёт по формуле (3.1) для толщины модифицированного слоя d и эффективного коэффициента экстинкции α соответствующие оптические плотности αd (Рис. 4.7).

Конкретно, для больших экспозиций $N > 1$ спектры оптической плотности воспроизводимо показывают монотонное уменьшение до нуля для низких волновых чисел, что характерно для поглощения света в поверхностных микротекстурах (Рис. 4.7). 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 $N \leq 1$ (Рис. 4.7, 4.8), связанных с неперекрывающимися абляционными кратерами в

поверхностных текстурах, существует промежуточный максимум оптической плотности, очень широкий в диапазоне $500\text{-}6000\text{ см}^{-1}$ при $N = 1$ и относительно узкий ($500\text{-}2000\text{ см}^{-1}$) над широким (до 6000 см^{-1}). Этот особый диапазон $500\text{-}6000\text{ см}^{-1}$ 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 $S_c^0(X_{1,2,3})$. Однако, интенсивности соответствующих полос этих состояний немонотонно варьируются относительно плотности энергии излучения, затрудняя их истолкование.

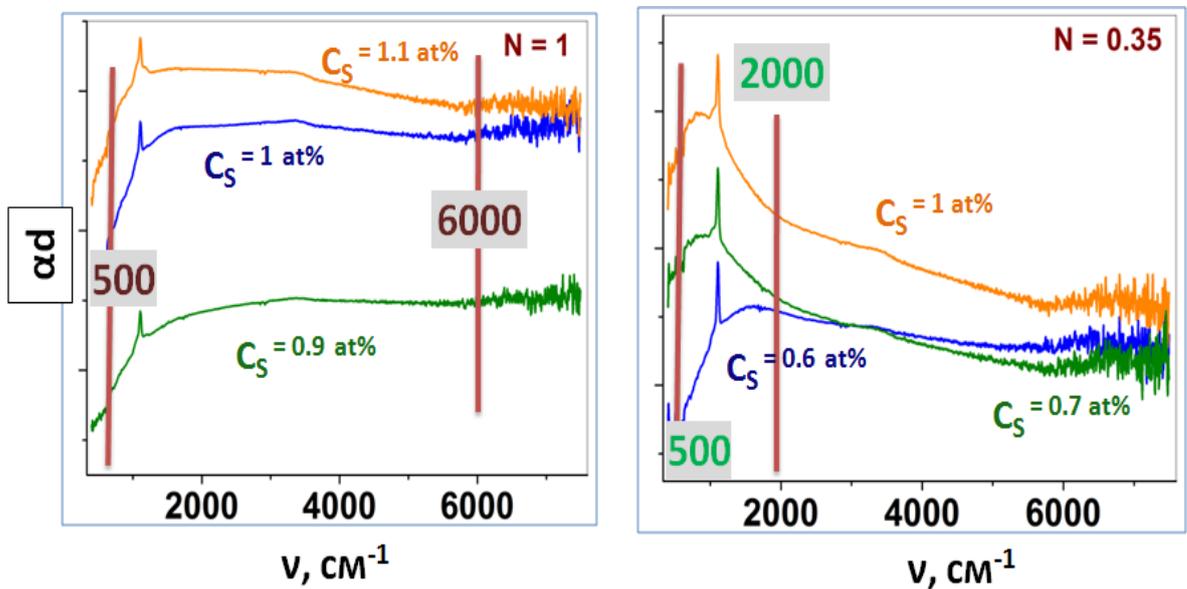


Рис. 4.8. ИК-спектры оптической плотности αd для микроструктурированной и сверхлегированной наносекундным лазером поверхности кремния при различных значениях плотности энергии и низких экспозициях $N = 0.35, 1$ в зависимости от волнового числа ν .

В сравнении с Рис. 4.5, варьирование оптической плотности относительно экспозиции лазера и плотности энергии излучения на Рис. 4.9 показывает в целом схожий значительный рост по сравнению с ростом концентрации примеси серы. Тем не менее, для минимальной плотности при $N > 10$ в сравнении с соответствующими слабо растущими (почти постоянными) кривыми для средней

и высокой плотности энергии. Опять же, при более низких экспозициях $N = 0.35-10$ средняя плотность энергии 34 Дж/см^2 обеспечивает наиболее эффективное поглощение света путём поверхностного микротекстурирования. Этот фактор указывает на преобладающий эффект создания оптически экранирующих пузырей пара, уменьшающего эффективность увеличения экспозиции и плотности энергии при микротекстурировании и соответствующих оптических плотностей поверхностных микротекстур.

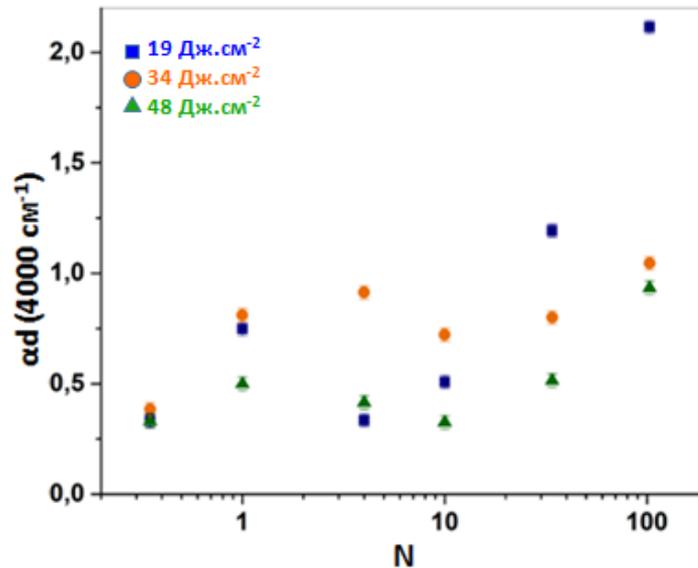


Рис. 4.9. Оптическая плотность микротекстурированного и сверхлегированного кремния для волнового числа 4000 см^{-1} в зависимости от лазерной экспозиции для разных плотностей энергии излучения.

Наш анализ спектров оптической плотности на Рис. 4.7 с их максимумами при низких экспозициях $N \leq 1$ был выполнен для разностных интенсивностей (текущая интенсивность спектра минус интенсивность плато при высоких волновых числах на Рис. 4.7), связываемых с донорными состояниями серы S_1^0 , S_1^+ , S_2^0 , S_2^+ и $S_c^0(X_{1,2,3})$. Эти разностные интенсивности можно видеть на Рис.4.10 (нижний график) для интенсивностей с низким волновым числом комплексов серы S_2^0 , S_2^+ и $S_c^0(X_{1,2,3})$ при возрастающей концентрации серы над постоянными линиями для полос S_1^0 и S_1^+ с высокими волновыми числами, достаточно отчётливо демонстрируя их более высокий рост как результат растущей агрегации

серы в кремнии при более высоких её концентрациях. Наблюдаемая зависимость агрегации серы как функция её концентрации даёт возможности пространственного и спектрального проектирования поглощения кремнии в среднем ИК-диапазоне сфокусированными лазерными импульсами путем создания локального прямого микротекстурирования и сверхлегирования кремния в зависимости от достигнутой концентрации серы, которая, в свою очередь, определяется плотностью энергии и экспозицией лазерного излучения.

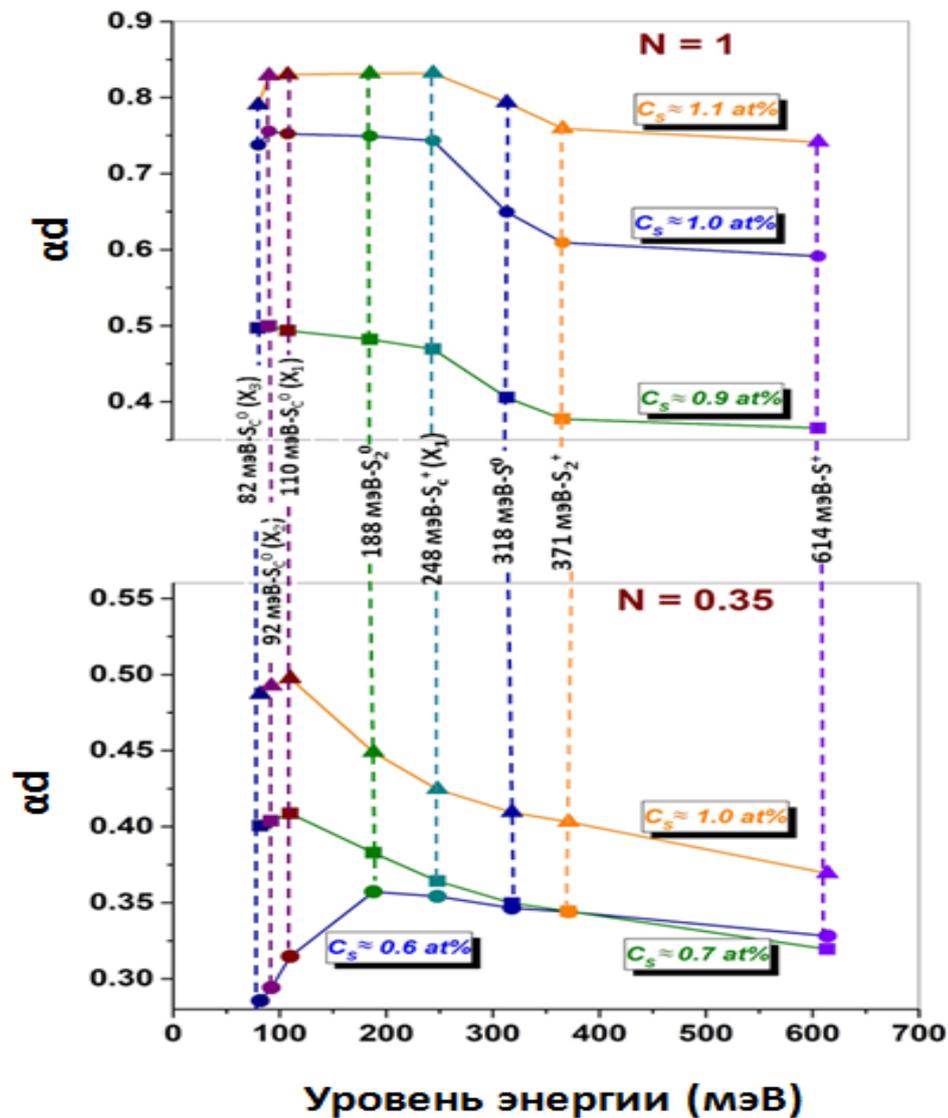


Рис. 4.10. Оптическая плотность для микротекстурированного и сверхлегированного кремния, взятая из Рис.4.5 для характерных межзонных переходов из донорных состояний серы в зону проводимости кремния, для относительных содержаний серы 1.0 ат. %, введенных при плотностях энергии 19,

34 и 48 Дж/см² при экспозициях $N = 0.35$ и 1. Подъем кривых в области 100-300 мэВ отражает вклад легирования в оптическую плотность.

Более детальное исследование структуры ИК-поглощения массивов микрократеров, сформированных в воздухе и в жидком сероуглероде в режиме плазмообразования при меньших частотах следования импульсов (0.6 кГц), представлено на Рис. 4.11 (слева) в сравнении с необработанной поверхностью кремния. В ряде областей ближнего и среднего ИК-диапазона для микротекстуры, сформированной в сероуглероде, наблюдается значительно сниженное пропускание. Для характерной глубины сверхлегирования порядка 0.3 мкм по формуле (3.1) был рассчитан коэффициент экстинкции модифицированного слоя (Рис. 4.11, справа), который имеет величину $\sim 10^4$ см⁻¹ для нескольких отчетливых отдельных полос, которые можно отнести, согласно [9,130], к характерным зонам донорной примеси серы с общим содержанием около 6 ат. %.

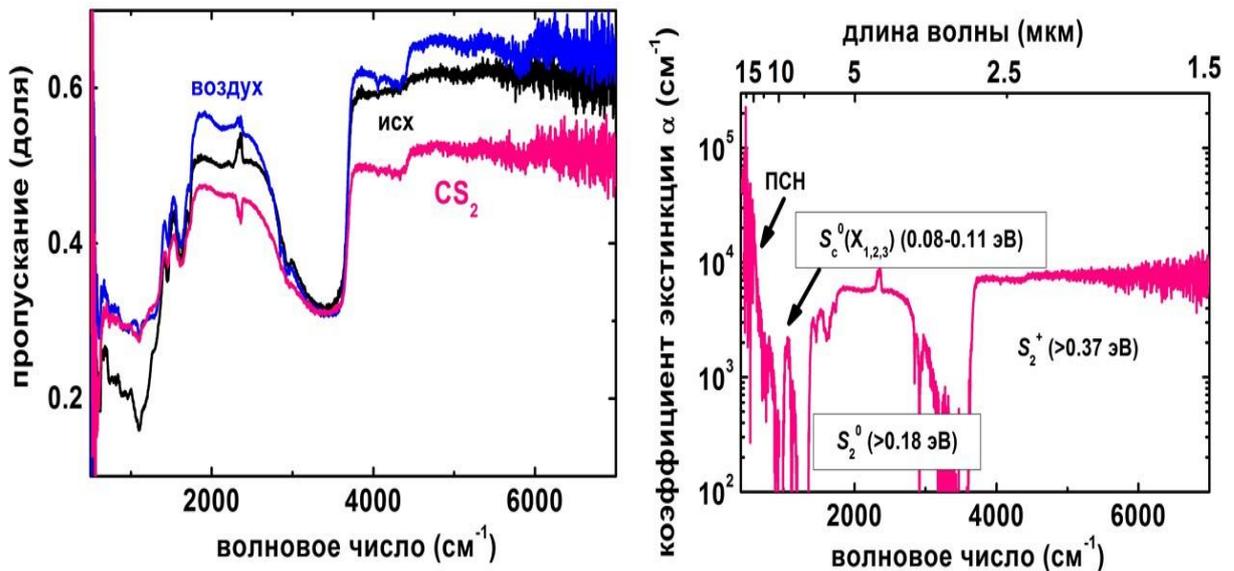


Рис. 4.11. (слева) ИК Фурье-спектры пропускающей способности для необработанной поверхности кремния (исх) и ее микротекстур, сформированных в воздухе (воздух) и сероуглероде (CS_2), при наносекундной лазерной обработке в режиме плазмообразования. (справа) ИК-спектры коэффициента экстинкции микротекстурированного слоя, сформированного в сероуглероде [135]. Отнесение наблюдаемых полос для комплексов серы и поглощения свободных носителей сделано согласно [9,130].

В итоге, ИК наносекундное лазерное микротекстурирование и сверхлегирование в широких окнах параметров показали относительно слабое варьирование среднего содержания легирующих примесей одновременно со значительным ростом оптической плотности ИК-диапазона относительно лазерной экспозиции. Наблюдаемое характерное примесное донорное ИК-поглощение серы, связанное с S_1 -, S_2 - и S_c -донорными комплексами, показывает его растущую величину для больших кластеров серы относительно ее растущей общей концентрации, давая возможность пространственно и спектрально управлять ИК-поглощением в сверхлегированном кремнии.

Таким образом, в наших исследованиях показано формирование на поверхности кремния, при ее облучении в среде жидкого сероуглерода множественными лазерными импульсами наносекундной длительности с варьируемой плотностью энергии и экспозицией, сверхлегированных донорной примесью серы микротекстур поверхности с низким зеркальным пропусканием в широком спектральном диапазоне 1-25 мкм вследствие пленения света и поглощения донорной примеси.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

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) и наноструктурные (массивы периодических поверхностных структур с периодом около 100 нм) 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 нано-фемто/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 S^0 и S^+ , или их комплексов типа S_2^0 и S_2^+ .

ТЕРМИНОЛОГИЯ И ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ СОКРАЩЕНИЯ

эВ	Электронвольт
ИК	Инфракрасный
УФ	Ультрафиолетовый
Фс	Фемтосекундный
Нс	Наносекундный
УКИ ПГ и ВГ	Ультракороткий лазерный импульс первой и второй гармоник
E_g	Запрещенная зона
ПДМ	Переход диэлектрик-металл
mc-Si	Мультикристаллический кремний
c-Si	Кристаллический кремний
НЛ	Нанолист
ДМСО	Диметилсульфоксид
ВВО	Бета-бората бария
СЭМ	Сканирующий электронный микроскоп
ПЭМ	Просвечивающий электронный микроскоп
ЭДРС	Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия
РФЭС	Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия
МСВИ	Масс-спектроскопия вторичных ионов
ЭДОУ	Электронная дифракция на отдельных участках
РОР	Резерфордовское обратное рассеяние

XANES	X-ray absorption near edge structure (спектроскопия околопороговой структуры спектра рентгеновского поглощения)
EXAFS	Extended X-Ray Absorption Fine Structure (протяжённая тонкая структура рентгеновского спектра поглощения)
ФЭСВЗ	Фотоэмиссионная спектроскопия валентной зоны
SAED	Selected area diffraction (Электронная дифракция выбранной области)
$A = 1 - T - R$	A: absorption, T transmission, R: reflection

БЛАГОДАРНОСТЬ

Автор выражает глубокую благодарность научному руководителю Кудряшову Сергею Ивановичу за научное руководство, а также за постоянные и разносторонние заботу и помощь в ходе подготовки диссертации, особенно помощь в проведении экспериментов, обсуждении полученных результатов, и написании статей и диссертации.

Также автор благодарен студентам, аспирантам и сотрудникам лаборатории Газовых лазеров и Отделения квантовой радиофизики им. Н. Г. Басова за помощь в проведении экспериментов и обсуждение полученных результатов, особенно Сараевой Ирине Николаевне и Данилову Павлу Александровичу (за обучение использованию лазерных установок и активную поддержку в ходе подготовки).

Особая благодарность выражается Хмельницкому Роману Абрамовичу за помощь в измерениях пропускающего и отражающего спектров в ИК диапазоне, и объяснении спектральных результатов и знания о полупроводниках.

Автор выражает признательность Руденко Андрею Андреевичу за возможность визуализации поверхности образцов при помощи СЭМ и определения состава легирующих примесей при помощи ЭДРС.

Автор благодарен Мельнику Николаю Николаевичу за помощь в измерениях спектра комбинационного рассеяния.

Огромная благодарность выражается Брункову Павлу Николаевичу и Кириленко Демиду Александровичу, сотрудникам Санкт-Петербургского национального исследовательского университета информационных технологий, механики и оптики, за возможность визуализации сечения образцов при помощи ПЭМ, распределения примесей в сечении образцов по методу ЭДРС и состояния элементов при помощи РФЭС.

Автор выражает признательность сотрудникам Физического института им. П.Н. Лебедева Российской академии наук (ФИАН) за теплую поддержку, исправление русского языка в ходе выполнения диссертации.

Хочу выразить благодарность всем преподавателям Кафедры квантовой радиофизики ФОПФ МФТИ за переданные знания и терпение во время их передачи за весь период обучения в МФТИ.

Отдельную благодарность автор выражает своим родителям, жене, сыновьям, брату, сестре и вьетнамским друзьям за постоянную поддержку и вдохновение на научную деятельность.

СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Crouch C. H., Carey J. E., Shen M., Mazur E., Genin F. Y. 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., Mazur E., Pruner C., Asenbaum A. Mid-infrared absorptance of silicon hyperdoped with chalcogen via fs-laser irradiation // *J. Appl. Phys.* - 2013. - V. 113. - № 6. - P. 063520.
4. Bob B.P., 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., Said A. J., Mazur E., Aziz M. J. Insulator-to-metal transition in sulfur-doped silicon // *Phys. Rev. Lett.* - 2011. - V. 106. - № 17. - P. 178701.
7. Huang Z., et al. Microstructured silicon photodetector // *Appl. Phys. Lett.* - 2006. - V. 89. - № 3. - P. 033506.
8. Myers R. A., et al. Enhancing near-infrared avalanche photodiode performance by femtosecond laser microstructuring // *Appl. Opt.* - 2006. - V. 45. - № 35. - P. 8825-8831.
9. Janzén E., et al. 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., et al. Структурные и электрические свойства сверхлегированного поверхностного слоя кремния с глубокими донорными состояниями серы // *Письма в ЖЭТФ.* - 2014. - Т. 100. - № 1. - P. 59-63.
12. Emsley J. *Nature's building blocks: an AZ guide to the elements.* Oxford University Press, 2011.
13. Powell D. M., Winkler M. T., Choi H. J., Simmons C. B., Needleman D. B., Buonassisi, T. Crystalline silicon photovoltaics: a cost analysis framework for determining technology pathways to reach baseload electricity costs // *Energy Environ. Sci.* - 2012, - V. 5. - № 3. - P. 5874-5883.
14. Wilkinson S. *Solar Industry.* – 2011. – V. 4.
15. Hull R. (Ed.). *Properties of crystalline silicon.* IET. - 1999. - № 20.
16. Tull B. R. *Femtosecond Laser Ablation of Silicon: Nanoparticles, Doping and Photovoltaics.* PhD thesis, Harvard University. - 2007.
17. Catchpole K. R., Polman A. Plasmonic solar cells // *Opt. Express.* - 2008. - V. 16. - P. 21793-21800.
18. Bosio A., et al. The second-generation of CdTe and CuInGaSe₂ thin film PV modules // *Crystal Research and Technology.* - 2011. - V. 46. -P. 857-864.
19. Green M. A., Keevers M. Optical properties of intrinsic silicon at 300 K // *Progress in Photovoltaics.* – 1995. - V. 3. -P. 189-192.
20. ASTM Standard G173 - 03: *Tables for Reference Solar Spectral Irradiances* // ed. West Conshohocken, PA: ASTM International, - 2008.
21. Sher M. J. Pulsed-laser hyperdoping and surface texturing for photovoltaics // *MRS Bulletin.* – 2011. - V. 36. - P. 439-445.

22. Nguyen, Van Luong., et al. 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.
23. Kudryashov, S. I., et al. 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 (DOI: 10.1021/acsanm.8b00392).
24. Kim T. G., Warrender J. M., Aziz M. J. Strong sub-band-gap infrared absorption in silicon supersaturated with sulfur // *Applied Physics Letters.* - 2006. - V. 88. - P. 3.
25. Sheehy M. A. Chalcogen doping of silicon via intense femtosecond-laser irradiation // *Mat. Sci. Eng: B.* -2007. - V. 137. - P. 289-294.
26. Schropp Ruud E. I., Zeman M. Amorphous and microcrystalline silicon solar cells: modeling, materials and device technology // Kluwer Academic publishers group, Netherlands. - 1998.
27. Sze S. M., Ng K.K. Physics of semiconductor devices // John Willey and Sons Inc., Hoboken, New Jersey. - 2007.
28. Crouch C. H., Carey J. E., Warrender J. M., Aziz M. J., Mazur E. Comparison of structure and properties of femtosecond and nanosecond laser-structured silicon // *Appl. Phys. Lett.* - 2004. - V. 84. - P. 1850.
29. Shen M. Y., Crouch C. H., Carey J. E., Mazur E. Femtosecond laser-induced formation of submicrometer spikes on silicon in water // *Appl. Phys. Lett.* - 2004. - V. 85. - P. 5694.
30. Carey J. E., Crouch C. H., Shen M., Mazur E. Visible and near-infrared responsivity of femtosecond-laser microstructured silicon photodiodes // *Opt. Lett.* - 2005. - V. 30. - P. 1773.
31. Carey J. E. Femtosecond-laser Microstructuring of Silicon for Novel Optoelectronic Devices, Ph.D. thesis, Harvard University. - 2004.

32. Younkin R., Carey J. E., Mazur E., Levinson J. A., Friend C. M. Infrared absorption by conical silicon microstructures made in a variety of background gases using femtosecond laser pulses // *J. Appl. Phys.* - 2003. - V. 93. - P. 2626.
33. Tull B. R., Carey J. E., Mazur E., McDonald J. P., Yalisove S. M. Silicon surface morphologies after femtosecond laser irradiation // *MRS Bulletin.* - 2006. - V. 31. - P. 626.
34. Mann A. E., Investigation of optical coatings for solar cells // Spectrolab Sylmar California, Report AD0271358. - 1960.
35. Zhao J., Wang A. Rear emitter n-type passivated emitter, rear totally diffused silicon solar cell Structure // *Appl. Phys. Lett.* – 2006. - V. 88. - P. 242102.
36. Dai X. M., Green M. A., Wenham S. R. High efficiency n-silicon solar cells using rear junction structures // in proceedings of the Twenty Third IEEE Photovoltaic Specialists Conference. - 1993. - V. 153.
37. Law M., Greene L. E., Johnson J. C., Saykally R., Yang P. Nanowire dye-sensitized solar cells // *Nat. Mater.* - 2005. - V. 4. - P. 455.
38. Lipinski M., Zieba P., Kaminski A. Crystalline silicon solar cells // in Foundation of materials design, Research Signpost. – 2006. - P. 285.
39. Green M. A., Zhao J., Wang A., Wenham S. R. Progress and outlook for high-efficiency crystalline silicon solar cells // *Sol. Energ. Mat. Sol. C.* - 2001. - V. 65. - P. 9.
40. Nijs J. F., Szlufcik J., Poortmans J., Sivothythaman S., Mertens R. P. Advanced cost-effective crystalline silicon solar cell technologies // *Sol. Energ. Mat. Sol. C.* - 2001. - V. 65. - P. 249.
41. Macdonald D. H., Cuevas A., Kerr M. J., Samundsett C., Ruby D., Winderbaum S., Leo A. Texturing industrial multicrystalline silicon solar cells // *Sol. Energy.* - 2004. - V. 76. - P. 277.
42. Inomata Y., Fukui K., Shirasawa K. Surface texturing of large area multicrystalline silicon solar cells using reactive ion etching method // *Sol. Energ. Mat. Sol. C.* – 1997. - V. 48. - P. 237.

43. Nakaya H., Nishida M., Takeda Y., Moriuchi S., Tonegawa T., Machida T., Nunoi T. Polycrystalline silicon solar cells with V-grooved surface // *Sol. Energ. Mat. Sol. C.* - 1994. - V. 34. - P. 219.
44. Stocks M. J., Carr A. J., Blakers A. W. Texturing of polycrystalline silicon // *Sol. Energ Mat. Sol. C.* – 1996. - V 40. - P. 33.
45. Panek P., Lipinski M., Dutkiewicz J. Texturization of multicrystalline silicon by wet chemical etching for silicon solar cells // *J. Mater. Sci.* - 2005. - V. 40. - P. 1459.
46. Park S. W., Kim J., Lee S. H. Application of acid texturing to multi-crystalline silicon wafers // *J. Korean Phys. Soc.* - 2003. - V. 43. – V. 423.
47. Holmes P. J. The electrochemistry of semiconductors // Academic Press, London. - 1962.
48. Szlufcik J., Sivonththaman S., Nijs J. F., Mertens R. P., Van Overstraeten R. Low-cost industrial technologies of crystalline silicon solar cells // *Proc. IEEE.* – 1997. – V. 85. – P. 711.
49. Finne R. M., Klein D. L. A water-amine-complexing agent system for etching silicon // *J. Electrochem. Soc.* – 1967. - V 114. – P. 965.
50. Singh P. K., Kumar R., Lal M., Singh S. N., Das B. K. Electiveness of anisotropic etching of silicon in aqueous alkaline solutions // *Sol. Energ. Mat. Sol. C.* – 2001. – V. 70. – P. 103.
51. Dobrzański L. A., Drygaa A., Panek P., Lipiński M., Ziêba P. Development of the laser method of multicrystalline silicon surface texturization. *Int. Sci. J.* – 2009. -V. 38. - № 1. -P. 5–11.
52. Vorobyev A.Y., Guo C. Antireflection effect of femtosecond laser-induced periodic surface structures on silicon // *Opt Express.* – 2011. – V. 19. – A. 1031 – 1036.
53. Jiménez-Jarquín J., Fernández-Guasti M., Haro-Poniatowski E., Hernández-Pozos J. L. IR and UV laser-induced morphological changes in silicon surface under oxygen atmosphere // *Phys. Status Solidi.* – 2005. - V. 2. - P. 3798–3801.

54. Li X., Chang L., Qiu R., Wen C., Li Z., Hu S. Microstructuring and doping of silicon with nanosecond laser pulses // *Appl. Surf. Sci.* – 2012. - V. 258. - P. 8002–8007.
55. Pedraza A. J., Fowlkes J. D., Guan Y. F. Surface nanostructuring of silicon // *Appl. Phys. A.* – 2003. – V. 77. – P. 277–284.
56. Umezu I., Warrender J. M., Charnvanichborikarn S., Kohno A., Williams J. S., Tabbal M., Papazoglou D. G., Zhang X. C., Aziz M. J. Emergence of very broad infrared absorption band by hyperdoping of silicon with chalcogens // *J. Appl. Phys.* – 2013. – V. 113. – P. 213501.
57. Lowndes D. H., Fowlkes J. D., Pedraza A. J. Early stages of pulsed- laser growth of silicon microcolumns and microcones in air and SF₆ // *Appl. Surf. Sci.* – 2000. – V. 154. – P. 647.
58. Voronov V. V., Dolgaev S. I., Lavrishchev S. V., Lyalin A. A., Simakin A. V., Shafeev G. A. Formation of conic microstructures upon pulsed laser evaporation of solids // *Quantum Electron.* – 2000. – V. 30. –P. 710.
59. Pedraza A. J., Fowlkes J. D., Lowndes D. H. Silicon micro-column arrays grown by nanosecond pulsed-excimer laser irradiation // *Appl. Phys. Lett.* – 1999. – V. 74. – P. 2322.
60. Riedel D., Hernandez-Pozos J. L., Palmer R. E., Kolasinski K. W. Fabrication of ordered arrays of silicon cones by optical diffraction in ultrafast laser etching with SF₆ // *Appl. Phys. A.* – 2004. – V. 78. – P. 381.
61. Ming Z., Gang Y., Jing-Tao Z., Li Z. Picosecond pulse laser microstructuring of silicon // *Chinese Phys. Lett.* – 2003. – V. 20. – P. 1789.
62. Sheehy M., Winston L., Carey J. Role of the background gas in the morphology and optical properties of laser-microstructured silicon // *Chem. Mater.* – 2005. - V. 17. – P. 3582–3586.

63. Younkin R., Carey J. E., Mazur E., Levinson J. A., Friend C. M. Infrared absorption by conical silicon microstructures made in a variety of background gases using femtosecond-laser pulses // *Journal of Applied Physics*. – 2003. – V. 93. – P. 2626.
64. Iyengar V. V., Nayak B. K., More K. L., Meyer H. M., Biegalski M. D., Li J. V., Gupta M. C. Properties of ultrafast laser textured silicon for photovoltaics // *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. – 2001. -V. 95. – P. 2745–2751.
65. Her T. H., Finlay R. J., Wu C., Mazur E. Femtosecond laser-induced formation of spikes on silicon // *Appl. Phys. A*. – 2000. – V. 70. – P. 383.
66. Peng Y., Zhou Y. Y., Chen X. Q., Zhu Y. M. The fabrication and characteristic investigation of microstructured silicon with different spike heights // *Optics Communications*. – 2015. – V. 334. – P. 122–128.
67. Iyengar V. V., Nayak B. K., More K. L., Meyer H. M., Biegalski M. D., Li J. V., Gupta M. C. Properties of ultrafast laser textured silicon for photovoltaics // *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. – 2011. – V. 95. – P. 2745–2751.
68. Heyns M. M., Bearda T., Cornelissen I., De Gendt S., Degraeve R., Groeseneken G., Kenens C., Knotter D. M., Loewenstein L. M., Mertens P., Mertens S., Meuris M., Nigam T., Schaekers M., Teerlinck I., Vandervorst W., Vos R., Wolke K. Cost-effective cleaning and highquality thin gate oxides // *IBM Journal of Research and Development*. – 1999. – V. 43. – P. 339.
69. Zhu S., Lu Y. F., Hong M. H. Laser ablation of solid substrates in a water-confined environment // *Appl. Phys. Lett.* – 2001. - V. 79. – P. 1396–1398.
70. Zhu S., Lu Y. F., Hong M. H., Chen X. Y. Laser ablation of solid substrates in water and ambient air // *J. Appl. Phys.* – 2001. - V. 89, - №. 4. – P. 2400–2403.
71. Ren J., Kelly M., Hesselink L. Laser ablation of silicon in water with nanosecond and femtosecond pulses // *Opt. Lett.* – 2005. - V. 30, - № 13. – P. 1740–1742.
72. Sobhani M., Mahdieh M. H. Comparison of sub-micro/nano structure formation on polished silicon surface irradiated by nanosecond laser beam in ambient air and distilled water // *Laser Part. Beams*. – 2013. – V. 31. - №. 03. -P. 465–473.

73. Karimzadeh R., Anvari J. Z., Mansour N. Nanosecond pulsed laser ablation of silicon in liquids // *A. Appl. Phys.* - 2009. - V. 94. - № 4. - P. 949–955.
74. Shen M., Carey J. E., Crouch C. H., Kandyla M., Stone H. A., Mazur E. High-Density Regular Arrays of Nanometer-Scale Rods Formed on Silicon Surfaces via Femtosecond Laser Irradiation in Water // *Nano Lett.* - 2008. - V. 8. - № 7. - P. 2087-2091.
75. Shen M. Y., Crouch C. H., Carey J. E., Mazur E. Femtosecond laser-induced formation of submicrometer spikes on silicon in water // *Appl. Phys. Lett.* - 2004. - V. 85. - № 23. - P. 5694 - 5696.
76. Wang C., Huo H., Johnson M., Shen M., Mazur E. The thresholds of surface nano-/micro-morphology modifications with femtosecond laser pulse irradiations // *Nanotechnology.* - 2010. - V. 21. - № 7. - P. 075304.
77. Olea J., Del Prado A., Pastor D., Mártel I., González-Díaz G. Sub-bandgap absorption in Ti implanted Si over the Mott limit // *Journal of Applied Physics.* - 2011. - V. 109. - № 11. - P.113541.
78. Bob B. P., Kohno A., Charnvanichborikarn S., Warrender J. M., Umezu I., Tabbal M., Williams J. S., Aziz M. J. Fabrication, subband gap optical properties of silicon supersaturated with chalcogens by ion implantation, pulsed laser melting // *Journal of Applied Physics.* - 2010. - V. 107. - № 12. - P. 123506.
79. Engström O., Grimmeiss H. G. Optical properties of sulfur doped silicon // *Journal of Applied Physics.* - 1976. - V. 47. - № 9. - P. 409 - 4097.
80. Kim T.G., Warrender J.M., Aziz M.J. Strong sub-band-gap infrared absorption in silicon supersaturated with sulfur // *Applied Physics Letters.* - 2006. - V. 88. - № 24. - P. 241902.
81. Ertekin E., Winkler M T., Recht D., Said A J., Aziz M.J., Buonassisi T., Grossman J. C. Insulator-to-Metal Transition in Selenium-Hyperdoped Silicon: Observation, Origin // *Physical Review Letters.* - 2012. - V. 108. - № 2. - P. 026401.

82. Fabbri F., Smith M. J., Recht D., Aziz M. J., Gradedak S., Salviati G. Depth-resolved cathodoluminescence spectroscopy of silicon supersaturated with sulfur // *Applied Physics Letters*. - 2013. - V. 102. - № 3. - P. 031909
83. Pastor D., Olea J., Del Prado A., Garcia-Hemme E., Garcia-Hernansanz R., Gonzalez-Diaz G. Insulator to metallic transition due to intermediate band formation in Ti-implanted silicon // *Solar Energy Materials, Solar Cells*. - 2012. - V. 104. - P. 159-164.
84. Persans P. D., Berry N. E., Recht D., Hutchinson D., Peterson H., Clark J., Charnvanichborikarn S., Williams J. S., DiFranzo A., Aziz M. J., Warrender J. M. Photocarrier lifetime, transport in silicon supersaturated with sulfur // *Applied Physics Letters*. - 2012. - V. 101. - № 11. - P. 111105.
85. Recht D., Hutchinson D., Cruson T., DiFranzo A., McAllister A., Said A. J., Warrender J. M., Persans P. D., Aziz M. J. Contactless microwave measurements of photoconductivity in silicon hyperdoped with chalcogens // *Applied Physics Express*. - 2012. - V. 5. - № 4. - P. 041301.
86. Recht D., Sullivan J. T., Reedy R., Buonassisi T., Aziz M. J. Controlling dopant profiles in hyperdoped silicon by modifying dopant evaporation rates during pulsed laser melting // *Applied Physics Letters*. - 2012. - V. 100. - № 11. - P. 112112.
87. Said A. J., Recht D., Sullivan J. T., Warrender J. M., Buonassisi T., Persans P. D., Aziz M. J. Extended infrared photoresponse, gain in chalcogen supersaturated silicon photodiodes // *Applied Physics Letters*. - 2011. - V. 99. - № 7. - P. 073503.
88. Shockley W., Queisser H. J. Detailed balance limit of efficiency of $p - n$ junction solar cells // *Journal of Applied Physics*. - 1961. - V. 32. - № 3. - P. 510-519.
89. Luque A., Marti A. Increasing the efficiency of ideal solar cells by photon induced transitions at intermediate levels // *Physical Review Letters*. - 1997. - V. 78. - № 26. - P. 5014.
90. Chen J. W., Milnes A. G. Energy-levels in silicon // *Annual Review of Materials Science*. - 1980. - V. 10 - № 1. - P. 157-228.

91. Bremner S. P., Levy M. Y., Honsberg C. B. Limiting efficiency of an intermediate band solar cell under a terrestrial spectrum // *Applied Physics Letters*. - 2008. - V. 92. - № 17. - P.171110.
92. Alexander M. N., Holcomb D. F. Semiconductor-to-metal transition in *n* type group IV semiconductors // *Reviews of Modern Physics*. - 1968. - V. 40. - № 4. - P. 815.
93. Castner T. G., Lee N. K., Cieloszyk G. S., Salinger G. L. Dielectric anomaly and the metal-insulator transition in n-type silicon // *Physical Review Letters*. - 1975. - V. 34. - № 26. - P. 1627.
94. Kuge S., Hiroshi N. Solubility, Diffusion Coefficient of Electrically Active Titanium in Silicon // *Japanese Journal of Applied Physics*. - 1991. - V. 30. - № 11R. - P. 2659.
95. Janzen E., Grimmeiss H. G., Lodding A., Deline C. Diffusion of tellurium dopant in silicon // *Journal of Applied Physics*. - 1982. - V. 53. - № 11. - P. 7367-7371.
96. MacDonald D., Geerligs L. J. Recombination activity of interstitial iron, other transition metal point defects in p-, n-type crystalline silicon // *Applied Physics Letters*. - 2004. - V. 85. - № 18. - P. 4061-4063.
97. Tabbal M., Kim T., Warrender J. M., Aziz M. J., Cardozo B. L., Goldman R. S. Formation of single crystal sulfur supersaturated silicon based junction by pulsed laser melting // *Journal of Vacuum Science & Technology B*. - 2007. - V. 25. - № 6. - P. 1847-1852.
98. Tabbal M., Kim T., Woolf D. N., Shin B., Aziz M. J. Fabrication and sub-band-gap absorption of single-crystal Si supersaturated with Se by pulsed laser mixing // *Applied Physics A*. - 2010. - V. 98. - № 3. - P. 589-594.
99. Pan S. H., Recht D., Charnvanichborikarn S., Williams J. S., Aziz M. J. Enhanced visible, near-infrared optical absorption in silicon supersaturated with chalcogens // *Applied Physics Letters*. - 2011. - V. 98. - № 12. - P. 121913.

100. Priolo F., Poate J. M., Jacobson D. C., Batstone J. L., Custer J. S., Thompson M. O. Trapping of Au in Si during pulsed laser irradiation: A comparison with ion beam induced segregation // *Applied Physics Letters*. - 1988. - V. 53. - № 25. - P. 2486-2488.
101. Recht D. Energetic beam processing of silicon to engineer optoelectronically active defects. PhD thesis, Harvard University. - 2012.
102. Olea J., Toledano-Luque M., Pastor D., San-Andres E., Mirtil I., Gonzalez-Diaz G. High quality Ti-implanted Si layers above the Mott limit // *Journal of Applied Physics*. - 2010. - V. 107. - № 10. - P. 103524.
103. Sullivan J. T. Understanding the Viability of Impurity-Band A Case Study of S-doped Si. PhD thesis, Massachusetts Institute of Technology. – 2013.
104. Mott N. F. Metal-Insulator Transition // *Reviews of Modern Physics*. - 1968. - V. 40. - P. 677 - 683.
105. Walukiewicz W., et al. Interaction of Localized Electronic States with the conduction Band: Band Anticrossing in II-VI Semiconductor Ternaries // *Physical Review Letters*. - 2000.- V. 85. - № 7. - P. 1552.
106. YuK. M., et al. Diluted II-VI Oxide Semiconductors with Multiple Band Gaps // *Physical Review Letters*, - 2003. - V. 91. - № 24. - P. 246403.
107. López N., et al. Engineering the Electronic Band Structure for Multiband Solar Cells // *Physical Review Letters*. - 2011.- V. 106. - № 2. - P. 028701.
108. Martí A., et al. Production of Photocurrent due to Intermediate-to-Conduction-Band Transitions: A Demonstration of a Key Operating Principle of the Intermediate-Band Solar Cell // *Physical Review Letters*. - 2006.- V. 97. - № 24. - P. 247701.
109. Wang W., et al., Intermediate-band photovoltaic solar cell based on ZnTe:O // *Applied Physics Letters*.- 2009.- V. 95. - № 1.- P. 011103.
110. Antolin E., Marti A., Olea J., Pastor D., Gonzalez-Diaz G., Mirtil I., Luque A. Lifetime recovery in ultrahighly titanium-doped silicon for the implementation of an intermediate band material // *Applied Physics Letters*. - 2009.- V. 94. - № 4. - P. 042115.

111. Wu C., Crouch C. H., Zhao L., Carey J. E., Younkin R., Levinson J. A., Mazu E., Farrell R. M., Gothoskar P., Karger A. Near-unity below-band-gap absorption by microstructured silicon // *Appl. Phys. Lett.* – 2001. - V. 78. - № 13. - P. 1850-1852.
112. Tull B. R., Winkler M., Mazur E. The role of diffusion in broadband infrared absorption in chalcogen-doped silicon // *Applied Physics A- Materials Science Processing.* - 2009.- V. 96.- № 2. - P. 327-334.
113. Iyengar V.V., Nayak B.K., Gupta M. C. Optical properties of silicon light trapping structures for photovoltaics // *Solar Energy Materials & Solar Cells.*- 2010. - V. 94. - P. 2251-2257.
114. Limaye M.V., Chen S. C., Lee C. Y., Chen L. Y., Singh S.B., Shao Y. C., Wang Y. F., Hsieh S. H., Hsueh H. C., Chiou J. W., Chen C. H., Jang L. Y., Cheng C. L., Pong W. F., Hu Y. F. Understanding of sub-band gap absorption of femtosecond-laser sulfur hyperdoped silicon using synchrotron-based techniques // *Sci. Rep.* – 2015. - V. 5. - P. 11466.
115. Mayer J. W., Eriksson L., Davies J. *Ion Implantation in Semiconductors* // Academic Press. - 1970.
116. Ferris S., Leamy H., Poate J. *Laser-Solid Interactions* // *Laser Processing.* New York: American Institute of Physics. - 1978.
117. White C. W., Wilson S. R., Appleton B. R., Young F. W. Supersaturated substitutional alloys formed by ion-implantation, pulsed laser annealing of group-III, group-V dopants in silicon // *Journal Of Applied Physics.* - 1980. - V. 51. - № 1. - P. 738-749.
118. Spaepen F., Turnbull D. Kinetics of motion of crystal-melt interfaces. *Laser-Solid Interactions, Laser Processing* // American Institute of Physics. - 1978. - P. 73-83.
119. Aziz M. J. Modeling, measurement of solute trapping, in *Laser Surface Treatment of Metals.*- D. C.W., P. Mazzoldi, eds.), - P. 649- 661, Marinus Nijho- Publishers, 1986.

120. Reitano R., Smith P. M., Aziz M. J. Solute trapping of group III, IV, V elements in silicon by an aperiodic stepwise growth-mechanism // *Journal of Applied Physics*. - 1994. - V. 76. - № 3. - P. 1518-1529.
121. Kittl J. A., Sanders P. G., Aziz M. J., Brunco D. P., Thompson M. O. Complete experimental test of kinetic models for rapid alloy solidification // *Acta Materialia*. - 2000. - V. 48. - №. 20. - P. 4797-4811.
122. Fischler S. Correlation between maximum solid solubility and distribution coefficient for impurities in Ge and Si // *Journal of Applied Physics*. – 1962. - V. 33. -№. 4. - P. 1615.
123. Simmons C. B., Austin J. A., Jacob J. K., Sullivan J. T., Recht D., Aziz M. J., Buonassisi T. Deactivation of metastable single-crystal silicon hyperdoped with sulfur // *J. Appl. Phys.* - 2013. – V.114. - P 243514.
124. Wilson R. G. Depth distributions of sulfur implanted into silicon as a function of ion energy ion fluence, and anneal temperature // *J. Appl. Phys.* – 1984. – V. 55. - № 10. – P. 15.
125. Warrender J. M. Laser hyperdoping silicon for enhanced infrared optoelectronic properties // *Appl. Phys. Rev.* - 2016. – V. 3. – P. 031104.
126. Вавилов В.С., Алексей Р.Ч. Ионная имплантация примесей в монокристаллы кремния: эффективность метода и радиационные нарушения // *Успехи физических наук*. - 1995. - V. 165. - № 3. - P. 347-358.
127. Sullivan J. T., Simmons C. B., Krich J. J., Akey A., Recht J. D., Aziz M. J., Buonassisi T. Methodology for vetting heavily doped semiconductors for intermediate band photovoltaics: A case study in sulfur-hyperdoped silicon // *J. Appl. Phys.* – 2013. - V 114. – P. 103701.
128. Sullivan J. T. Understanding the viability of impurity-band photovoltaics: A case study of S-doped Si. Ph.D. thesis. - Massachusetts Institute of Technology, 2013.

129. 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. – P. 251905.
130. Brotherton S. D., King M. J., Parker G. J. The electrical properties of sulphur in silicon // *Journal of Applied Physics.* – 1981. – V. 52. - № 7. - P. 4649-4658.
131. Голосов Е. В., Ионин А. А., Колобов Ю. Р., Кудряшов С. И., Лигачев А.Е., Макаров С. В., Новоселов Ю. Н., Селезнев Л. В., Синецын Д. В. Формирование квазипериодических нано- и микроструктур на поверхности кремния под действием ИК и УФ фемтосекундных лазерных импульсов // *Квант. эл-ка.* – 2011. – Т. 41. - № 9. - С. 829-834.
132. Ionin A. A., Kudryashov S. I., Makarov S. V., Seleznev L. V., Sinitsyn D. V. Nonlinear Optical Dynamics of Femtosecond Laser-induced Periodical Surface Structures on Silicon // *Laser Physics Letters.* – 2015. – V. 12. - № 2. – P. 025902.
133. Danilov P. A., Ionin A. A., Kudryashov S. I., Makarov S. V., Rudenko A. A., Saltuganov P. N., Seleznev L. V., Yurovskikh V. I., Zayarny D. A., Apostolova T. Silicon as virtual plasmonic material: acquisition of its transient optical constants and ultrafast surface plasmon-polaritonic excitation // *ЖЭТФ.* - 2015. - V. 147. - № 6. - P. 1098-1112.
134. 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. Correlated topographic and structural modification on Si surface during multi-shot femtosecond laser exposures: Si nanopolymorphs as potential local structural nanomarkers // *Applied Surface Science.* - 2017. – V. 416. – P. 988-995.
135. Danilov P. A., Ionin A. A., Khmel'nitskii R. A., Kudryashov S. I., Mel'nik N. N., Van Luong N., 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.