

## НАНОСЕКУНДНАЯ ФАБРИКАЦИЯ СВЕРХЛЕГИРОВАННОГО КРЕМНИЯ

А. А. Настулявичус<sup>1,2</sup>, Е. В. Ултургашева<sup>1</sup>, С. И. Кудряшов<sup>1,2</sup>

*Под действием многоимпульсного ( $\approx 40$ – $100$  импульсов в точку) лазерного излучения с длиной волны  $532$  нм и длительностью импульса  $10$  нс в атмосфере газа гексафторида серы на поверхности кремния были получены структуры, легированные донорной примесью серы. Методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) охарактеризована топография лазерно-структурированной поверхности. Энергодисперсионный рентгеновский микроанализ поверхностного слоя показал присутствие  $\approx$  до  $2$  ат. % легирующей донорной примеси серы. Фурье ИК-спектроскопия показала широкополосное поглощение для структурированных образцов. По данным спектроскопии комбинационного рассеяния света было показано появление аморфной фазы у структурированного кремния и были оценены размеры нанокристаллитов, которые составили  $\sim 4 \div 20$  нм.*

**Ключевые слова:** кремний, легирование, лазерная абляция, спектры комбинационного рассеяния.

*Введение.* Кремний является основным материалом микроэлектроники. Благодаря своим уникальным электрическим, энергетическим и физическим свойствам он используется для создания полупроводниковых компонентов, солнечных батарей, оптических волокон [1, 2]. Большое количество экспериментальных исследований посвящены структурированию и сверхлегированию поверхности кремния донорными атомами халькогенидов с целью повышения поглощательной способности данного материала в видимом, ближнем и среднем ИК диапазоне. Текстурирование поверхности уменьшает поверхностное отражение и, поэтому, становится незаменимым для солнечных элементов [3].

<sup>1</sup> ФИАН, 119991 Россия, Москва, Ленинский пр-т, 53; e-mail: nastulyavichusaa@lebedev.ru.

<sup>2</sup> МГТУ им. Н.Э. Баумана, 105005 Россия, Москва, 2-я Бауманская ул., 5.

В настоящее время для кремниевых солнечных элементов текстурирование поверхности обычно достигается путем химического травления с дальнейшим нанесением антиотражающих покрытий, таких как диоксид титана [4]. Потери на отражение при этом для таких поверхностей составляют до 15%. Недостатком химического травления является его непригодность для тонкопленочных элементов и поликристаллических пластин. Довольно много работ посвящено структурированию кремния лазерными методами. Для структурирования используются как наносекундные [5–7], так и фемто-пикосекундные лазеры [8–13]. В работе [8] было показано, что поглощение структурированного материала после воздействия наносекундных импульсов составляет 98% в видимом и 95% в ИК диапазоне, в то время как для поверхности после фемтосекундного структурирования оно составляет 95% и 85%, соответственно.

Для придания кремнию ИК-поглощения широко исследуется и используется легирование его поверхности серой, с помощью как ионной имплантации, так и лазерной обработки в серосодержащих средах. Благодаря лазерным методам становится возможным сверхлегирование до 3 ат. % и более (плотность атомов легирующей примеси –  $10^{20}$ – $10^{21}$  см<sup>-3</sup>) [14].

В данной работе было произведено одновременное структурирование и легирование серой поверхности монокристаллического чистого (без примесей) кремния в присутствии газа SF<sub>6</sub>.

*Экспериментальная часть.* Полированные нелегированные кремниевые монокристаллические пластинки толщиной 200 мкм (сопротивление > 1 кОм·см) помещались в газовую кювету. Поверхность пластины сканировалась излучением Nd:YAG лазера (SOLAR, вторая гармоника – 532 нм, длительность импульса – 10 нс, частота повторения импульсов – 20 Гц) в атмосфере газа гексафторида серы (SF<sub>6</sub>) с использованием двухосевой подвижки (скорость сканирования (5, 10, 15 мкм/с, экспозиция  $N = 40, 60, 100$  импульсов в точку) (рис. 1). Излучение фокусировалось на поверхности образца цилиндрической линзой с фокусным расстоянием 20 см в пятно 2800×140 мкм. Область сканирования для каждого образца составляла 2800×4500 мкм. Сканирование производилось вдоль длинной стороны пятна при разных плотностях энергии в импульсе  $F$  (0.8, 1, 1.2, 1.5 Дж/см<sup>2</sup>).

Топография структурированной/легированной поверхности визуализировалась с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) производства TESCAN (TESCAN, Брно, Чехия) с приставкой (энергодисперсионная рентгеновская спектро-

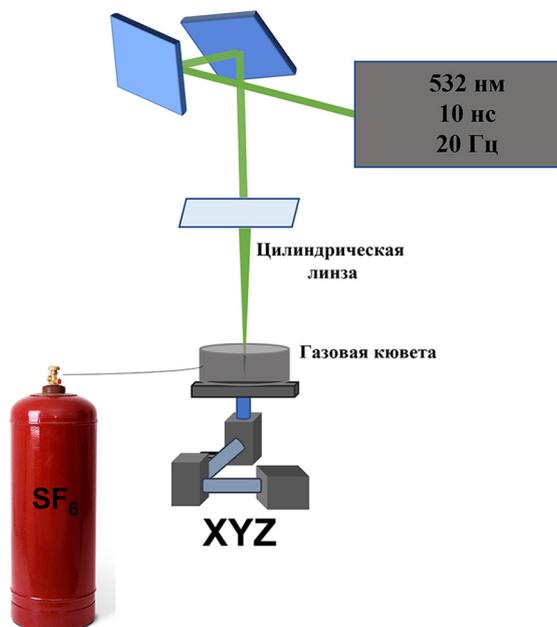


Рис. 1: Схема эксперимента.

скопия (ЭДРС), Aztec One, Oxford Instruments) для химического микроанализа при ускоряющем напряжении 5 кэВ.

ИК-спектры отражения и пропускания необработанного и обработанного кремния были получены на фурье ИК-спектрометре FT-805 (SIMEX) со спектральным разрешением  $4 \text{ см}^{-1}$  в диапазоне  $700\text{--}5000 \text{ см}^{-1}$ . Для регистрации пропускания угол падения лучей составлял  $45^\circ$ , а для отражения  $15^\circ$ . Спектроскопия комбинационного рассеяния света (КРС) проводилась на микроскопе-спектрофотометре Confotec 520 (SOL Instruments) с длиной волны возбуждения 532 нм.

*Результаты и их обсуждение.* Под действием многоимпульсного ( $\approx 40\text{--}100$  импульсов в точку) лазерного излучения с длиной волны 532 нм и длительностью импульса 10 нс на поверхности кремния были сформированы микроструктуры. На рис. 2 показана топография поверхности кремния для разных режимов сканирования (варьирование плотности энергии и числа импульсов в точку). Плотность энергии лазерного импульса  $F$  варьировалась от 0.8 до  $1.5 \text{ Дж/см}^2$ . Для меньших значений не происходило структурирование поверхности. Для плотности энергии  $0.8 \text{ Дж/см}^2$  структуры появляются только при воздействии 100 импульсов в точку, в то время как для меньшего числа импульсов в точку наблюдаются лишь слегка оплавленные участки (рис. 2(к)–(м)). С увеличением плотности энергии, структуры формируются для всех экспозиций за ис-

ключением режима с  $F = 1$  Дж/см<sup>2</sup>,  $N = 40$ . Для плотности энергии 1 Дж/см<sup>2</sup> и экспозиции 100 импульсов в точку получают отдельно стоящие структуры.

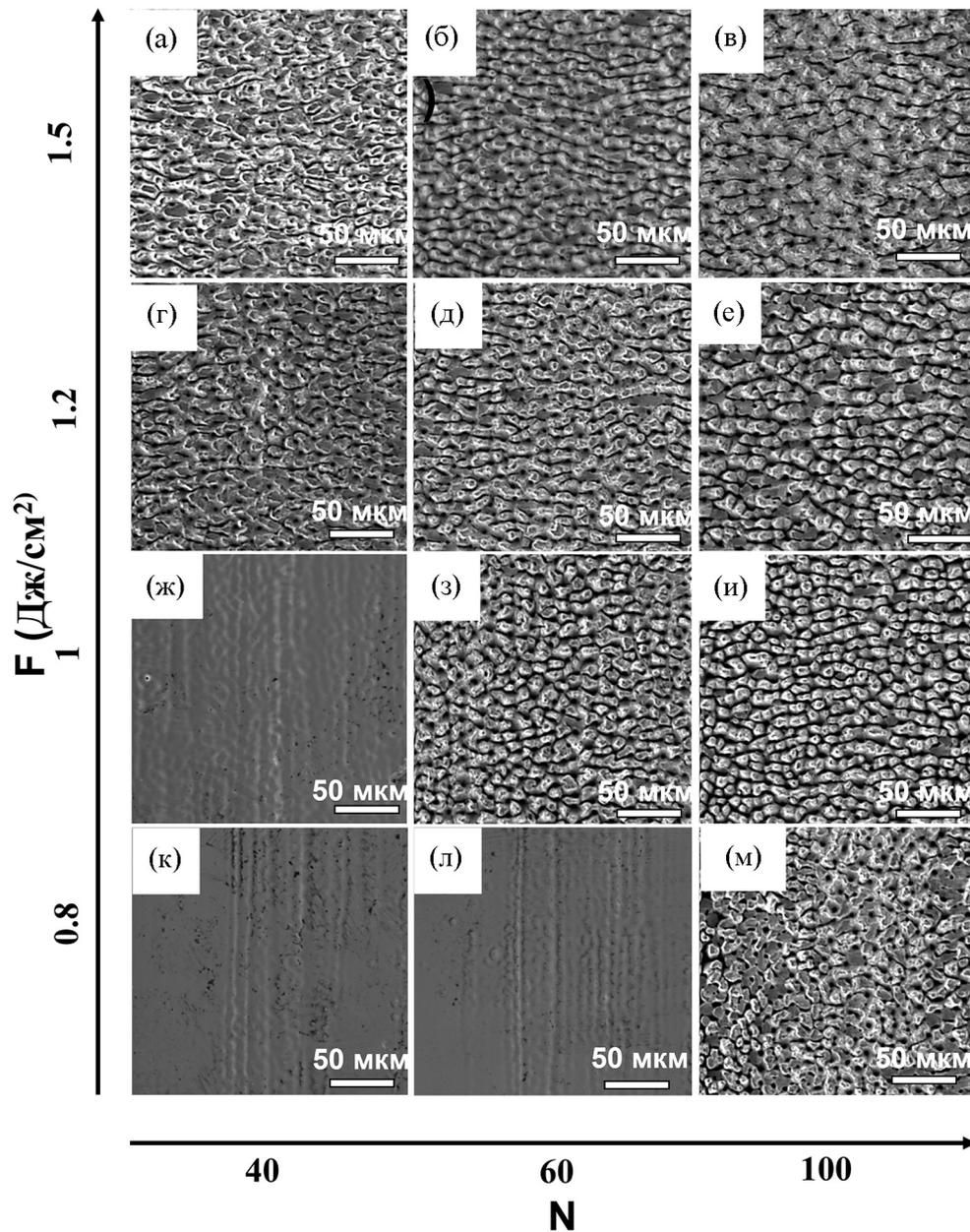


Рис. 2: СЭМ-визуализация топографии поверхности кремния после структурирования в атмосфере  $SF_6$  для разных плотностей энергии лазерного импульса  $F$  и числа импульсов  $N = 40$  ((а), (г), (ж), (к)),  $N = 60$  ((б), (д), (з), (л)),  $N = 100$  ((в), (е), (и), (м)).

В результате изучения химического состава структурированных поверхностей для разных режимов было выявлено, что содержание серы варьируется от 0.8 до 2 ат. %.

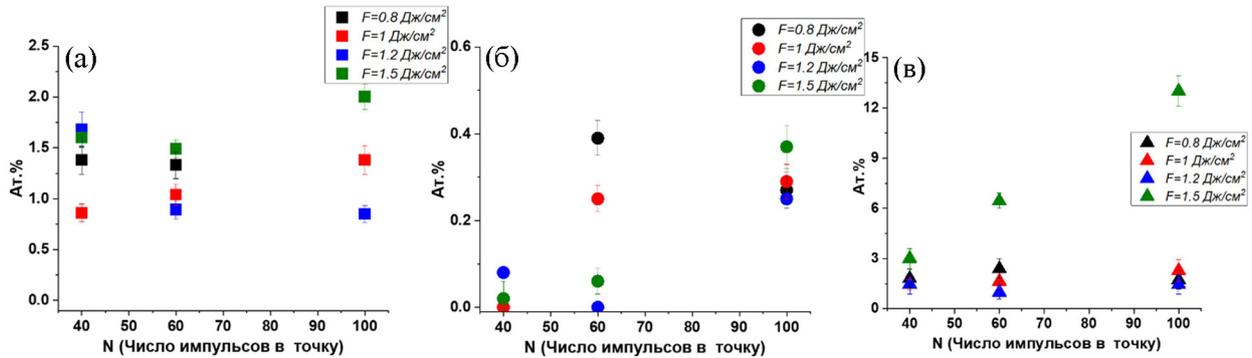


Рис. 3: Элементный состав по данным ЭДРС-анализа: сера (а), фтор (б), кислород (в).

С увеличением числа импульсов в точку содержание серы преимущественно растет, достигая 2 ат. % для режима с максимальной плотностью энергии (1.5 Дж/см<sup>2</sup>). Содержание фтора растет с увеличением числа импульсов в точку. Содержание кислорода для  $F = 1.5$  Дж/см<sup>2</sup> растет с экспозицией до 12 ат. %, для других режимов содержание кислорода слабо меняется и не превышает 3 ат.%. Окисление образцов происходит после лазерного структурирования на воздухе.

Коэффициенты ИК зеркального отражения и пропускания обработанных участков составляют не более 3%, таким образом, кажущаяся поглощательная способность ( $A^* = 1 - R - T$ ), включающая потери на рассеяние, для большинства режимов достигает 93–98% (рис. 4). Оценка коэффициента экстинкции  $K$  (поглощение + рассеяние) (рис. 4(г)) показала довольно большое значение  $\sim 10^4$  см<sup>-1</sup>, при этом анализ спектров выявил небольшие характерные пики поглощения, соответствующие колебаниям Si–H (929, 2900–3000 см<sup>-1</sup>) и Si–O (1060–1170 см<sup>-1</sup>).

Спектры комбинационного рассеяния света для чистого кремния и обработанных участков измерялись для длины возбуждения 532 нм. Спектры снимались для разных участков структурированной области и затем усреднялись. Для структурированных областей наблюдается появление аморфной фазы ( $\alpha$ -Si). Пик фундаментального колебания кристаллического кремния расположен на частоте 521 см<sup>-1</sup> (рис. 5(а), (б)). Из такого спектра по форме и положению линии КРС в области 521 см<sup>-1</sup>, отвечающей за колебания Si–Si (с-Si), можно оценить размер нанокристаллитов. Положение максимума для всех плотностей энергии, кроме максимальной, уменьшается по частоте при

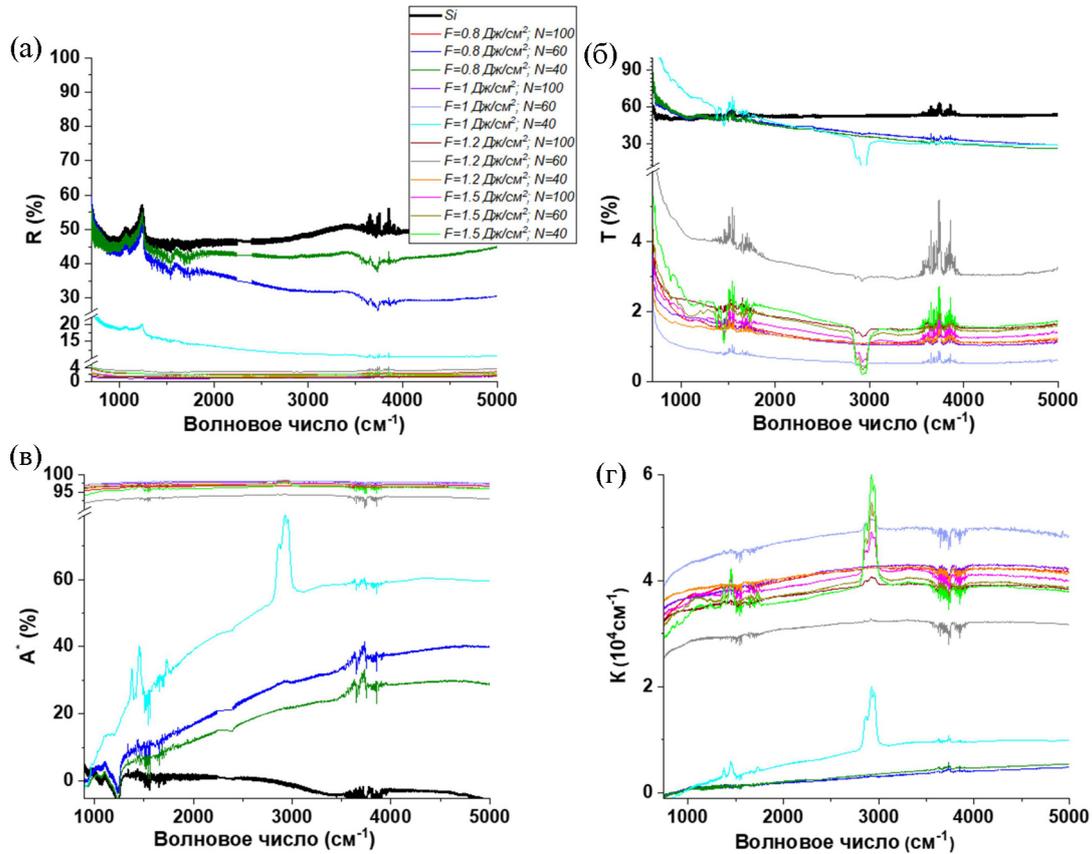


Рис. 4: Коэффициенты зеркального отражения  $R$  (а), пропускания  $T$  (б), кажущаяся поглощательная способность  $A^*$  (в) и коэффициент экстинкции  $K$  (г) для обработанных участков кремния.

увеличении числа импульсов в точку, при этом также наблюдается асимметрия формы пиков.

Сдвиг и асимметрия КР-пика (рис. 5(в)) могут быть связаны с возникновением нанокристаллитов, размер которых можно рассчитать по сдвигу фононной моды кремния [15]:

$$\Delta\omega(D) = -A \left( \frac{\alpha}{D} \right)^\gamma, \quad (1)$$

где  $\Delta\omega(D)$  – сдвиг полосы КРС в наноструктурах диаметром  $D$ ,  $\alpha$  – постоянная решетки Si (0.543 нм),  $D$  – диаметр наноструктуры,  $\gamma = 1.44$  – параметры аппроксимации, описывающей локализацию фонона в нанометрических сферах диаметром  $D$ ,  $A$  – эмпирическое значение (47.74 см<sup>-1</sup>). Использование этой формулы и полученные данные по сдвигу полос КРС дает оценку  $D \sim 4 \div 20$  нм.

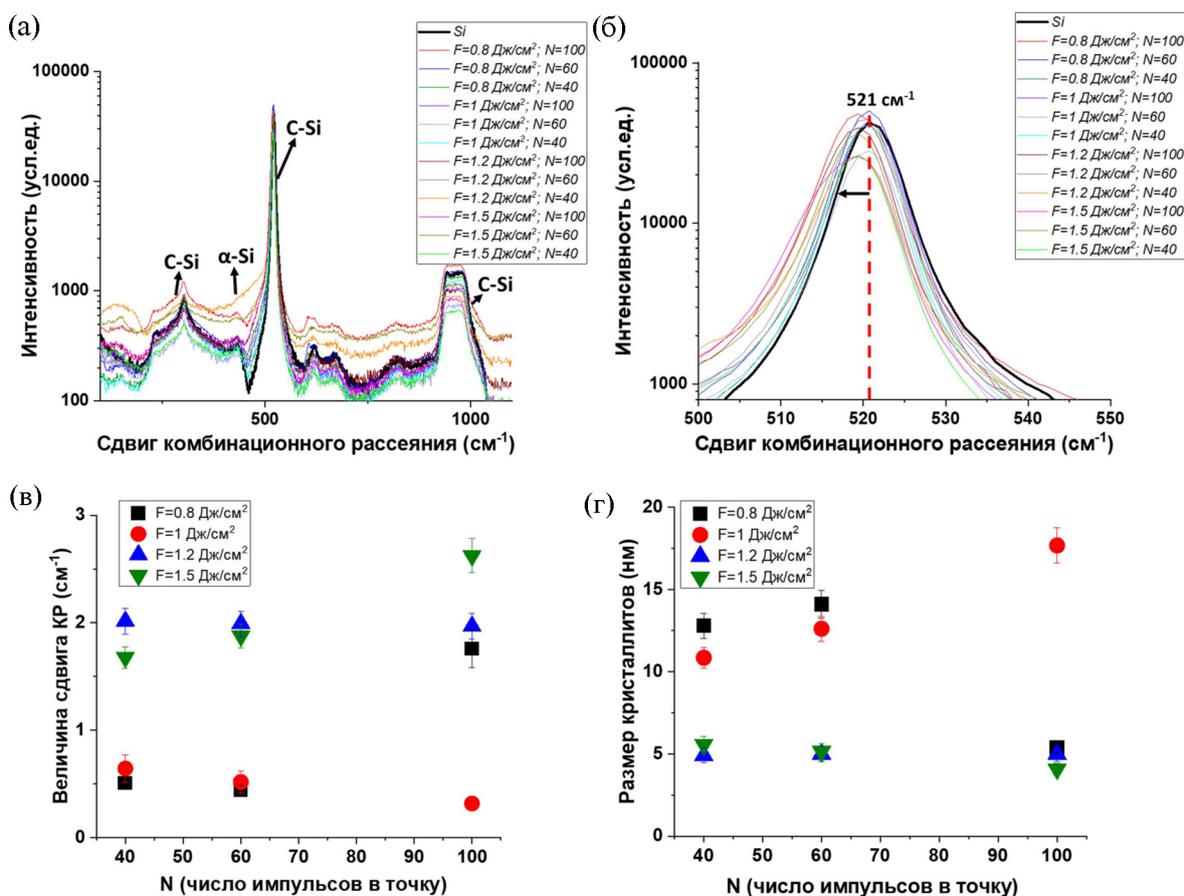


Рис. 5: Спектры комбинационного рассеяния света (а), в диапазоне 500–540  $\text{см}^{-1}$ ; зависимость величины сдвига КР (в) и размера кристаллитов (г) от числа импульсов в точку для разных плотностей энергии.

Измерения при комнатной температуре электрических характеристик методом Ван дер По и Холла поверхностного слоя структурированной области кремния показали, что концентрация носителей составляет  $4.42 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ , а подвижность носителей заряда  $\approx 9 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$ , что согласуется с высокой степенью легирования и малым размером кристаллитов.

*Заключение.* В настоящей работе продемонстрировано одновременное лазерное микроструктурирование и сверхлегирование субмикронного поверхностного слоя кремния атомами серы до 2 ат. %. Произведено сравнение оптических свойств, кристалличности и химического состава полученных кремниевых микроструктур. В зависимости от режима сканирования поглощательная способность, включающая потери на рассеяние в зеркальном отражении и пропускании, для большинства режимов достигает 93–98%.

По данным спектроскопии комбинационного рассеяния света были оценены размеры нанокристаллитов, которые составили  $\sim 4\div 20$  нм.

Результаты были получены в рамках Государственного задания № FSN-2024-0019.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] C. Xiang, S. M. Bowers, A. Bjorlin, et al., *Appl. Phys. Lett.* **118**(22), 220501 (2021). DOI: 10.1063/5.0050117.
- [2] S. Kontermann, T. Gimpel, A. L. Baumann, et al., *Energy Procedia* **27**, 390 (2012). DOI: 10.1016/j.egypro.2012.07.082.
- [3] B. K. Nayak, V. V. Iyengar, M. C. Gupta, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* **19**(6), 631 (2011). DOI: 10.1002/pip.1067.
- [4] Т. Н. Патрушева, Г. Н. Шелованова, Н. Ю. Снежко и др., *Альтернативная энергетика и экология* **3**, 35 (2011).
- [5] A. J. Pedraza, J. D. Fowlkes, D. H. Lowndes, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 2322 (1999). DOI: 10.1063/1.123838.
- [6] T. Tavera, N. Pérez, A. Rodríguez, et al., *Appl. Surf. Sci.* **258**(3), 1175 (2011). DOI: 10.1016/j.apsusc.2011.09.062.
- [7] N. Aslam, T. M. Khan, M. Q. Javed, et al., *Surf. Interfaces* **41**, 103252 (2023). DOI: 10.1016/j.surfin.2023.103252.
- [8] B. R. Tull, J. E. Carey, E. Mazur, et al., *MRS bulletin* **31**(8), 626 (2006). DOI: 10.1557/mrs2006.160.
- [9] H. K. Toenshoff, A. Ostendorf, T. Wagner, Structuring silicon with femtosecond lasers. In *Laser Applications in Microelectronic and Optoelectronic manufacturing VI* **4274**, 88 SPIE (2001). DOI: 10.1117/12.432500.
- [10] C. H. Crouch, J. E. Carey, J. M. Warrender, et al., *Appl. Phys. Lett.* **84**(11), 1850 (2004). DOI: 10.1063/1.1667004.
- [11] S. I. Kudryashov, L. V. Nguyen, D. A. Kirilenko, et al., *ACS Appl. Nano Mater.* **1**(6), 2461 (2018). DOI: 10.1021/acsanm.8b00392.
- [12] C. H. Crouch, J. E. Carey, M. Shen, et al., *Appl. Phys. A* **79**(7), 1635 (2004). DOI: 10.1007/s00339-004-2676-0.
- [13] D. von der Linde, K. Sokolowski-Tinten, *Appl. Surf. Sci.* **154**, 1 (2000). DOI: 10.1016/S0169-4332(99)00440-7.

- [14] M. J. Sher, Y. T. Lin, M. T. Winkler, et al., J. Appl. Phys. **113**(6), 063520 (2013). DOI: 10.1063/1.4790808.
- [15] S. Periasamy, S. Venkidusamy, R. Venkatesan, et al., Zeitschrift für Physikalische Chemie **231**(9), 1585 (2017). DOI: 10.1515/zpch-2016-0961.

Поступила в редакцию 17 октября 2024 г.

После доработки 6 ноября 2024 г.

Принята к публикации 7 ноября 2024 г.