

## ФИЗИКА КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕД

УДК 621.315.592.3

СВЕРХЛЕГИРОВАНИЕ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО  
КРЕМНИЯ МЕТОДОМ ЛАЗЕРНО-ИНДУЦИРОВАННОГО  
ПРЯМОГО ПЕРЕНОСА

Е. В. Ултургашева<sup>1</sup>, П. А. Данилов<sup>1</sup>, Е. В. Кузьмин<sup>1</sup>, А. А. Настулявичус<sup>1</sup>,  
П. А. Чижов<sup>2</sup>, В. В. Булгакова<sup>2</sup>, А. А. Ушаков<sup>2</sup>, С. П. Бабина<sup>1</sup>,  
С. И. Кудряшов<sup>1,3</sup>

*Легирование полупроводников атомами металлов находит широкое применение в микроэлектронных устройствах. Однако существующие методы часто требуют термической или химической постобработки и ограничены узким набором применяемых материалов. В настоящей работе продемонстрирован гибкий метод лазерно-индуцированного прямого переноса (ЛИПП) и сверхлегирования кремния фемтосекундными лазерными импульсами. Используя тонкие пленки серебра, мы оцениваем уровень и распределение легирования и структурные модификации кристаллической решетки после многоимпульсного лазерного воздействия с помощью электронно-дисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДРС), комбинационного рассеяния света (КРС) и с помощью неинвазивного метода оптической накачки-терагерцового зондирования для экспериментального изучения времени жизни неравновесных носителей заряда. Предложенный метод применим для управляемого легирования многослойных подложек.*

**Ключевые слова:** металлические наночастицы, лазерно-индуцированный прямой перенос, сверхлегирование, тонкие пленки.

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

<sup>2</sup> ИОФ РАН, 119991 Россия, Москва, ул. Вавилова, 38.

<sup>3</sup> МГТУ им. Н.Э. Баумана, 105005 Россия, Москва, 2-я Бауманская, 5.

**Введение.** Легирование кремния металлическими примесями является одним из ключевых инструментов модификации его электрических, оптических и структурных свойств и широко используется при создании элементов микро- и нанoeлектроники, фотоники и сенсорных устройств [1, 2]. В отличие от традиционных донорных и акцепторных примесей, таких как бор или фосфор, примесные атомы благородных металлов формируют в запрещенной зоне кремния глубокие энергетические уровни, существенно влияя на рекомбинационные процессы и транспорт носителей заряда [3, 4].

Управление фотонами в кремниевых солнечных элементах – это бесконечный поиск. Наряду с традиционными методами рассеяния света, новые подходы из области нанофотоники и плазмоники открывают альтернативные возможности для локализации света в кремнии. Формирование пирамидальных микроструктур на поверхности монокристаллического кремния методом лазерной абляции уже зарекомендовало себя в технологии производства солнечных элементов [5]. Однако для увеличения длины оптического пути (резонансного усиления) в кремниевых солнечных элементах с помощью локализованных поверхностных плазмонных резонансов обычно выбирают металлические наноструктуры [6–10]. Выбор металла для плазмонных применений зависит от его диэлектрической проницаемости (играет роль плотность электронов в зоне проводимости) и межзонных переходов [8, 10]. В плазмонных кремниевых солнечных элементах наиболее широко используется серебро, что обусловлено его оптимальными диэлектрическими свойствами и стабильностью [7–9].

Несмотря на значительный интерес к легированию кремния серебром, его практическая реализация сталкивается с рядом технологических ограничений. Классические методы, такие как термическая диффузия, ионная имплантация или химическое осаждение, как правило, требуют высокотемпературной обработки, сложных вакуумных условий либо многостадийной постобработки, что затрудняет их интеграцию с многослойными и температурно-чувствительными подложками [11–13]. Кроме того, контроль пространственного распределения металлической примеси на микро- и наномасштабе остается нетривиальной задачей.

В последние годы активно развиваются лазерные методы модификации поверхности полупроводников, позволяющие осуществлять локальное воздействие с высокой пространственной и временной точностью. Одним из таких подходов является метод лазерно-индуцированного прямого переноса (ЛИПП), который зарекомендовал себя как универсальный инструмент для переноса металлов и формирования функциональных микро- и наноструктур без необходимости масок и последующей термической обработ-

ки [14–16]. Однако применение ЛИПП непосредственно для задач легирования полупроводников металлами, в том числе серебром, остается недостаточно изученным, а механизмы внедрения и распределения примеси требуют дополнительного экспериментального анализа.

В настоящей работе предлагается и экспериментально исследуется метод сверхлегирования монокристаллического кремния серебром с использованием фемтосекундного лазерно-индуцированного прямого переноса. Основное внимание уделяется влиянию параметров переноса и толщины донорной пленки на морфологию поверхности, а также на уровень и пространственное распределение серебра в приповерхностном слое кремния. Полученные результаты демонстрируют потенциал ЛИПП как гибкого и совместимого с современными технологическими процессами метода локального легирования полупроводников металлическими примесями.

**Экспериментальная часть.** Серебряные пленки толщиной от 30 до 500 нм осаждались на стеклянную подложку методом магнетронного напыления в атмосфере аргона на установке SC7620 (Quorum, Great Britain). Затем производился перенос серебряной пленки в виде наночастиц на поверхность пластины монокристаллического кремния  $n$ -типа с естественным нанометровым слоем оксида посредством метода лазерно-индуцированного прямого переноса. В работе использовался волоконный лазер Satsuma (Amplitude Systèmes, Франция) с активной средой на ионах Yb на длине волны второй гармоники 515 нм, длительностью импульса (FWHM) 300 фс, максимальной энергией импульса  $E_p \approx 2.3$  мкДж и фиксированной частотой повторения 1 Гц.

Т а б л и ц а 1

Параметры обработки

Режим	Энергия, мкДж	Экспозиция, с	Расстояние между донорной и акцепторной подложками, мкм
1	1.0	3	менее 10
2	0.2	2	менее 10

Лазерный перенос и легирование осуществлялось на лазерной установке Satsuma с использованием микрообъектива с числовой апертурой ( $NA = 0.25$ ) в схеме, аналогичной оптическому микроскопу для более точного позиционирования и контроля процесса печати. Матрицы были записаны с варьируемыми параметрами: энергия в импульсе от 0.1 до 2.7 мкДж, экспозиция от 1 до 10 с в точку при частоте следования 1 Гц, расстояние между донорной и акцепторной подложками менее 10 мкм. Для анализа были

выбраны два наиболее оптимальных режима лазерного переноса, при которых на поверхности кремния появлялся более равномерный слой серебряных нано- и микрочастиц без глубоких абляционных кратеров (табл. 1). Полная характеристика оптимальных режимов проведена методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), ЭДРС и КРС.

Визуализация образцов выполнена с помощью сканирующего электронного микроскопа TESCAN VEGA (Tescan, Брно, Чехия) с приставкой химического анализа (Aztec One; Oxford Instruments) для исследования химического состава.

Диагностика с использованием оптической накачки и терагерцового зондирования с временным разрешением обеспечила бесконтактное получение переходных электрических свойств образцов Si:Ag с использованием стандартной экспериментальной установки [17]. В данной работе использовались импульсы накачки 400 нм, 70 фс от лазерной системы Ti:Sa при слабой фокусировке (диаметр фокусного пятна  $\approx 3$  мм) с пиковой плотностью энергии падающего излучения  $F = 10 - 60$  мкДж/см<sup>2</sup> для обеспечения локализованного фотовозбуждения на глубине менее 100 нм. Широкополосные терагерцовые импульсы длительностью 2 пс генерировались с переменной задержкой 0–600 пс и фокусировались в то же пятно на поверхности, что и лазер. Прощедшие ТГц-импульсы регистрировались с помощью электрооптического сэмплирования, а формы их электрического поля анализировались с точки зрения амплитуд как функций накачки и времени задержки.

Изменения кристаллической структуры кремния после лазерного переноса и легирования анализировались при комнатной температуре с помощью 3D сканирующего лазерного конфокального микроскопа-спектрометра Confotec MR520 со спектральным разрешением  $1.5 \text{ см}^{-1}$  при длине волны возбуждения 532 нм.

### **Результаты и их обсуждение.**

*Топография структур.* Полученные с помощью метода лазерно-индуцированного прямого переноса серебра области на поверхности кремния были визуализированы с помощью сканирующего электронного микроскопа при энергии электрона 5 кэВ для двух оптимальных режимов записи кратеров (рис. 1).

Во всех режимах наблюдается полное удаление материала с донорной подложки в зоне воздействия, однако распределение частиц серебра и степень загрязнения поверхности акцептора различаются. Очистка поверхности кремния от крупных частиц серебра и кремния производилась в 10%-щелочном растворе в ультразвуковой ванне (УЗ) в течение 5 минут и последующей промывке под струей дистиллированной во-

ды. Тем не менее, часть переносимого серебра осталась на поверхности кремния, что особенно заметно для донорных пленок толщиной 100 нм и 500 нм (рис. 1).

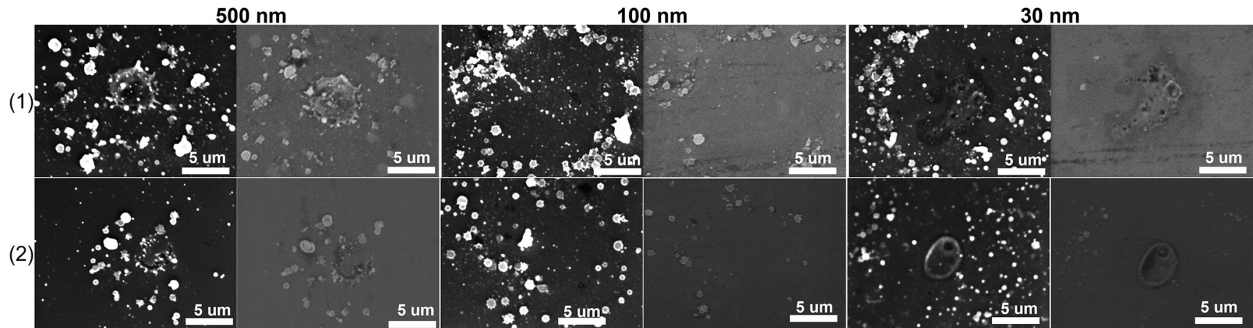


Рис. 1: СЭМ-визуализация кратеров, полученных после переноса серебряной пленки различной толщины, на поверхности кремния до (слева) и после (справа) УЗ чистки. (1) и (2) – режимы ЛИПП (см. табл. 1).

С целью исследования процессов плавления, фазовой трансформации и топологии абляционных кратеров на поверхности кремния в отсутствие донорной пленки использовались аналогичные режимы лазерного воздействия через чистую стеклянную подложку с фокусировкой лазерного излучения на нижнюю грань стекла. Записанные таким методом кратеры (рис. 2) выступали в качестве образца сравнения.

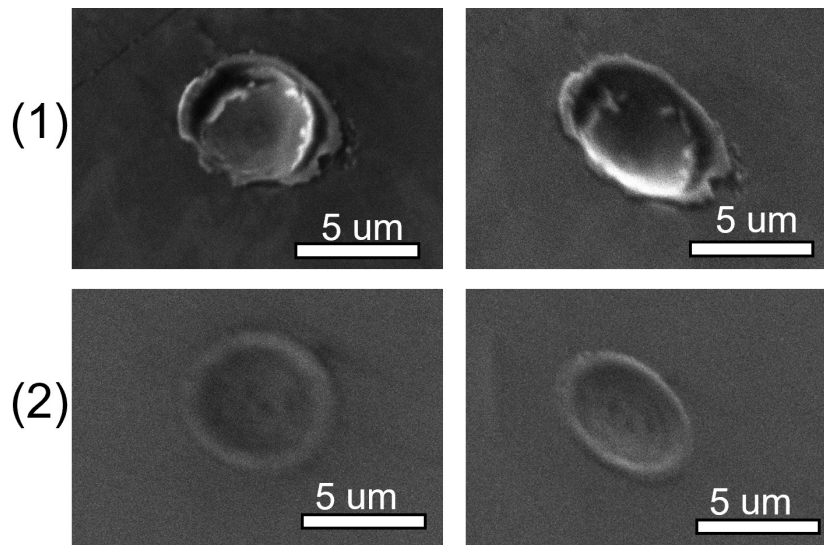


Рис. 2: СЭМ-визуализация кратеров на поверхности кремния под углами:  $0^\circ$  и  $45^\circ$ . (1) и (2) – режимы ЛИПП (см. табл. 1).

Процессы лазерного легирования кремния атомами благородных металлов вызывают структурные изменения кристаллической решетки. Сильное воздействие приводит к негативным эффектам, связанным с аморфизацией материала. Анализ структурных превращений проведен с использованием КРС-спектрометра Confotec MR520 с двумерным картированием участков модификации по полосам КР с центром  $\sim 521 \text{ см}^{-1}$  и  $\sim 480 \text{ см}^{-1}$ , соответствующих положению линий кристаллического и аморфного кремния. Интегральная интенсивность сигнала КРС в указанных полосах и ее распределение в модифицированной области для режимов 1 и 2 лазерного легирования представлена на рис. 3. За нулевой уровень выбран сигнал КРС от немодифицированной кремниевой подложки.

Как видно из рис. 3, аморфная доля незначительно присутствует по сравнению с кристаллической фазой при переносе тонкой пленки серебра и при записи кратера через стекло (см. рис. 3(m)–(p)). Это указывает на ограниченную глубину структурной перестройки решетки при фемтосекундном воздействии и подтверждает преимущественно неравновесный характер переноса энергии. Тем не менее, при увеличении плотности энергии возрастает риск локальной аморфизации, что может негативно сказаться на электрических характеристиках материала.

*Химический состав.* Химический состав перенесенного материала исследовался методом электронно-дисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДРС). Для этого была произведена калибровка при различных значениях энергии электронного пучка, и с его помощью качественно оценена концентрация переносимого материала.

Калибровка производилась следующим образом. Исходные пленки были визуализированы с помощью СЭМ, и затем проводились исследования химического состава методом ЭДРС. Фиксируя размер кадра, измерялось процентное содержание химических элементов на кремниевой подложке при различных значениях энергии электрона 5–15 кэВ. Затем при той же площади кадра измерялись аблированные области на донорной пленке, чтобы оценить сколько осталось материала в самой донорной подложке. Такая же процедура была применена и к акцепторным подложкам с перенесенными частицами.

После облучения донорной 100-нм пленки образуется аблированная область, где измеряется процентное содержание серебра при одинаковом значении площади кадра. Таким образом, получаем, что при 7, 10, 15 и 20 кэВ (т. е. на разной глубине) область после лазерного воздействия содержит 11.9, 5.7, 2.2 и 1.3 ат. % (для 1 режима переноса)

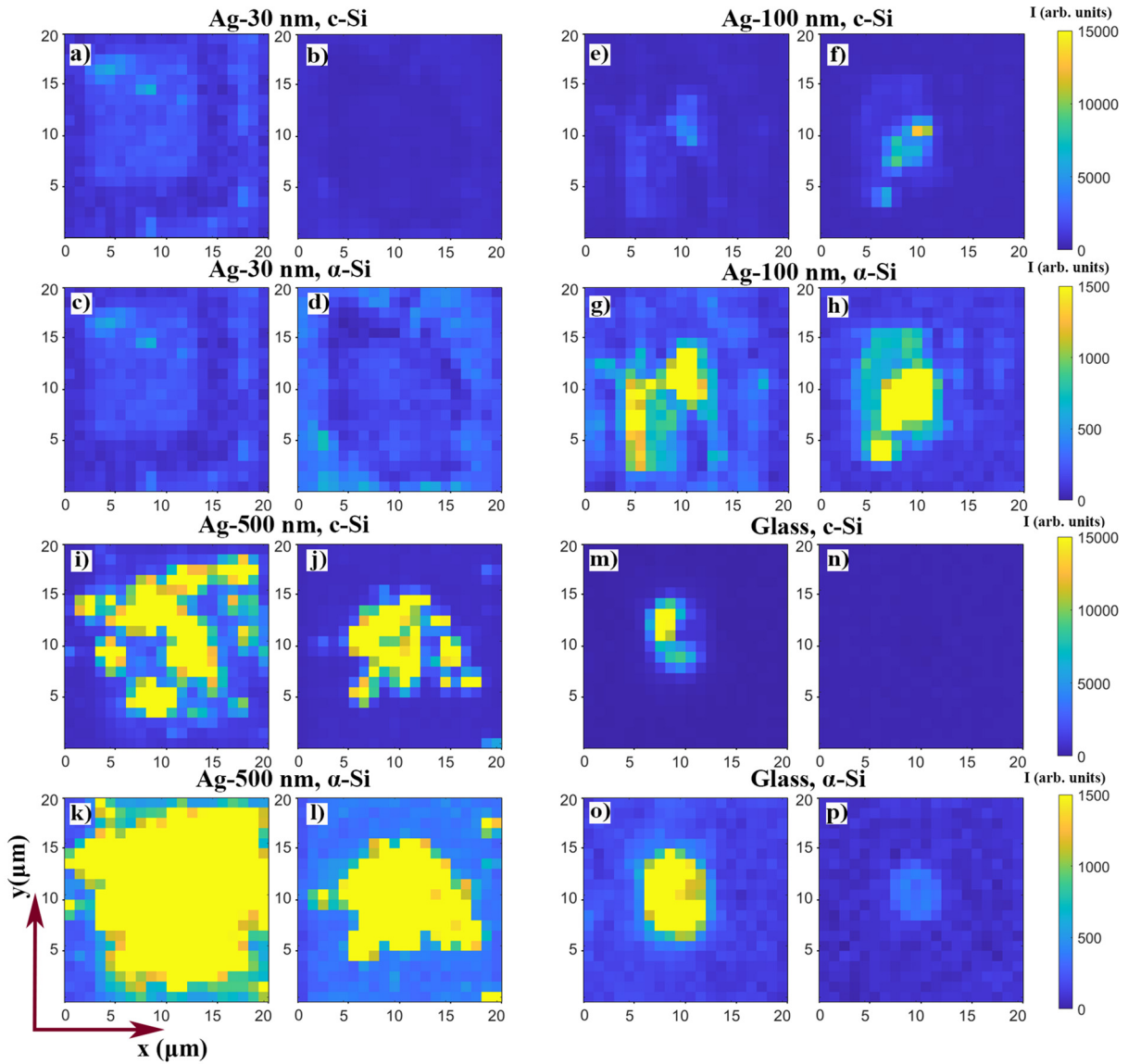


Рис. 3: Двумерное КРС-картирование поверхности кремния после лазерного переноса и легирования серебром с толщиной пленки 30 нм (a)–(d), 100 нм (e)–(h), 500 нм (i)–(l) и чистой стеклянной подложки (m)–(p). На картах представлены интегральные интенсивности в полосах КРС кристаллического  $521\text{ см}^{-1}$  (c-Si) и аморфного  $480\text{ см}^{-1}$  ( $\alpha$ -Si). Нулевой уровень по интенсивности соответствует фоновому сигналу немодифицированного кристаллического кремния. (1) и (2) – режимы ЛИПП (см. табл. 1).

и 20.2, 10, 3.8, 2.2 ат. % (для 2 режима переноса) серебра. В результате ЛИПП часть донорной пленки остается на донорной подложке в виде частиц.

Регистрация ЭДРС-сигнала легированных образцов осуществлялась также с фиксированной области анализа при одинаковом размере кадра для всех измерений. Область сбора сигнала ЭДРС была таковой, чтобы измерялась область внутри кратера (порядка 12 мкм; см. рис. 1). Перед проведением анализа образцы подвергались ультразвуковой очистке с целью удаления слабо закреплённых частиц. Тем не менее, полностью исключить присутствие отдельных остаточных капель или агломератов серебра невозможно. Следовательно, приведённые в работе значения концентрации следует интерпретировать как эффективные (усреднённые по анализируемому объёму).

Количество атомов кремния можно определить по следующей формуле (1):

$$N = \frac{\rho \cdot S \cdot h \cdot N_A}{M_r}, \quad (1)$$

где  $\rho$  – плотность кремния (2.33 г/см<sup>3</sup>),  $S$  – площадь слоя (см<sup>2</sup>),  $h$  – толщина слоя (см),  $N_A$  – число Авогадро (6.02 · 10<sup>23</sup> моль<sup>-1</sup>),  $M_r$  – молярная масса кремния (28.09 г/моль). Таким образом, в 1 см<sup>3</sup> получаем 5 · 10<sup>22</sup> атомов Si.

По процентному содержанию серебра, определенному методом ЭДРС-анализа, можно оценить концентрацию серебра в кремнии на заданной глубине проникновения пучка (см. табл. 2).

Для толщины донорной пленки 500 нм концентрация достигает порядка  $\sim 10^{21}$  см<sup>-3</sup> в приповерхностном слое, что существенно превышает равновесную растворимость серебра в кремнии. Такое превышение типично для сверхлегирования, когда концентрации примеси выходят за пределы равновесной растворимости за счет неравновесного воздействия лазерного излучения и быстрого охлаждения, аналогично эффектам, наблюдаемым при лазерном легировании других примесей в кремнии. В работах по лазерному легированию кремния показано, что импульсное лазерное плавление и последующая рекристаллизация позволяют реализовать концентрации легирующих атомов выше их равновесной растворимости в кремнии без значительных дефектов решетки после отжига, что указывает на характер сверхлегирования в таких процессах [18].

Представленные данные не являются результатом точечного измерения, а отражают интегральный сигнал от объёма, зависящего от энергии пучка. Это позволяет использовать серию измерений при разных энергиях электронов как косвенную оценку распределения примеси по глубине.

Как видно из табл. 2, глубина проникновения серебра в кремний зависит от ряда факторов. При этом, наибольшее количество атомов серебра наблюдается при использовании самой толстой донорной пленки (500 нм) на глубине 145 нм в кремнии.

Стоит отметить, что в первом режиме переноса для Ag-пленки толщиной 30 нм глубина легирования не превышает 145 нм; а во втором максимальное содержание серебра определено для энергии электрона 15 кэВ, что соответствует глубине проникновения 1.5 мкм.

Т а б л и ц а 2

Оценочное значение концентраций Ag в Si с помощью ЭДРС-анализа

Режим сканирования	Энергия электронов, кэВ	Глубина проникновения пучка в Si, нм	Кол-во атомов Si	Толщина пленки Ag, нм	Содержание Ag после смывки, ат.%	Концентрация Ag в Si, см <sup>-3</sup>
1	5	145	$1.1 \cdot 10^{12}$	30	0.03	$1.48 \cdot 10^{20}$
				100	1.37	$6.78 \cdot 10^{20}$
				500	1.73	$8.56 \cdot 10^{20}$
	10	670	$4.9 \cdot 10^{12}$	30	0	0
				100	0.24	$5.24 \cdot 10^{20}$
				500	0.31	$6.77 \cdot 10^{20}$
	15	1573	$1.1 \cdot 10^{13}$	30	0	0
				100	0.01	$5.12 \cdot 10^{19}$
				500	0.19	$9.72 \cdot 10^{20}$
2	5	145	$11 \cdot 10^{11}$	30	0.34	$1.68 \cdot 10^{20}$
				100	0.50	$2.48 \cdot 10^{20}$
				500	1.11	$5.49 \cdot 10^{20}$
	10	670	$4.9 \cdot 10^{12}$	30	0.1	$2.18 \cdot 10^{20}$
				100	0.18	$3.93 \cdot 10^{20}$
				500	0.31	$6.77 \cdot 10^{20}$
	15	1573	$1.1 \cdot 10^{13}$	30	0.01	$5.12 \cdot 10^{19}$
				100	0.01	$5.12 \cdot 10^{19}$
				500	0.18	$9.22 \cdot 10^{20}$

Это может указывать на значительный термомеханический и плазмонно-опосредованный вклад в процесс инъекции атомов.

Для подтверждения того, что серебро образует глубокие примесные уровни в кремнии, времена жизни неравновесных носителей заряда образца до и после ЛИПП с донорной плёнкой серебра 100-нм при (1) режиме обработки были проанализированы с помощью диагностики с использованием оптической накачки и терагерцового зондирования с временным разрешением. Для сравнения использовался необработанный кремний n-типа. В немодифицированном кремнии времена жизни:  $T_1 = 46.5 \pm 7.5$  пс,  $T_2 = 4.5 \pm 0.4$  нс; в образце с легированным серебром все немного быстрее  $T_1 = 17.5 \pm 4$  пс,  $T_2 = 3.5 \pm 0.2$  нс (см. рис. 4).

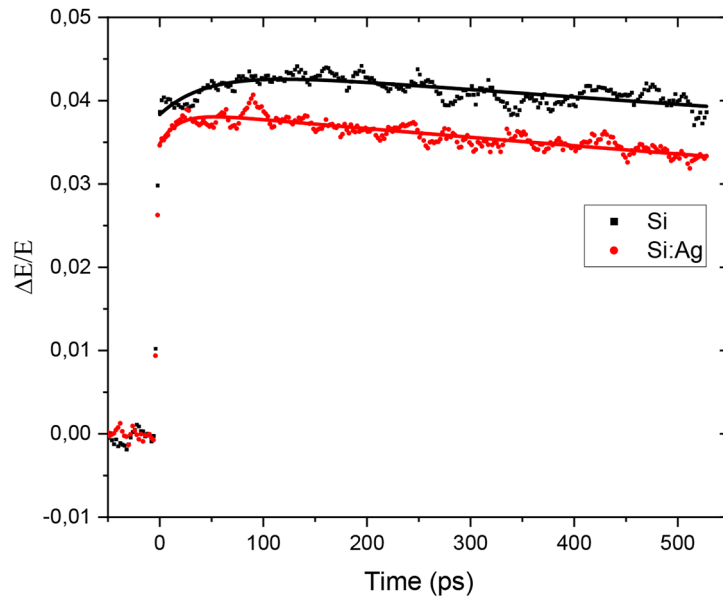


Рис. 4: Времена жизни неравновесных носителей заряда до и после ЛИПП.

В обоих образцах наблюдается двухэкспоненциальная динамика – небольшое нарастание в начале и продолжительный распад.

Уменьшение  $T_1$  более чем в 2 раза указывает на увеличение скорости начальной релаксации носителей. С учётом внедрения серебра наиболее вероятной причиной является появление глубоких уровней в запрещённой зоне кремния, выступающих эффективными центрами захвата.

Уменьшение времени  $T_2$  с 4.5 нс до 3.5 нс отражает увеличение объёмной скорости рекомбинации. Это согласуется с моделью рекомбинации Шокли–Рида–Холла, в рамках которой наличие глубоких примесных уровней (таких как Ag в Si) приводит к существенному снижению времени жизни неравновесных носителей.

**Заключение.** Продемонстрирован метод лазерно-индуцированного прямого переноса для эффективного локального сверхлегирования кремния серебром с достижением концентраций  $\sim 10^{21}$  см $^{-3}$ , существенно превышающих равновесную растворимость примеси ( $\sim 10^{16}$  см $^{-3}$ ). Полученные данные подтверждают, что глубина и концентрация внедрения определяются толщиной донорной пленки и режимом лазерного воздействия.

В то же время формирование метастабильных состояний, структурная дефектность и потенциальная деградация при последующей эксплуатации требуют дополнительного исследования долговременной стабильности и электрических характеристик получен-

ных структур. Перспективным направлением является оптимизация энергетических режимов с целью минимизации аморфизации при сохранении высокой концентрации внедряемой примеси.

Предложенный подход может быть особенно востребован при создании локальных плазмонных, фотонных и сенсорных структур, где важна высокая концентрация металлической фазы в приповерхностном слое кремния, однако его применение в классической микроэлектронике требует дополнительной технологической адаптации и контроля дефектности.

Результаты получены в рамках выполнения госзадания № FSN-2024–0019.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] M. Bakhadyrhanov, U. Sodikov, D. Melibayev, et al., *Journal of Materials Science and Chemical Engineering* **6**, 180 (2018). DOI: 10.4236/msce.2018.64017.
- [2] P. Granitzer, K. Rumpf, *Frontiers in Physics* **8**, 121 (2020). DOI: 10.3389/fphy.2020.00121.
- [3] E. R. Weber, *Impurity Precipitation, Dissolution, Gettering, and Passivation in PV Silicon* (NREL, Golden, 2001).
- [4] J. Mullins, S. Leonard, V. P. Markevich, et al., *Phys. Status Solidi A* **214**, 1700304 (2017). DOI: 10.1002/PSSA.201700304.
- [5] Е. В. Ултургашева, А. А. Настулявичус, С. И. Кудряшов, *Краткие сообщения по физике ФИАН* **51**(12), 130 (2024). DOI: 10.3103/S1068335624602024.
- [6] H. A. Atwater, A. Polman, *Nat. Mater.* **9**, 205 (2010). DOI: 10.1038/nmat2629.
- [7] E. Thouti, A. K. Sharma, S. K. Sardana, V. K. Komarala, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **47**, 425101 (2014). DOI: 10.1088/0022-3727/47/42/425101.
- [8] S. Morawiec, M. J. Mendes, S. Mirabella, et al., *Nanotechnology* **24**, 265601 (2013). DOI: 10.1088/0957-4484/24/26/265601.
- [9] S. K. Sardana, V. K. Komarala, *J. Opt.* **18**, 075004 (2016). DOI: 10.1088/2040-8978/18/7/075004.
- [10] P. K. Parashar, R. P. Sharma, V. K. Komarala, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **50**, 035105 (2017). DOI: 10.1088/1361-6463/50/3/035105.
- [11] A. Musbah, W. Eljaafari, E. Fessatwi, et al., *Sci. Res. J. Metal. Eng. Technol.* **2**(1), 79 (2022).

- [12] Y. Hamedani, P. Macha, T. J. Bunning, et al., *Plasma-enhanced chemical vapor deposition: where we are and the outlook for the future*. In: *Chemical Vapor Deposition-Recent Advances and Applications in Optical, Solar Cells and Solid State Devices*. Ed. By S. Neralla (IntechOpen, London, 2016).
- [13] M. Rudan, *Thermal Diffusion-Ion Implantation*. In: *Physics of Semiconductor Devices* (Springer, Cham, 2018). DOI: 10.1007/978-3-319-63154-7\_23.
- [14] A. Nastulyavichus, S. Kudryashov, S. Shelygina, et al., *Photonics* **11**(2), 119 (2024). DOI: 10.3390/photonics11020119.
- [15] S. Kudryashov, A. Nastulyavichus, S. Babina, et al., *Optical and Quantum Electronics* **57**(10), 570 (2025). DOI: 10.1007/s11082-025-08498-1.
- [16] A. Nastulyavichus, N. Smirnov, E. Ulturgasheva, et al., *Optical and Quantum Electronics* **57**(12), 629 (2025). DOI: 10.1007/s11082-025-08554-w.
- [17] S. I. Kudryashov, I. M. Podlesnykh, P. A. Chizhov, et al., *Mater. Sci. Semicond. Process.* **199**, 109880 (2025). DOI: 10.1016/j.mssp.2025.109880.
- [18] M. Hassan, M. Dahlinger, J. R. Köhler, et al., *Materials* **14**, 2322 (2021). DOI: 10.3390/ma14092322.

Поступила в редакцию 24 февраля 2026 г.

После доработки 12 мая 2026 г.

Принята к публикации 13 мая 2026 г.