

ПОГЛОЩЕНИЕ ИНФРАКРАСНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ В КРЕМНИИ С ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ ПОДЗОНОЙ, ИМПЛАНТИРОВАННОМ СЕЛЕНОМ С ПОСЛЕДУЮЩЕЙ ИМПУЛЬСНОЙ ЛАЗЕРНОЙ ОБРАБОТКОЙ

Ван Тин¹, Ф. Ф. Комаров², И. Н. Пархоменко¹,
О. В. Мильчанин², Ю. В. Харлович²

¹⁾ Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030,
г. Минск, Беларусь, e-mail: tingwang@bsu.by

²⁾ Институт прикладных физических проблем имени А.Н. Севченко БГУ, ул. Курчатова 7,
220045, Минск, Беларусь, e-mail: komarovf@bsu.by

Кремниевые пластины были имплантированы ионами $^{80}\text{Se}^+$ с энергией 140 кэВ флюенсом $3,1 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$ (Se (0,75 %)/Si) и $6,1 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$ (Se (1,5 %)/Si), а затем облучены импульсом рубинового лазера с плотностью энергии 2,0 Дж/см². Состав приповерхностной области слоев, гипердопированных Se, был определен методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Распределение концентрации имплантированного Se по глубине изучено методом обратного резерфордского рассеяния ионов He^+ . Результаты сканирующей туннельной спектроскопии свидетельствуют, что импульсный лазерный отжиг приводит к образованию примесной подзоны в запрещенной зоне Si, наличие которой обуславливает появлению широкой полосы поглощения в спектральном диапазоне 1,1–5,0 мкм.

Ключевые слова: кремний; ионная имплантация; гипердопирование Se; пассивация поверхности; лазерный отжиг; ИК-поглощение.

SUB-BAND GAP INFRARED ABSORPTION IN SILICON IMPLANTED BY SELENIUM WITH SUBSEQUENT PULSE LASER TREATMENT

Ting Wang¹, F. F. Komarov², I. N. Parkhomenko¹,
O. V. Milchanin², Yu. V. Kharlovich²

¹⁾ Belarusian State University, Independence Ave., 4, 220030, Minsk, Belarus

²⁾ A. N. Sevchenko Institute of Applied Physical Problems of BSU,
Kurchatova str. 29, 220045, Minsk, Belarus
Corresponding author: Ting Wang (tingwang@bsu.by)

Silicon wafers were implanted with 140 keV $^{80}\text{Se}^+$ ions to the fluences of $3.1 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$ (Se (0.75 %)/Si) and $6.1 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$ (Se (1.5 %)/Si) and then irradiated by a ruby laser pulse with an energy density of 2.0 J/cm². The composition of near-surface layers of silicon, hyperdoped with Se, were examined by the X-Ray photoelectron spectroscopy. Rutherford backscattering of He^+ ions was used to measure the depth distributions of Se atoms concentration. The results of scanning tunneling spectroscopy evidenced the formation of a sub-band in the Si energy band gap that caused a broad band of absorption in the spectral range of 1.1–5.0 μm .

Key words: silicon; ion implantation; laser annealing; Se hyperdoping; surface passivation.

ВВЕДЕНИЕ

Кремний представляет собой фундаментальный материал микроэлектроники. Однако из-за своей относительно большой запрещенной зоны он может поглощать свет только в диапазоне длин волн не более $1,1\ \mu\text{м}$, что значительно ограничивает его применение в оптоэлектронике. Таким образом, спектральная избирательность кремниевых солнечных элементов и фотоприемников не распространяется на инфракрасный диапазон солнечного спектра ($\sim 1,1\text{--}3,5\ \mu\text{м}$).

В последние годы широко обсуждается концепция изготовления ИК-фотоприемников и солнечных элементов с промежуточной подзоной [1–3] в запрещенной зоне кремния. Такие структуры могут обеспечить КПД солнечных элементов до 63 % при максимальной концентрации солнечного излучения, используя один полупроводниковый материал [4]. Гипердопирование кремния примесями, создающими глубокие уровни, считается перспективным методом для создания таких структур на основе кремния [1–4], одной из которых является селен.

В настоящем докладе рассмотрена возможность создания гипердопированных селеном слоёв кремния ионной имплантацией с последующей импульсной лазерной обработкой, фоточувствительных в широком ИК диапазоне ($1,1\text{--}5,0\ \mu\text{м}$). Считается, что за значительное увеличение ИК-поглощения ответственны легирующие примеси, которым соответствуют относительно глубокие уровни в запрещенной зоне кремния.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В кремниевые (111) двухсторонне полированные пластины *p*-типа были имплантированы ионы $^{80}\text{Se}^+$ с энергией 140 кэВ и флюенсом $3,1 \times 10^{15}\ \text{см}^{-2}$ (Se (0,75 %)/Si) и $6,1 \times 10^{15}\ \text{см}^{-2}$ (Se (1,5 %)/Si). Импульсное лазерное облучение (ИЛО) имплантированных образцов осуществлялось рубиновым лазером ($\lambda = 694\ \text{нм}$, FWHM = 70 нс) с *in situ* регистрацией фазовых превращений и с равномерным распределением энергии импульса по площади диаметром 4 мм. Плотность энергии I в лазерном импульсе была установлена равной $2\ \text{Дж/см}^2$.

Элементный состав приповерхностной области образцов был измерен методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) с использованием прибора Omicron MultiProbe XPS. Спектры высокого разрешения были получены при энергии прохождения 50 эВ с использованием монохроматического источника Al K₂ (XM 1000, 1486,6 эВ).

Измерения методом сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) и спектроскопии (СТС) проводились с использованием коммерческой низкотемпературной системы компании Createc с базовым давлением 3×10^{-11} мбар при температуре жидкого азота. Данные СТМ были получены в режиме постоянного тока с использованием монокристаллического зонда W (001). Препарируемые образцы предварительно распылялись ионами Ag с энергией 750 эВ при давлении 2×10^{-5} мбар в течение 10 минут в камере для их подготовки. Спектры обратного резерфордского рассеяния 1,4 МэВ ионов He^+ регистрировались на типовом оборудовании аналитического комплекса NTA-2500 НИИПФП БГУ. Спектры оптического поглощения измерялись на спектрометре Lambda 1050 UV-Vis-NIR (0,2–2,5 мкм) и Фурье-спектрометре (Perkin Elmer Spectrum 3 Optica FT-IR spectrometer).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

РФЭС спектр исходного образца показывает наличие кремния, углерода и кислорода на поверхности образца после ИЛО. В режиме высокого разрешения были записаны спектры для Si 2p, Si 2s, Se 3d, Se 3p, O 1s и C 1s состояний для образцов до и после распыления приповерхностного слоя (~2–3 нм) ионами Ag (рис. 1). В области спектра 140–180 эВ для исходного образца проявляются два пика Si 2s при 150 эВ и 154 эВ. Пики с более высокой энергией исчезают как в спектре Si 2s, так и Si 2p после распыления. Эти пики соответствуют атомам Si в SiO₂. Кроме того, в этой области спектра в обоих случаях наблюдается широкая полоса с максимумом при 167.7 эВ. Следует отметить, что электроны Se 3p^{1/2} и Se 3p^{3/2} с энергиями связи 168 эВ и 162 эВ соответственно вносят вклад в общий спектр Se 3p. Мы заметили, что до распыления на поверхности образца наблюдалось загрязнение кислородом и углеродом из-за воздействия воздуха при ИЛО. Однако после мягкого распыления количество кислорода и углерода значительно уменьшилось, что свидетельствует об удалении загрязнения с поверхности. Результаты анализа спектров РФЭС свидетельству-

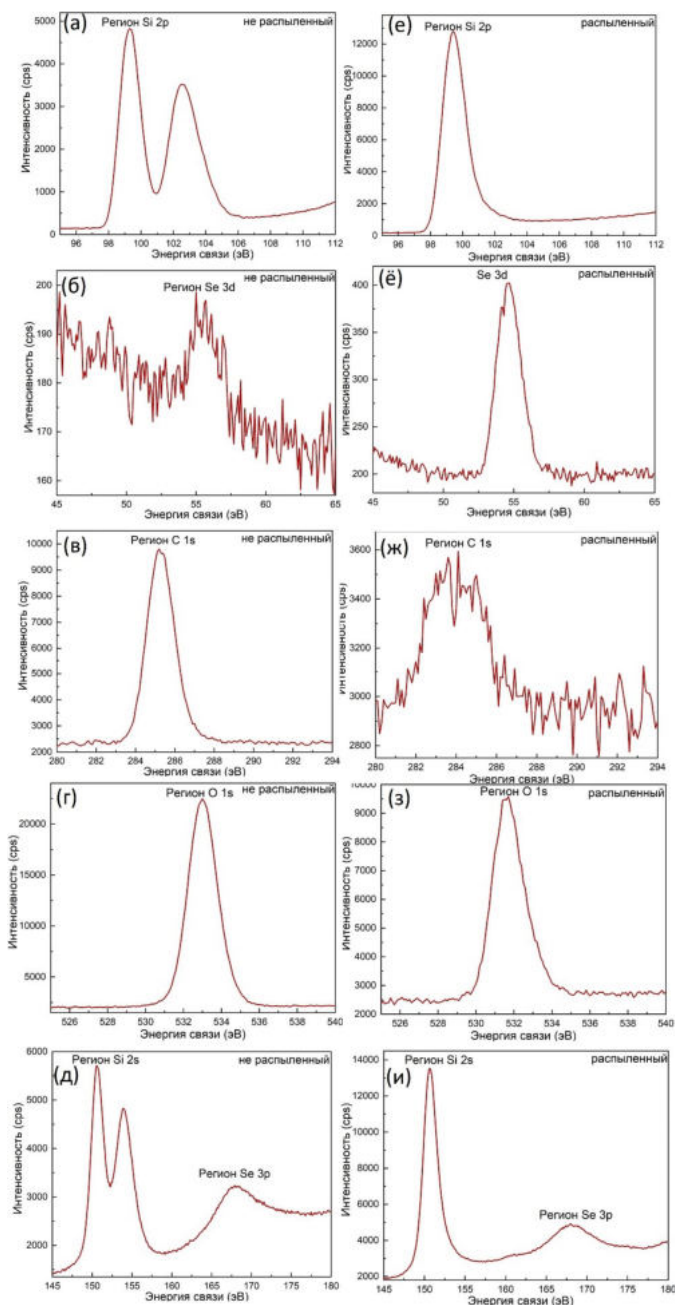


Рис. 1. РФЭС спектры с высоким разрешением обсуждаемых образцов (1.5 %)/Si: а–д — до распыления ионами Ag; е–и — после распыления ионами аргона

ют так же о том, что связи Se–O оксидной компоненты не образуются в процессе ИЛО. Относительные концентрации Si и Se при рассмотрении площадей под пиками Si 2p и Se 3d до ИЛО составляют 99,9 % Si и 0,1 % Se. Для образцов после ИЛО соответствующие величины составляют 99,33 % Si и 0,67 % Se ($3,35 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$).

Спектры РОР в произвольном (*random*) и каналированном режимах были измерены для образцов, имплантированных Se, и отожженных образцов. После имплантации образуются аморфные слои для обоих интегральных потоков ионов (рис. 2).

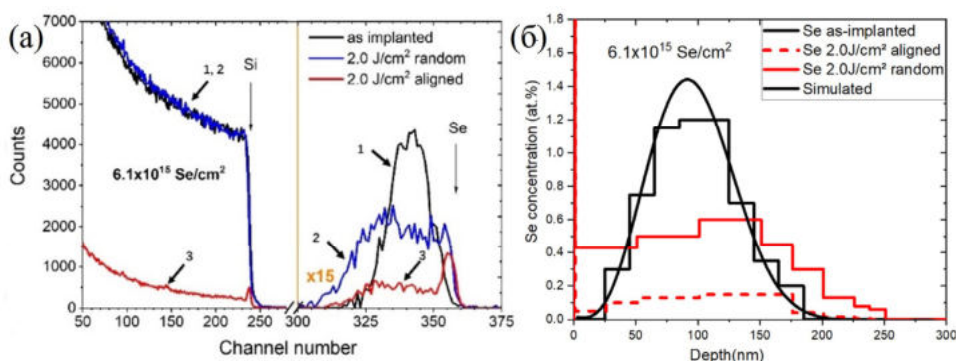


Рис. 2. Случайные и каналированные спектры РОР от слоев кремния после имплантации ионов Se с энергией 140 кэВ с флюенсом $6,1 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$

Для этих потоков ионов число зарегистрированных импульсов в случайном режиме от атомов Se в образцах, имплантированных ионами, и образцах, отожженных лазером, практически одинаковы. Это свидетельствует о том, что содержание Se практически не теряется при лазерном отжиге. Анализ спектров РОР, снятых в обоих режимах, свидетельствуют о том, что фракция атомов селена после ИЛО, находящихся в узлах кристаллической решетки Si, составляет 69,6 %, остальная часть Se, видимо, находится в виде кластеров после ИЛО. Степень кристалличности кремниевых слоев после ИЛО составляет 91,9 %.

Измерения коэффициентов пропускания (T) и отражения (R) проводились при комнатной температуре, а область освещения спектрометров была сфокусирована на пятне диаметром около 3 мм, чтобы гарантировать проведение измерений исключительно в области лазерного пятна диаметром 4 мм. Общий коэффициент поглощения A определяли по непосредственно измеренным коэффициентам пропускания T и отражения R в соответствии с соотношением:

$$A (\%) = 100 \% - T (\%) - R (\%). \quad (1)$$

Полученные спектры поглощения в NIR и MIR диапазонах указывают на формирование подзоны в запрещённой зоне кремния (рис. 3, а). Как видно на рис. 3, б, использование ИЛО приводит к увеличению коэффициента поглощения примерно в 15–17 раз в диапазоне NIR. Приведенные данные также показывают значительное увеличение поглощения после ИЛО в диапазоне MIR. Это свидетельствует о существовании переходов между сформированной подзоной и зоной проводимости кремния. Перед отжигом имплантированные слои демонстрируют слабое поглощение после края основного поглощения (1,1 мкм). ИЛО приводит к образованию широкой

полосы поглощения в диапазоне 1–5 мкм с максимумом при 2 мкм (0,6 эВ), что коррелирует с энергией активации глубокого донорного уровня Se в Si ($E_c - 0,593$ эВ) [5].

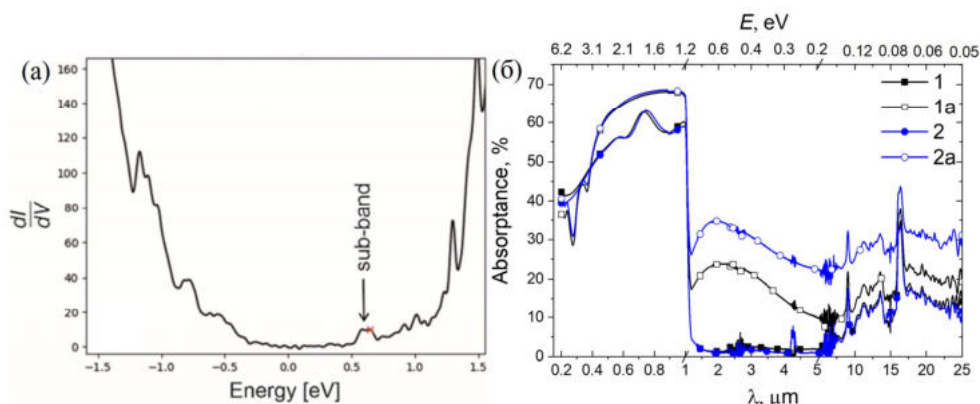


Рис. 3. Данные СТС: *a* – полученные на имплантированном кремнии (Se (0,75 %)/Si) после ИЛО; *б* – спектры поглощения образцов с концентрацией Se 0,75 % и 1,5 % до (1 и 2) и после (1, *a* и 2, *a*) ИЛО

Интенсивность полосы поглощения возрастает с увеличением концентрации Se в слое и достигает 24 % и 35 % для образцов с концентрацией 0,75 % и 1,5 % соответственно. Полоса поглощения MIR очень широкая и достигает, по меньшей мере, 0,05 эВ. Следует отметить, что увеличение поглощения для квантов с энергией выше 1,0 эВ обусловлено фундаментальным межзонным поглощением кремниевой подложки, а вклад свободных носителей в оптическое поглощение относительно невелик, но он не является незначительным при энергиях ниже примерно 0,2 эВ [6].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом XPS была исследована приповерхностная область слоев Se-гипердопированного кремния, изготовленных методом ионной имплантации ($140 \text{ кэВ } ^{80}\text{Se}$, $3.1 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$ и $6.1 \times 10^{15} \text{ ион/см}^2$) с последующим ИЛО ($\lambda = 694 \text{ нм}$, $W = 2.0 \text{ Дж/см}^2$, $\tau = 70 \text{ нс}$). Было показано, что количество загрязнения кислородом и углеродом приповерхностной области после распыления ионами Ag (удаленный слой $\sim 2\text{--}3 \text{ нм}$) существенно уменьшилось. ИЛО приводит к образованию широкой полосы поглощения в диапазоне 1–5 мкм с пиком в области 2 мкм (0,6 эВ), что соответствует энергии активации глубокого донорного уровня Se^+ в кремнии ($E_c - 0,593$ эВ). Экспериментально продемонстрировано формирование промежуточной подзоны, что способствует появлению широкой полосы поглощения кремния в ИК-диапазоне.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Understanding of sub-band gap absorption of femtosecond-laser sulfur hyperdoped silicon using synchrotron-based techniques / M.V. Limaye [и др.] // Scientific Reports. – 2015. – Т. 5, № 1. – С. 11466.
2. Room-temperature short-wavelength infrared Si photodetector/ Y. Berencén, S. Prucnal, F. Liu, I. Skorupa, R. Hübner, L. Rebohle, S. Zhou, H. Schneider, M. Helm, W. Skorupa // Sci. Rep. — 2017. – Vol. 7. – P. 1–9.
3. Structural and optical properties of Si hyperdoped with Te by ion implantation and pulsed laser annealing / F.F. Komarov, N.S. Nechaev, G.D. Ivlev, L.A. Vlasukova, I.N. Parkhomenko, E. Wendler, I.A. Romanov, Y. Berencen, V.V. Pilko, D.V. Zhigulin, A.F. Komarov // Vacuum. – 2020. – Vol. 178. – P. 109434.

4. Intermediate band solar cells: Present and future [Текст] / I. Ramiro, A. Martí // Progress in Photovoltaics: Research and Applications. – 2021. – Vol. 29, № 7. – P. 705–713.
5. High-resolution studies of sulfur- and selenium-related donor centers in silicon [Текст] / E. Janzén [и др.] // Physical Review B. – 1984. – Vol. 29, № 4. – P. 1907–1918.
6. Emergence of very broad infrared absorption band by hyperdoping of silicon with chalcogens / I. Umezu, J.M. Warrender, S. Charnvanichborikarn, A. Kohno, J.S. Williams, M. Tabbal, D.G. Papazoglou, X.-C. Zhang, and M.J. Aziz // J. Appl. Phys. – 2013. – Vol. 113. – P. 213501.

СПИН-ЗАВИСИМЫЕ ЭЛЕКТРОННЫЕ ПРОЦЕССЫ ТИРОЗИН – Fe КОМПЛЕКСОВ ПРИ МЕЛАНИНОГЕНЕЗЕ «ЧЁРНЫХ» ДРОЖЖЕЙ

**И. И. Азарко¹, Е. А. Грибанова², В. Е. Мямин²,
В. П. Курченко², И. А. Карпович¹**

¹⁾ *Белорусский государственный университет, физический факультет, пр. Независимости, 4, 220030 Минск, Беларусь, e-mail: karpovich@bsu.by*
²⁾ *Белорусский государственный университет, биологический факультет, пр. Независимости, 4, 220030 Минск, Беларусь, e-mail: lika-den98@mail.ru*

Представлены результаты поведения спиновой системы тирозин – Fe комплексов при изменении мощности СВЧ-излучения, температуры и времени синтеза. Рассмотрена возможность экстракции меланиновых комплексов из клеток психрофильных дрожжей и эффективность их СВЧ-диагностики.

Ключевые слова: ЭПР; биополимеры; СВЧ-диагностика.

SPIN-DEPENDENT ELECTRONIC PROCESSES OF TYROSINE – Fe COMPLEXES IN MELANIGENESIS OF «BLACK» YEAST

**I. I. Azarko¹, E. A. Gribanova², V. E. Myamin²,
V. P. Kurchenko², I. A. Karpovich¹**

¹⁾ *Belarusian State University, Faculty of Physics, Independence Ave., 4, 220030, Minsk, Belarus*
²⁾ *Belarusian State University, Faculty of Biology, Independence Ave., 4, 220030, Minsk, Belarus*
Corresponding author: I. A. Azarko (azarko@bsu.by)

The results of the behavior of the spin system of tyrosine – Fe complexes with changes in the microwave radiation power, temperature and synthesis time are presented. The possibility of extracting melanin complexes from psychrophilic yeast cells and the effectiveness of their microwave diagnostics are considered.

Key words: EPR; biopolymers; microwave diagnostics.

ВВЕДЕНИЕ

Использование меланиновых комплексов в качестве как полупроводников, так и транспортеров ионов открывает возможности для создания гибридных устройств, соединяющих классические проводники с биологическими системами [1]. Меланин