

08:09

Формирование упорядоченных нано- и мезоструктур в кремнии при однократном воздействии фемтосекундного лазерного импульса в различных внешних средах

© С.А. Ромашевский^{1,2}, С.И. Ашитков¹, А.С. Дмитриев²

¹ Объединенный институт высоких температур (ОИВТ РАН), Москва

² Национальный исследовательский университет „МЭИ“, Москва

E-mail: sa.romashevskiy@gmail.com

Поступило в Редакцию 17 марта 2016 г.

Сообщается о формировании нового класса упорядоченных нано- и мезоструктур, включая особые структурированные области с субнаноразмерной шероховатостью, образующиеся при однократном воздействии на поверхность монокристаллического кремния острогофокусированных фемтосекундных лазерных импульсов в различных внешних средах. Показано, что существенное влияние на конечную морфологию приповерхностных слоев кремния оказывает внешняя среда.

В последнее время значительное внимание уделяется созданию функциональных поверхностей для широкого класса материалов с помощью фемтосекундных лазерных импульсов (ФЛИ). Это, в первую очередь, связано с их особыми гидродинамическими [1–3], теплофизическими [3–5] и оптическими [1,6] свойствами, которые определяют покрывающие их мультимасштабные структуры, а также физико-химические изменения свойств поверхностного слоя. Как правило, модификация поверхности металлов и полупроводников осуществляется при многократном воздействии ФЛИ, в результате чего образуются поверхностно-периодические структуры [7,8], конусо- и холмообразные микроstructures [2–5,9], а также краевые структуры с микрокоронной [10], механизмы образования которых изучены достаточно хорошо. Однако гораздо меньше внимания уделено исследованию морфологии поверхности полупроводников в режиме однократного воздействия ФЛИ [11–20].

В общем случае морфология поверхности в области воздействия при однократном облучении ФЛИ с гауссовым пространственным распределением плотности энергии $F(r) = F_0 \exp(-r/r_0)^2$ имеет радиальную симметрию, свойства которой изменяются от центра к периферии. В зависимости от количества вложенной энергии и скорости последующего охлаждения расплавленный слой кремния может подвергаться аморфизации [19] (толщина аморфного слоя 40–60 нм [16,17]), рекристаллизации с образованием поликристаллической структуры (размер кристаллитов 5–10 нм [19]), а также абляции с образованием кратера [17]. При этом в области лазерного воздействия могут формироваться хаотически расположенные микрократеры глубиной до нескольких десятков нанометров [19]. Их образование связывают с процессами гетерогенного зарождения пузырей паровой фазы в расплавленном жидком слое [21]. Сообщается также о поверхностных структурах в виде бортиков и выступов, формирующихся в области аморфизации и на границе области абляции [17], образование которых, вероятно, связано с образованием подповерхностных нанополостей [22].

Особый интерес представляют исследования при острой фокусировке излучения, когда глубина прогрева материала сравнима с латеральными размерами области воздействия ($d_0 < 5 \mu\text{m}$). В данном случае формирование морфологии обусловлено развитием нано- и микромасштабных гидродинамических неустойчивостей расплава. Подобные исследования проводились для монокристаллов кремния (Si) [12,13], арсенида галлия (GaAs) [14] и фосфида индия (InP) [14,15] при большом превышении плотности энергии лазерного импульса над порогом абляции. В данном режиме формируются кратеры большой глубины (от 0.1 до $1.2 \mu\text{m}$) с характерной краевой микрокороной. Недавно проведенные исследования воздействия остросфокусированных ФЛИ с меньшей плотностью энергии на кремний на воздухе показали возможность создания крайне необычной морфологии поверхности с образованием упорядоченных мезоструктур [20]. При этом в жидкой среде подобные исследования ранее не проводились.

В настоящей работе экспериментально обнаружены новые упорядоченные мезо- и наноструктуры, возникающие при однократном воздействии на поверхность кремния остросфокусированных фемтосекундных лазерных импульсов на воздухе, в воде и в масле. Показано, что формирование конечной морфологии поверхности в значительной степени определяется свойствами внешней среды.

В качестве основного элемента экспериментальной схемы использовался инвертированный оптический микроскоп IX-71 (Olympus, Япония). Источником фемтосекундных импульсов являлся иттербиевый волоконный лазер ТЕТА (Авеста, Россия) с длительностью импульса $\tau_p = 350$ fs, длиной волны излучения $\lambda = 1028$ nm и максимальной частотой следования импульсов $f = 5$ kHz. Оптическая схема экспериментальной установки и ее подробное описание представлено в работе [20]. В экспериментах, проведенных на воздухе и в воде, диаметр лазерного пятна по уровню $1/e$ от максимума интенсивности составил $d_0 = 3 \mu\text{m}$, а в масле — $d_0 = 3.8 \mu\text{m}$. Лазерное излучение падало по нормали к поверхности мишени, размещенной на трехкоординатном моторизованном трансляторе. В случае проведения эксперимента в условиях жидкой среды мишень размещалась в чашке Петри со специальным дном в виде стеклянной пластинки толщиной $100 \mu\text{m}$. Чашка наполнялась жидкостью так, что толщина жидкого слоя над поверхностью мишени составляла не более 2 mm.

В качестве мишени использовалась полированная пластина монокристаллического кремния n -типа (толщина $460 \mu\text{m}$, кристаллографическая ориентация [111], удельное сопротивление $3\text{--}7 \text{M}\Omega \cdot \text{cm}$). До и после воздействия лазерного излучения для удаления продуктов абляции поверхность кремниевой пластинки подвергалась очистке в ультразвуковой ванне последовательно в растворе ацетона (99.8%) и дистиллированной воде в течение 30 min. Исследования морфологии поверхности экспериментальных образцов проводились методами атомно-силовой микроскопии (АСМ) (Veeco, USA).

На рис. 1 представлены изображения модифицированной поверхности кремния после однократного воздействия ФЛИ на воздухе, в воде и в масле, а также соответствующие сечения. В каждом случае модифицированная область имеет вид кратера с тремя характерными структурными элементами (обозначенными на рис. 1 цифрами 1–3) в виде бортиков различного размера и формы. Внешний малый бортик 1 формируется вблизи границы области плавления аналогично данным работы [17]. Далее можно выделить границу образования среднего бортика 2 и границу формирования центральной (внутренней) структурированной области 3. Пороговые значения плотности падающей энергии лазерного импульса, необходимые для образования этих элементов морфологии в рассматриваемых внешних средах, были определены в соответствии со стандартной методикой [23] и приведены в таблице (внешние среды обозначены буквами в соответствии с рис. 1).

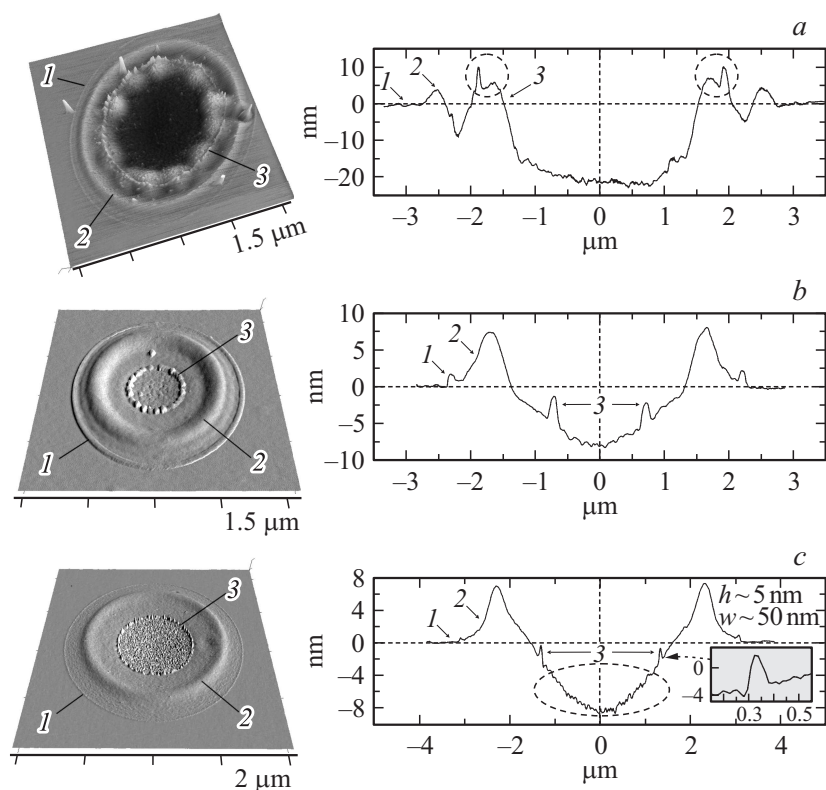


Рис. 1. Изображение модифицированной поверхности кремния после однократного воздействия ФЛИ на воздухе (*a*), в воде (*b*) и в масле (*c*) — слева. Поперечные сечения поверхности соответствующих кратеров — справа.

Данных по однократному воздействию ФЛИ на кремний в жидкостях обнаружено не было. Значения пороговых величин, полученные для жидкостей, несколько ниже тех, что получены на воздухе. Это связано с уменьшением коэффициента отражения падающего лазерного излучения вследствие увеличения коэффициента преломления для воды $n = 1.33$ и для используемого масла $n = 1.47$.

Пороговые значения плотности энергии образования характерных структурных элементов

$F, \text{J/cm}^2$	Внешняя среда		
	воздух (a)*	вода (b)	масло (c)
(1) Внешний бортик, F_1	0.37	0.3	0.28
(2) Средний бортик, F_2	0.52	0.37	0.38
(3) Внутренний бортик, F_3	0.64	0.57	0.52

* Обозначения в скобках относятся к рис. 1.

Необходимо отметить, что, в отличие от предыдущих работ [12–14], все характерные морфологические особенности поверхности кремния, обнаруженные в зоне облучения, получены при плотностях энергии лазерного излучения, соответствующих 2–3-кратному превышению над порогом плавления.

В случае однократного облучения поверхности кремния ФЛИ с $F_0 = 0.93 \text{ J/cm}^2$ (плотность энергии в центре пятна) на воздухе были обнаружены мезоструктуры сферической симметрии высотой $h \approx 10 \text{ nm}$ и шириной $w \approx 600 \text{ nm}$ (по полувысоте) [20]. Период расположения мезоструктур сравним с длиной волны падающего излучения ($\sim 1 \mu\text{m}$), а их положение на поверхности соответствует фиксированной плотности энергии лазерного импульса (рис. 1, a). Над мезоструктурами располагается своего рода тонкий корональный бортик высотой $h \approx 5 \text{ nm}$ и шириной $w \approx 60\text{--}100 \text{ nm}$ (по полувысоте). Внутренняя область кратера от центра до мезоструктур имеет наноструктурированную поверхность, шероховатость которой составляет $R_a \approx 1.5 \text{ nm}$ (для исходной полированной поверхности кремния $R_a \approx 0.07 \text{ nm}$).

Другая морфология поверхности была обнаружена при однократном облучении поверхности кремния в жидких средах с различной вязкостью — в воде и в масле (рис. 1, b и c). Соответствующие значения плотности энергии ФЛИ при этом составили $F_0 = 0.6 \text{ J/cm}^2$ для воды и $F_0 = 0.56 \text{ J/cm}^2$ для масла. В обеих жидких средах формируется качественно похожая морфология, главным образом отличающаяся геометрическими размерами структур. Упорядоченных мезоструктур в этом случае обнаружено не было. При этом впервые была обнаружена новая морфологическая особенность в виде наноструктурированной

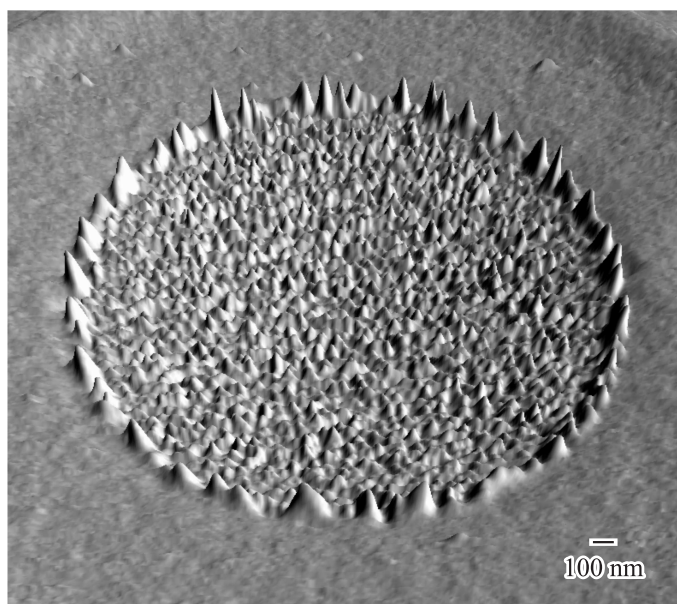


Рис. 2. Увеличенное изображение центральной структурированной области, полученной при однократном воздействии ФЛИ в масле.

области с субнаноразмерной шероховатостью ($R_a \approx 0.5$ nm), окруженной периодической корональной наномасштабной структурой. Данная область имеет сотовую структуру со средним размером сот $d \approx 45$ nm. В случае масла область окружена отдельно стоящими заостренными наноструктурами высотой $h \approx 5$ nm и шириной $w \approx 50$ nm (по полове высоте), сформированными вдоль линии одинаковой плотности энергии (рис. 2). В случае воды высота этих наноструктур остается равной $h \approx 5$ nm, а ширина увеличивается до $w \approx 120$ nm (по полове высоте). Было обнаружено, что формирование впервые обнаруженной модифицированной области носит, наравне с процессами плавления и абляции, пороговый характер.

При сравнении трех кратеров, полученных в трех разных внешних средах, можно заметить, что всех их объединяет наличие центральной структурированной области, окруженной корональной наноразмерной структурой одинаковой высоты ~ 5 nm и шириной ~ 50 – 120 nm (рис. 1, 3).

Отметим также, что в масле высота внешнего бортика I , расположенного в области плавления материала, примерно в 4 раза меньше того, что получился в воде и на воздухе [20]. Его высота в масле составила ~ 0.3 nm, в то время как в воде и на воздухе данная величина не опускалась ниже ~ 1 nm.

По нашему мнению, появление нано- и мезоразмерных структур под влиянием внешней среды связано с различными механизмами развития термогидродинамических неустойчивостей (Рэлея–Тейлора и неустойчивости Кельвина–Гельмгольца) при выбросе жидкой фазы из образующегося кратера. Именно поэтому формируемые структуры в значительной степени зависят от плотности и вязкости окружающей подложку среды.

В результате однократного воздействия остросфокусированных фемтосекундных лазерных импульсов на поверхность монокристаллического кремния в различных внешних средах была сформирована новая характерная морфология модифицированной поверхности, окруженная упорядоченными мезо- и наноструктурами. Согласно полученным результатам в случае однократного воздействия ФЛИ помимо вложенной энергии существенное влияние на конечную морфологию приповерхностных слоев кремния оказывает внешняя среда. Это позволяет, изменяя параметры лазерного излучения и свойства окружающей среды, создавать наноструктурированные области с субнаноразмерной шероховатостью, окруженные упорядоченными мезо- и наноструктурами.

Экспериментальные исследования выполнены в ЦКП „Лазерный фемтосекундный комплекс ОИВТ РАН“ при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 14-50-00124).

Список литературы

- [1] Vorobyev A., Guo C. // *Laser Photon. Rev.* 2013. V. 7. N 2. P. 385.
- [2] Frysalı M., Papoutsakis L., Kenanakis G., Anastasiadis S. // *J. Phys. Chem. C.* 2015. V. 119. P. 25401.
- [3] Kruse C., Somanas I., Anderson T. et al. // *Microfluid. Nanofluid.* 2015. V. 18. N 5. P. 1417.
- [4] Kruse C., Anderson T., Wilson C. et al. // *Langmuir.* 2013. V. 29. P. 9798.
- [5] Kruse C., Anderson T., Wilson C. et al. // *Int. J. Heat Mass Transfer.* 2014. V. 82. P. 109.
- [6] Zhang X., Liu H., Huang X., Jiang H. // *J. Mater. Chem. C.* 2015. V. 3. P. 3336.

- [7] *Bonse J., Rosenfeld A., Krüger J.* // Appl. Surf. Sci. 2011. V. 257. P. 5420.
- [8] *Höhm S., Herzlieb M., Rosenfeld A.* et al. // Opt. Express. 2015. V. 23. N 1. P. 61.
- [9] *Her T., Finlay R.J., Wu C.* et al. // Appl. Phys. Lett. 1998. V. 73. P. 1673.
- [10] *Emel'yanov V.I., Kudryashov S.I.* et al. // JETP Letters. 2014. V. 100. N 3. P. 145.
- [11] *Von der Linde D., Sokolowski-Tinten K., Bialkowski J.* // Appl. Surf. Sci. 1997. V. 109/110. P. 1.
- [12] *Borowiec A., Mackenzie M., Weatherly G.C., Haugen H.K.* // Appl. Phys. A. 2003. V. 76. P. 201.
- [13] *Crawford T.H., Yamanaka J., Botton G.A., Haugen H.K.* // J. Appl. Phys. 2008. V. 103. P. 053104.
- [14] *Borowiec A., Mackenzie M., Weatherly G.C., Haugen H.K.* // Appl. Phys. A. 2003. V. 77. P. 411.
- [15] *Couillard M., Borowiec A., Haugen H.K.* et al. // J. Appl. Phys. 2007. V. 101. P. 033 519.
- [16] *Bonse J.* // Appl. Phys. A. 2006. V. 84. P. 63.
- [17] *Bonse J., Brzezinka K.-W., Meixner A.J.* // Appl. Surf. Sci. 2004. V. 221. P. 215.
- [18] *Eizenkop J., Avrutsky I., Auner G.* et al. // J. Appl. Phys. 2007. V. 101. P. 094 301.
- [19] *Bonse J., Baudach S., Krüger J.* // Appl. Phys. A. 2002. V. 74. P. 19.
- [20] *Romashevskiy S.A., Ashitkov S.I., Ovchinnikov A.V.* et al. // Appl. Surf. Sci. 2015. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.07.112>.
- [21] *Kelly R., Miotello A.* // Phys. Rev. E. 1999. V. 60. P. 2616.
- [22] *Ашитков С.И., Иногамов Н.А., Жаховский В.В.* et al. // Письма в ЖЭТФ. 2012. V. 95. N 4. P. 192.
- [23] *Агранат М.Б., Анисимов С.И., Ашитков С.И.* et al. // Письма в ЖЭТФ. 2006. T. 83. N 11. P. 592.