

09.4

Локальное лазерное окисление фотонных кристаллов на основе пористого кремния

© Л.Г. Кузнецов, Н.И. Пышков, С.Е. Свяховский

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия
E-mail: sse@shg.ruПоступило в Редакцию 27 апреля 2023 г.
В окончательной редакции 10 июня 2023 г.
Принято к публикации 10 июня 2023 г.

Экспериментально и теоретически исследован процесс термического окисления фотонных кристаллов на основе пористого кремния при их облучении импульсным волоконным лазером. При помощи нестационарного уравнения теплопроводности вычислены поглощаемая мощность лазерного излучения в пористом кремнии и максимальная температура нагрева. Степень окисления кремния оценена экспериментально путем измерения спектрального сдвига кривой отражения фотонных кристаллов. Показано, что при помощи лазерного облучения можно контролируемо смещать фотонную запрещенную зону фотонных кристаллов из пористого кремния.

Ключевые слова: пористый кремний, фотонные кристаллы, локальное лазерное окисление, лазерная обработка поверхности.

DOI: 10.21883/PJTF.2023.16.55964.19610

Пористый кремний многие годы является многообещающим материалом для применения в оптике и фотонных устройствах, однако его применение ограничивается сильным оптическим поглощением [1]. Диаметр пор в кремнии монотонно зависит от плотности анодного тока травления, поэтому при периодическом изменении плотности тока внутри кремния формируется пространственная периодическая структура из слоев с различной пористостью, что позволяет изготавливать фотонные кристаллы (ФК). В целях уменьшения оптических потерь пористый кремний может быть окислен до оксида кремния, при этом он сохраняет свою пористую структуру, фотонно-кристаллическая структура также сохраняется [2]. Помимо нагрева образца в печи перспективным является способ окисления кремния при помощи лазерного облучения [3], что позволяет создавать сложные геометрии и формировать структуры для фотоники. Однако детальных исследований процесса локального лазерного окисления (ЛЛО) готовых ФК из пористого кремния ранее не проводилось. В настоящей работе исследован процесс ЛЛО ФК из пористого кремния.

Для численного моделирования распределения температуры T была использована модель локального лазерного нагрева [4], основанная на уравнении теплопроводности

$$\frac{\kappa}{\rho c_v} \Delta T(x, y, z, t) + \frac{w}{\rho c_v} e^{-2\frac{x^2+y^2}{R^2}} e^{-\frac{z^2}{2\tau_0^2}} \gamma e^{-\gamma z} = \frac{\partial T(x, y, z, t)}{\partial t},$$

где κ — коэффициент теплопроводности, ρ — плотность материала, c_v — удельная теплоемкость, R — радиус лазерного пучка, w — интенсивность лазерно-

го излучения, τ_0 — длительность лазерного импульса, γ — коэффициент поглощения излучения в веществе. Уравнение теплопроводности решалось численно в среде MATLAB. Модель позволяет задавать периодическую функцию источника для симуляции нагрева импульсным лазером. Расчет выполнен для следующих параметров: длина волны лазера $\lambda = 1064$ nm, длительность импульса $\tau_0 = 120$ ns, радиус пучка 0.3 mm, частота следования импульсов 80 kHz, луч смещается вдоль поверхности со скоростью 20 mm/s, материальные константы $\rho = 1800$ kg/m³, $\kappa = 0.3$ W/(m · K), $c_v = 900$ J/(kg · K) [5]. В связи с малой величиной температуры Дебая теплоемкость и теплопроводность не растут при нагреве [6].

Расчет показывает (рис. 1, *a*), что при облучении серией импульсов температура в центральной области в течение 100 импульсов выходит на константу 1034 °C. Центр пучка постепенно перемещается вдоль поверхности образца, в результате чего в начале координат, за которое принято положение центра пучка в нулевой момент времени на поверхности образца, материал начинает остывать. При достижении насыщения центр пучка сместился на 1/25 диаметра, поэтому этим эффектом можно пренебречь. Распределение температуры в плоскости (рис. 1, *b*) имеет максимум, температура спадает за пределами зоны облучения.

Для экспериментального исследования процесса окисления были изготовлены фотонные кристаллы по методу, детально описанному в [2]. Здесь ФК состоял из 100 чередующихся слоев с пористостями $p_1 = 0.66$, $p_2 = 0.74$, плотностями анодного тока $j_1 = 40$ mA/cm², $j_2 = 160$ mA/cm², толщины слоев при этом составили $d_1 = 109.5$ nm, $d_2 = 102.5$ nm. Диаметры пор в каждом слое были измерены ранее при помощи сканирующей

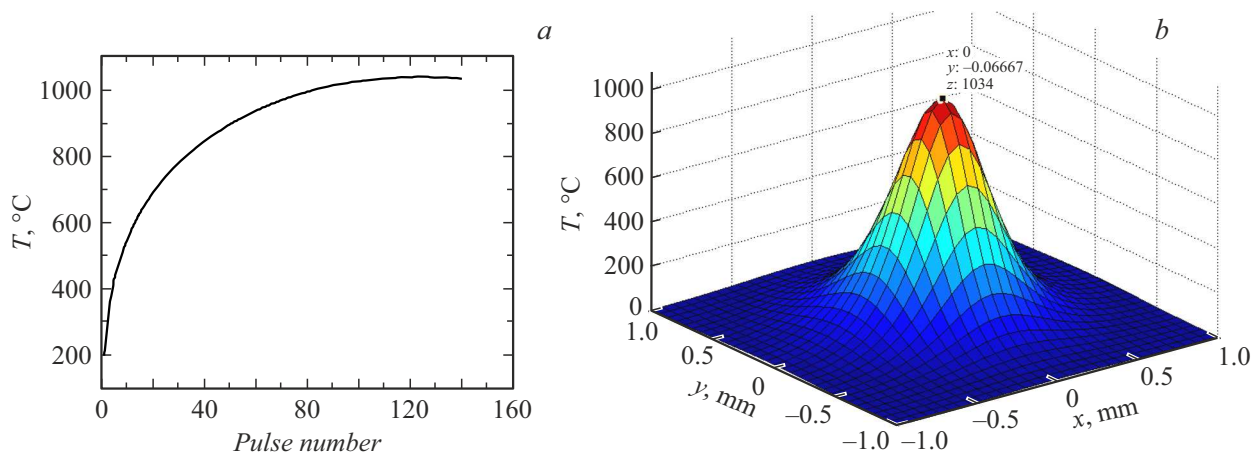


Рис. 1. Результат вычисления температуры пористого кремния при последовательном облучении лазерными импульсами. *a* — температура в центре пучка в зависимости от номера импульса; *b* — распределение температуры в плоскости облучаемой подложки после облучения последовательностью из 150 импульсов.

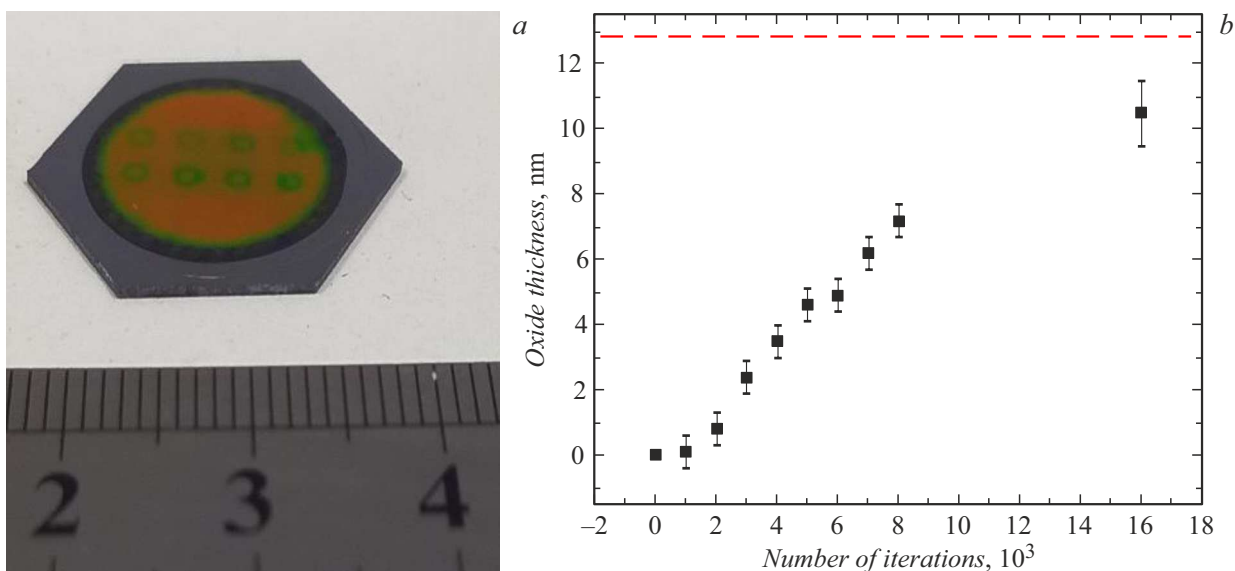


Рис. 2. *a* — фотография фотонного кристалла, облученного лазером в восьми областях. Области варьируются между собой количеством проходов от 1000 до 8000. *b* — зависимость толщины оксидного слоя от числа проходов. Штриховой линией отмечен уровень полного окисления, полученный при выдерживании образца в печи при 900°C в течение 4 h.

электронной микроскопии в [7] и составили $a_1 = 20 \text{ nm}$, $a_2 = 50 \text{ nm}$.

Для расчета оптических спектров коэффициента отражения ФК был использован метод матриц распространения [8]. Для расчета показателей преломления слоев n_1 , n_2 пористого кремния использовалась трехкомпонентная модель, основанная на приближении Бруггемана [9], ранее апробированная в [7]. В используемой модели поры в кремнии аппроксимируются вытянутыми эллипсоидами. Стенки пор покрыты слоем оксида заданной толщины. По мере окисления толщина оксида растет, при этом уменьшаются объемные доли воздуха и кремния в пропорции, соответствующей стехиометрическому отношению реакции окисления. Единственный

параметр аппроксимации в этой модели — толщина оксидного слоя. Для лазерного облучения образцов был использован лазер Raycus P20QB, его настройки соответствовали параметрам численного моделирования. Облучение происходило путем перемещения точки фокусировки лазерного излучения по круговой траектории диаметром 2 mm, число проходов варьировалось от 1000 до 8000 с шагом 1000. Фотография образца показана на рис. 2, *a*. На фотографии видны восемь кольцевых областей с различным временем облучения, в каждой из них зона ФК испытала сдвиг в коротковолновую область. Снимок сделан в наклонном падении, чтобы сдвиг фотонной запрещенной зоны (ФЗЗ) был лучше заметен визуально.

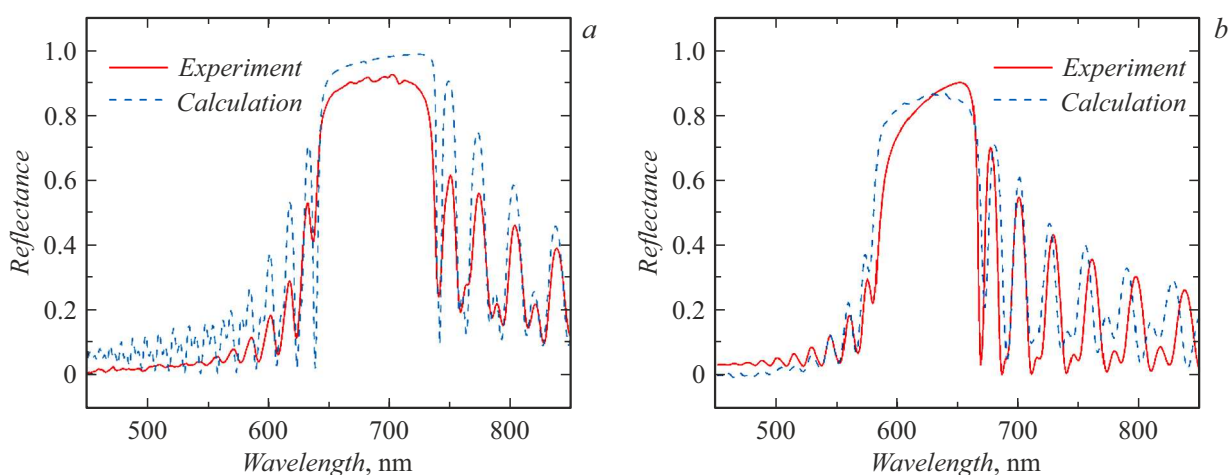


Рис. 3. Спектр отражения фотонного кристалла из пористого кремния до (a) и после (b) облучения лазером в сравнении с численным моделированием.

Были измерены спектры коэффициента отражения каждой области. Измерения проводились при помощи пучка белого света, сфокусированного в область диаметром 0.2 mm. Спектр измерялся при нормальном падении с помощью спектрометра OceanInsight QEPro по методике, описанной в [2,7], в середине линии облучения, где температура максимальна. Пример спектра для области с 8000 проходов приведен на рис. 3, b в сравнении со спектром неокисленного участка (рис. 3, a). Заметно, что положение центра ФЗ3 сместилось с 695 до 625 nm, что свидетельствует о частичном окислении материала. Для примера показаны результаты аппроксимации спектров теоретической моделью, для неокисленного образца толщина оксидного слоя была выбрана 0 nm, для облученного лазером — 7.2 nm. Значения толщины оксидного слоя, полученные при помощи аппроксимации спектров остальных образцов, приведены на рис. 2, b.

Исходя из геометрических параметров траектории и перетяжки пучка в течение 1000 проходов, общая продолжительность которых составила 314 s, образец подвергался термическому воздействию в течение 20 s. Согласно модели окисления кремния в случае тонких слоев [10], при температуре 1000°C скорость роста оксида на начальном этапе составляет 3 nm/min, поэтому за 20 s ожидается увеличение оксидного слоя на 1 nm, что соответствует наблюдаемому в эксперименте (средняя толщина оксида 0.86 nm за каждую 1000 проходов). Согласно [10], на начальном этапе окисления рост толщины оксидного слоя происходит быстрее, чем предсказывает диффузионная модель, этим же объясняется линейный характер роста.

Мы продемонстрировали метод лазерной обработки ФК из пористого кремния при помощи ЛЛО, построили теоретическую модель процесса окисления и изменения спектральных свойств ФК, которая согласуется с экспериментальными результатами. Метод ЛЛО позволяет контролируемо и локально изменять положение ФЗ3,

что может быть востребовано при изготовлении различных фотонных наноструктур.

Благодарности

Авторы признательны М.И. Шариповой за идею данного исследования и вдохновение, с которым выполнить эту работу было гораздо легче.

Финансирование работы

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект 21-72-10103, <https://rscf.ru/project/21-72-10103/>).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] A.A. Leonardi, M.J.L. Faro, A. Irrera, *Anal. Chim. Acta*, **1160**, 338393 (2021). DOI: 10.1016/j.aca.2021.338393
- [2] S.E. Svyakhovskiy, A.I. Maydykovsky, T.V. Murzina, *J. Appl. Phys.*, **112** (1), 013106 (2012). DOI: 10.1063/1.4732087
- [3] A.M. Rossi, G. Amato, V. Camarchia, L. Boarino, S. Borini, *Appl. Phys. Lett.*, **78**, 3003 (2001). DOI: 10.1063/1.1370536
- [4] X. Li, Y. Guan, *Nanotechnol. Precis. Eng.*, **3**, 105 (2020). DOI: 10.1016/j.npe.2020.08.001
- [5] A.S. Fedorov, A.S. Teplinskaia, *Materials*, **15** (23), 8678 (2022). DOI: 10.3390/ma15238678
- [6] J. de Boor, D.S. Kim, X. Ao, D. Hagen, A. Cojocaru, H. Föll, V. Schmidt, *Europhys. Lett.*, **96** (1), 16001 (2011). DOI: 10.1209/0295-5075/96/16001
- [7] A. Bobrovsky, S. Svyakhovskiy, I. Roslyakov, A. Pirayez, D.A. Ivanov, V. Shibaev, M. Cigl, V. Hamplová, A. Bubnov, *ACS Appl. Polym. Mater.*, **4** (10), 7387 (2022). DOI: 10.1021/acsapm.2c01149

- [8] A. Luce, A. Mahdavi, F. Marquardt, H. Wankerl, J. Opt. Soc. Am. A, **39** (6), 1007 (2022). DOI: 10.1364/JOSAA.450928
- [9] D.A.G. Bruggeman, Ann. Phys., **416** (7), 636 (1935). DOI: 10.1002/andp.19354160705
- [10] H.Z. Massoud, J. Electrochem. Soc., **132** (11), 2685 (1985). DOI: 10.1149/1.1112113648