

06

Мультифотонная микроскопия как способ контроля степени очистки структур нитевидных нанокристаллов кремния

© П.С. Лемешко¹, В.М. Кондратьев^{2,3}, Е.А. Вячеславова³, В.А. Мошников¹

¹Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет „ЛЭТИ“, Санкт-Петербург, Россия

²Московский физико-технический институт (Национальный исследовательский университет), Долгопрудный, Московская обл., Россия

³Санкт-Петербургский национальный исследовательский Академический университет им. Ж.И. Алфёрова РАН, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: lemeshkops@yandex.ru

Поступило в Редакцию 16 сентября 2024 г.

В окончательной редакции 25 октября 2024 г.

Принято к публикации 12 ноября 2024 г.

Метод мультифотонной микроскопии является перспективным для контроля степени загрязнения и очистки твердотельных структур и микроструктур. Показано, что в отличие от стандартных методов сканирующей лазерной микроскопии метод мультифотонной микроскопии обеспечивает получение информации о локализации загрязнений на структуре нитевидных кремниевых нанокристаллов, а также позволяет качественно оценить степень ее очистки после проведения процедуры по очистке.

Ключевые слова: двухфотонная микроскопия, двухфотонная фотолюминесценция, нитевидные нанокристаллы, кремний.

DOI: 10.61011/PJTF.2025.06.59924.20121

Существует множество способов изготовления структур и микроструктур, после проведения которых полученные структуры нуждаются в очистке от загрязнений. Такими загрязнениями могут быть продукты побочных реакций, примеси, осаждаемые из окружающей среды, остатки прекурсоров, примеси, имевшиеся в прекурсорах, и загрязнения сырьевых материалов. Также нередко требуется предварительная очистка сырьевых материалов. Очистка структур и сырья часто является обязательной процедурой, а ее качество должно контролироваться на каждом этапе производства.

Контроль степени чистоты материалов и качества их очистки может быть проведен различными способами, среди которых наиболее популярными являются микроскопические методы. Наиболее быстрыми, удобными, простыми и универсальными являются методы оптической микроскопии.

В настоящей работе предлагается применить метод мультифотонной микроскопии (МФМ) для исследования степени загрязнения и очистки твердотельных микроструктур. Метод основан на нелинейном оптическом эффекте многофотонного поглощения и благодаря этому обладает рядом существенных преимуществ по сравнению с другими методами оптической микроскопии [1,2]. Многофотонное поглощение подразумевает практически одновременное поглощение двух или более фотонов, фотоны таких малых энергий, как правило, относят к ближнему ИК-диапазону. Для наблюдения явления многофотонного поглощения необходимо обеспечить крайне высокую интенсивность света, для чего в МФМ используется фемтосекундный лазер. Он генерирует сверхкороткие импульсы длительностью несколько

десятков фемтосекунд, мощность которых достигает несколько МВ. Излучение фокусируется в области исследуемого образца, что также способствует увеличению интенсивности излучения в фокальной точке. При этом усредненная мощность лазера оказывается маленькой — порядка десятков мВ.

Слабая средняя мощность и ИК-диапазон излучения делают метод МФМ идеальным для исследования биологических объектов [3,4]. Живые ткани прозрачны для ИК-излучения, а его слабая мощность не вызывает фототоксичность и фотообесцвечивание биообъектов. Также применение ИК-излучения позволяет проводить исследования множества твердотельных материалов в объеме, что невозможно сделать большинством других методов оптической микроскопии, так как такие материалы поглощают видимое излучение, но пропускают ИК-излучение [5,6].

Еще одним преимуществом МФМ является то, что многофотонное поглощение снимает ограничения правил дипольного отбора для оптических переходов [7]. Поэтому свойство фотолюминесценции (ФЛ) начинает проявлять множество материалов, которые при однофотонном поглощении его не проявляют.

Целью настоящей работы является демонстрация того, что МФМ является наиболее предпочтительным методом контроля степени загрязнения твердотельных структур среди оптических методов.

Нитевидные нанокристаллы (ННК) кремния были получены методом плазмохимического травления. Пластина монокристаллического кремния марки КДБ-12 с кристаллографической ориентацией (001) помещается в автоклав и подвергается воздействию химически актив-

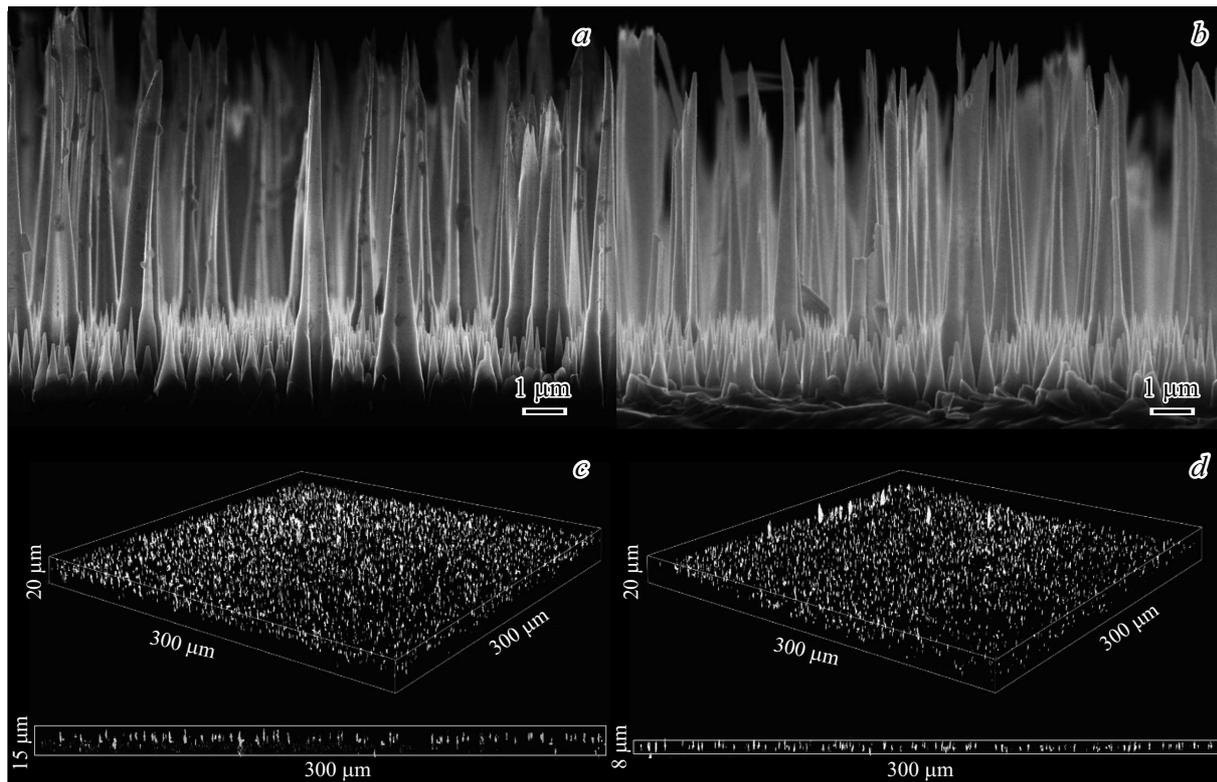


Рис. 1. РЭМ-изображения ННК до (а) и после (б) процедуры очистки и МФМ-изображения ННК до (с) и после (д) процедуры очистки.

ных радикалов, получаемых за счет ионизации молекул газа SF_6 индуктивно связанной плазмой [8]. Подобные структуры на базе кремния, а также других материалов активно используются для создания элементов сенсорики и фотоники [9,10], свойства которых сильно зависят от состояния поверхности, в том числе от загрязнений.

Изображения растровой электронной микроскопии (РЭМ) были получены с помощью растрового электронного микроскопа Zeiss Supra 25 (Carl Zeiss AG, Оберкохен, Германия) с ускоряющим напряжением 18 kV.

МФМ-изображения были получены с помощью мультифотонного микроскопа Bergamo II (Thorlabs, Ньютон, США), оснащенного титан-сапфировым фемтосекундным лазером Tibetius (Thorlabs). Параметры лазерного излучения: длина волны 800 nm, длительность импульса 140 fs, частота следования импульсов 77 MHz, средняя мощность излучения 150 mW. Регистрация ФЛ происходит в диапазоне 300–705 nm.

На рис. 1, а изображены ННК, не прошедшие процедуру очистки. На изображении видны осевшие на стенках ННК частицы, которые являются результатом вторичного осаждения кремния, оксидов кремния и серы, фторида кремния и иных побочных продуктов реакции [8,11]. Наличие структурного несовершенства и сложного состава этих частиц приводит к тому, что они проявляют свойство ФЛ при двухфотонном возбуждении, в то время как при однофотонном возбуждении ФЛ

зарегистрировано не было. Из рис. 1, с видно, что ФЛ этих частиц, которые по сути являются загрязнением, повторяет форму ННК. Распределение ФЛ по высоте занимает около 15 μm , что соответствует высоте ННК.

После процедуры очистки, которая проводилась путем вымачивания образца в 30 % растворе азотной кислоты в течение 5 min, большинство частиц на поверхности ННК было удалено (рис. 1, б). Карта распределения ФЛ (рис. 1, д) демонстрирует уменьшение ФЛ, ее распределение по высоте составило около 8 μm . Таким образом, можно сделать вывод, что процедура очистки позволила очистить только верхние слои структуры ННК, практически не затронув области вблизи подложки, где находится множество небольших кремниевых пиков, а расстояние между ННК меньше. Сравнение гистограмм исходных карт распределения ФЛ образца до и после процедуры очистки приведено на рис. 2. Отношение средних уровней яркости карт распределения ФЛ составляет 1.42, что свидетельствует о том, что средняя интенсивность ФЛ после очистки значительно снизилась.

Метод МФМ позволил быстро и эффективно получить карты распределения ФЛ структуры до и после очистки образцов, по которым был сделан вывод о локализации загрязнений, а также о качестве очистки. При этом стандартные методы лазерной сканирующей микроскопии не смогли зарегистрировать какую-либо ФЛ исследуемых

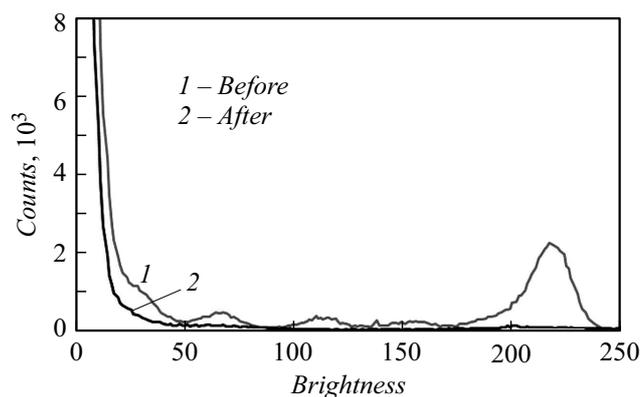


Рис. 2. Гистограммы карт распределения ФЛ ННК до (1) и после (2) процедуры очистки по уровням яркости.

образцов. При проведении более подробного анализа структур и определении однозначной корреляции между количественными характеристиками загрязнений (такими как плотность распределения загрязнений) и наблюдаемой картой распределения ФЛ сравнительный анализ карт распределения ФЛ может стать быстрым и удобным способом контроля степени очистки структур. Метод МФМ может стать заменой более трудозатратным и дорогостоящим методам контроля и может быть внедрен в производственный процесс.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] C.J.R. Sheppard, *J. Biomed. Opt.*, **25** (1), 014511 (2020). DOI: 10.1117/1.JBO.25.1.014511
- [2] M.J. Sanderson, I. Smith, I. Parker, M.D. Bootman, *Cold Spring Harb. Protoc.*, **2014** (10), 1042 (2014). DOI: 10.1101/pdb.top071795
- [3] H. Lin, T. Fan, J. Sui, G. Wang, J. Chen, S. Zhuo, H. Zhang, *Nanoscale*, **11** (42), 19619 (2019). DOI: 10.1039/C9NR04902A
- [4] G. Borile, D. Sandrin, A. Filippi, K.I. Anderson, F. Romanato, *Int. J. Mol. Sci.*, **22** (5), 2657 (2021). DOI: 10.3390/ijms22052657
- [5] P.S. Lemeshko, Y.M. Spivak, V.A. Moshnikov, *Nanobiotechnol. Rep.*, **18** (S1), 203 (2023). DOI: 10.1134/S2635167623600670
- [6] P.S. Lemeshko, A.Yu. Gagarina, L.S. Bogoslovskaya, Y.M. Spivak, V.A. Moshnikov, in *2022 Conf. of Russian Young Researchers in Electrical and Electronic Engineering (EIConRus)* (IEEE, 2022), p. 982–985. DOI: 10.1109/EIConRus54750.2022.9755668
- [7] M. Ciappina, A.A. Chacon S., M. Lewenstein, in *Springer Handbook of Atomic, Molecular, and Optical Physics*, ed. by G.W.F. Drake (Springer, Cham, 2023), p. 1125–1140. DOI: 10.1007/978-3-030-73893-8_78
- [8] V.M. Kondratev, E.A. Vyacheslavova, T. Shugabaev, D.A. Kirilenko, A. Kuznetsov, S.A. Kadinskaya, Z.V. Shomakhov, A.I. Baranov, S.S. Nalimova, V.A. Moshnikov, A.S. Gudovskikh, A.D. Bolshakov, *ACS Appl. Nano Mater.*, **6** (13), 11513 (2023). DOI: 10.1021/acsanm.3c01545
- [9] M. Garin, J. Heinonen, L. Werner, T.P. Pasanen, V. Vähänissi, A. Haarahiltunen, M.A. Juntunen, H. Savin, *Phys. Rev. Lett.*, **125** (11), 117702 (2020). DOI: 10.1103/PhysRevLett.125.117702
- [10] V.A. Georgobiani, K.A. Gonchar, E.A. Zvereva, L.A. Osminkina, *Phys. Status Solidi A*, **215** (1), 1700565 (2018). DOI: 10.1002/pssa.201700565
- [11] V.M. Kondratev, I.A. Morozov, E.A. Vyacheslavova, D.A. Kirilenko, A. Kuznetsov, S.A. Kadinskaya, S.S. Nalimova, V.A. Moshnikov, A.S. Gudovskikh, A.D. Bolshakov, *ACS Appl. Nano Mater.*, **5** (7), 9940 (2022). DOI: 10.1021/acsanm.2c02178