

06

Исследование продуктов абляции монокристаллического кремния в водной среде при облучении наносекундными импульсами волоконного иттербиевого лазера

© В.П. Вейко, Д.С. Поляков[¶], А.М. Скворцов, Е.С. Чопенко

Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики

[¶] E-mail: polyakovdmitry1988@gmail.com

Поступило в Редакцию 29 марта 2016 г.

Проведено исследование продуктов лазерной абляции монокристаллического кремния, находящегося под слоем воды, при облучении наносекундными импульсами волоконного иттербиевого лазера. Представлены СЭМ-изображения структур, осажденных осушением коллоидного раствора, сформированного в процессе абляции. Методами ИК-спектроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния установлены их химический состав и структурные особенности.

DOI: 10.21883/PJTF.2017.09.44576.16272

Лазерная абляция в жидкой среде является многообещающим методом формирования коллоидных растворов наночастиц различных материалов. Интерес к наночастицам кремния обусловлен возможностью их применения в приложениях биомедицинской физики [1] и оптоэлектроники [2]. Перспективной представляется идея об использовании наночастиц кремния, созданных методом лазерной абляции под слоем жидкости, в качестве основы для создания структур нанокластеров кремния в слоях диоксида кремния. Известно, что подобный наноконструкт может использоваться в устройствах кремниевой фотоники [3] и энергонезависимой памяти [4].

В известных на сегодня работах для получения кремниевых наночастиц методом лазерной абляции под слоем жидкости используются лазеры ультракороткой длительности [5], наносекундные Nd–YAG-лазеры (третья гармоника, 355 nm) [6,7], наносекундные эк-

симмерные КтF-лазеры (245 nm) [7]. С точки зрения практических приложений волоконные иттербиевые лазеры (1070 nm), обладающие высоким КПД, надежностью и позволяющие генерировать мощные импульсы на высоких частотах повторения (~ 100 kHz, что обеспечивает их высокую производительность), выглядят более перспективными. В связи с этим исследование продуктов абляции кремния, находящегося под слоем жидкости, при воздействии наносекундных импульсов волоконного иттербиевого лазера представляет интерес.

В работе представлены СЭМ-изображения структур, полученных при осушении коллоидного раствора, сформированного в процессе абляции, на подложке. Исследованы химический состав и структурные свойства полученных образцов.

В качестве исходных образцов использовались пластины монокристаллического кремния КДБ-10 толщиной $380 \mu\text{m}$ с естественным слоем оксида на поверхности, с ориентацией (100). Образцы помещались под слой дистиллированной воды толщиной 2–3 mm. В качестве источника излучения использовался импульсно-периодический иттербиевый волоконный лазер со следующими параметрами: энергия импульса E_p до 1 mJ, частота следования импульсов f от 20 до 100 kHz, длительность одиночного импульса 100 ns. Перемещение луча по поверхности осуществлялось с помощью двухосевого сканатора, позволяющего реализовывать скорости сканирования v до 8000 mm/s. Облучение проводилось путем многократного сканирования по площади $5 \times 5 \text{ mm}^2$ с числом проходов N . Излучение, имеющее гауссов профиль интенсивности, фокусировалось в пятно диаметром около $80 \mu\text{m}$ по уровню e^{-2} на поверхности кремния. Сформированный после облучения в режиме абляции раствор осушался на чистой подложке монокристаллического кремния на воздухе при температуре подложки 80°C . После осушения раствора некоторые образцы подвергались травлению в 10%-м растворе плавиковой кислоты в течение 1 min. Полученные образцы исследовались методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Для выяснения химического состава и структуры продуктов абляции использовались методы ИК-спектроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния.

Излучение с длиной волны 1070 nm слабо поглощается кремнием, коэффициент поглощения которого составляет около 20 cm^{-1} . Однако при воздействии достаточно интенсивных наносекундных импульсов за счет ряда нелинейных эффектов, к числу которых можно отнести

генерацию электрон-дырочной плазмы с высокой концентрацией (свыше 10^{20} cm^{-3} [8]) и уменьшение ширины запрещенной зоны при нагреве решетки, коэффициент поглощения существенно увеличивается и эффективная абляция кремния становится возможной. В указанных экспериментальных условиях заметные повреждения кремниевой подложки наблюдались при энергии импульса свыше 0.12 мДж. При многократном сканировании в режимах, превышающих указанный порог, раствор приобретал коричневатый оттенок.

На рис. 1 показаны СЭМ-изображения поверхности пластины кремния с различным увеличением после осушения на ней коллоидного раствора, полученного при следующем режиме обработки ($E_p = 0.25 \text{ мДж}$, $f = 50 \text{ kHz}$, $v = 8000 \text{ mm/s}$, $N = 500$) и после последующего травления. Как видно из рис. 1, *a* и *c*, на поверхности формируется сложная структура, состоящая из пленки (на рис. 1, *a* в некоторых местах видны трещины в ней), в которую внедрены частицы сферической формы. При травлении в плавиковой кислоте пленка удаляется, и на поверхности остается лишь совокупность отдельно лежащих частиц и частиц, объединенных в небольшие кластеры. Из рис. 1, *d* видно, что большинство частиц имеют размеры менее 100 нм.

Отметим, что при энергиях импульса, слегка превышающих порог абляции при длительном облучении, наблюдается значительное количество крупных частиц с размерами более 500 нм. При повышении энергии импульса до 0.25–0.35 мДж доля таких частиц невелика. Вероятное объяснение этому наблюдению может заключаться в следующем. По мере облучения раствор становится полупрозрачным из-за наличия в нем частиц кремния и начинает поглощать часть падающего излучения. При больших энергиях импульса доля поглощенной частицами в растворе энергии становится достаточной для их разрушения, которое многократно повторяется при длительном облучении, соответственно вероятность обнаружения крупных частиц после обработки высокоэнергетичными импульсами существенно снижается. Немаловажно и то, что при повышении энергии импульса свыше 0.35 мДж происходит интенсивное разбрызгивание раствора, существенно затрудняющее проведение эксперимента.

На рис. 2 показаны ИК-спектры пропускания кремниевых пластин до осушения раствора, после осушения и после осушения с последующим травлением. Как видно, в спектрах, снятых непосредственно после осушения раствора, появилась интенсивная полоса поглощения

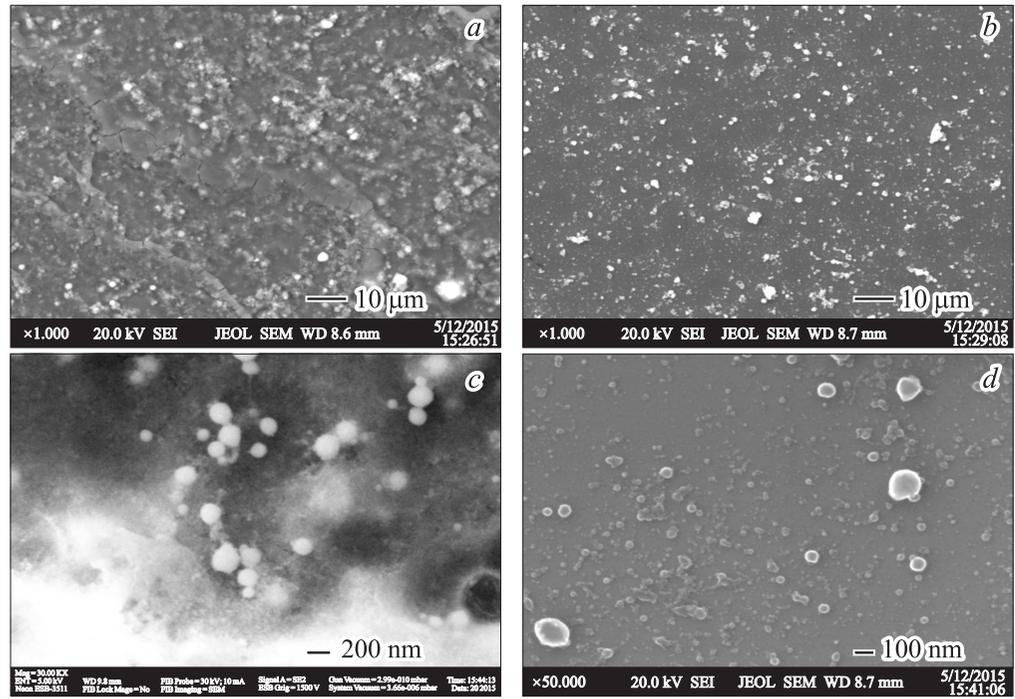


Рис. 1. СЭМ-изображения поверхности кремниевой подложки после осушения на ней коллоидного раствора (*a, c*) и после травления в плавиковой кислоте (*b, d*). Здесь *a, b* — общий план, *c, d* — увеличенное изображение.

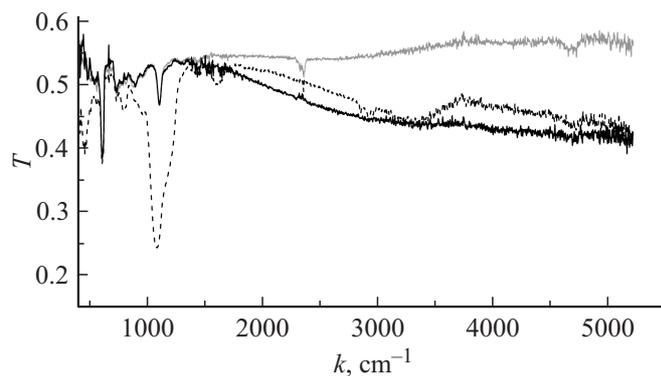


Рис. 2. ИК-спектры пропускания полученных образцов: серая сплошная кривая — спектр исходной пластины, пунктирная кривая — спектр пластины с осажденными продуктами абляции, черная сплошная кривая — спектр образца с осажденными продуктами абляции после травления в плавиковой кислоте.

в диапазоне волновых чисел $1000\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$, наличие которой свидетельствует о значительном числе сформированных в осажденных на подложке продуктах абляции Si—O-связей. Пик поглощения с центром вблизи 480 cm^{-1} также может быть ассоциирован с наличием кремний-кислородных связей, а пик поглощения вблизи 804 cm^{-1} с присутствием комплексов SiH_2 либо $\text{SiH}(\text{Si}_2\text{O})$ [9]. После травления указанные линии поглощения исчезают. Отличия спектра поглощения образцов после травления от спектров исходных пластин проявляются лишь в высокочастотной области, где наблюдается плавное снижение коэффициента пропускания с ростом волнового числа.

В дополнение к методу ИК-спектроскопии для идентификации химического состава и структурных особенностей полученных в ходе эксперимента образцов были измерены спектры комбинационного рассеяния. Для этого коллоидный раствор осушался на стеклянную подложку, не дающую существенного вклада в регистрируемый сигнал комбинационного рассеяния. Результаты измерений показаны на рис. 3. Как видно, в спектре присутствует только один пик на 521 cm^{-1} , соответствующий кристаллическому кремнию (оксид кремния не фиксируется на спектрах комбинационного рассеяния). Существенно отметить отсутствие в спектре широкой полосы с максимумом при 480 cm^{-1} ,

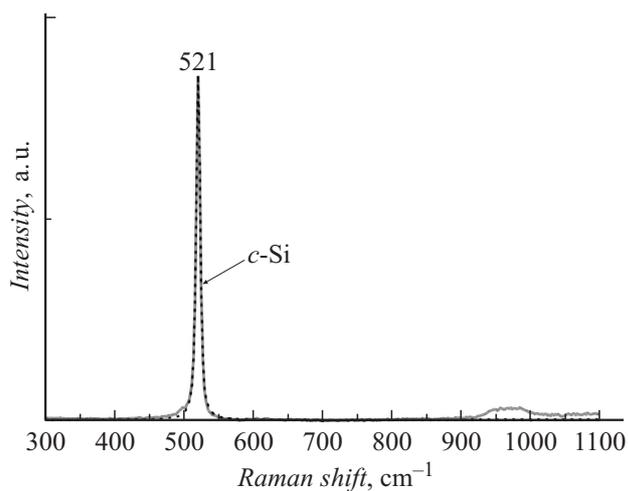


Рис. 3. Рамановские спектры продуктов абляции, осажденных на стеклянную подложку.

соответствующей аморфному кремнию и обычно наблюдающейся при исследовании наночастиц кремния, полученных методом лазерной абляции под слоем жидкости (см., например, [10]). Таким образом, полученные в эксперименте частицы кремния имеют кристаллическую структуру, аморфная фаза практически отсутствует. Отметим, что, например, при создании нанокомпозитных слоев диоксида кремния с внедренными нанокластерами Si предпочтительно обеспечить кристаллическую структуру нанокластеров [11].

Основываясь на результатах проведенных исследований, можно заключить, что абляция монокристаллического кремния под слоем дистиллированной воды при облучении наносекундными импульсами волоконного иттербиевого лазера сопровождается формированием оксида кремния и наночастиц кремния сферической формы, имеющих кристаллическую структуру. После осушения коллоидного раствора, содержащего продукты абляции, на поверхности формируется структура, состоящая из пленки оксида кремния с включениями наночастиц кремния. При этом пленка оксида может быть эффективно удалена с помощью травления в плавиковой кислоте. Отметим, что, по-видимому,

выраженное окисление кремния при лазерной абляции под слоем воды в данной работе наблюдалось впервые.

Таким образом, в работе показано, что для формирования наночастиц кремния методом лазерной абляции под слоем жидкости с размерами менее 100 нм возможно использование наносекундного волоконного иттербиевого лазера (1070 нм). При этом аморфная фаза в синтезированных наночастицах практически отсутствует, а процесс абляции сопровождается выраженным формированием оксида кремния.

Авторы выражают благодарность А.В. Стовпяга, С.И. Кудряшова, М.М. Сергееву за помощь при проведении измерений на электронном микроскопе, а также А.В. Баранову и М. Кузванову за измерение спектров комбинационного рассеяния.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 14-12-00351 и при государственной финансовой поддержке ведущих университетов РФ (субсидия 074-U01).

Список литературы

- [1] Тимошенко В.Ю., Кашкаров А.А., Осминкина Л.А. и др. // Письма в ЖЭТФ. 2006. Т. 83. С. 492–495.
- [2] Григорьев Л.В., Михайлов А.В. // Оптический журнал. 2013. Т. 80. С. 94–97.
- [3] Bettotti P., Cazzanelli M., Dal Negro L. et al. // J. Phys: Condens Matter. 2002. V. 14. P. 8253–8281.
- [4] Tiwari S., Rana F., Chan K. et al. // IEEE Int. Electron Devices Meeting Tech. Dig. 1995. P. 521–524.
- [5] Intartaglia R., Bagga K., Brandi F. et al. // J. Phys. Chem. C. 2011. V. 115. P. 5102–107.
- [6] Švrček V., Sasaki T., Shimizu Y., Koshizaki N. // J. Laser Micro/Nanoeng. 2007. V. 2. P. 15–20.
- [7] Laser ablation: Theory and Application / Ed. by S.E. Black. New York: Nova Science Publishers, 2011.
- [8] Либенсон М.Н. Лазерно-индуцированные оптические и термические процессы в конденсированных средах и их взаимное влияние. СПб: Наука, 2007.
- [9] Леньшин А.С., Кашкаров В.М., Середин П.В. и др. // ФТП. 2011. Т. 45. С. 1229–1234.
- [10] Ерошова О.И., Перминов П.А., Заботнов С.В. и др. // Кристаллография. 2012. Т. 57. С. 942–947.
- [11] Скворцов А.М., Фам Куанг Тунг // Изв. вузов. Приборостроение. 2009. Т. 52. С. 69–73.