

06; 09

Особенности наноструктурирования поверхности кремния в результате ее сверхбыстрого нагрева фемтосекундным лазерным импульсом в воде

© С.А. Ромашевский

Объединенный институт высоких температур РАН, Москва, Россия
E-mail: sa.romashevskiy@gmail.com

Поступило в Редакцию 28 февраля 2018 г.

Методом атомно-силовой микроскопии исследована морфология поверхности кремния после воздействия фемтосекундного лазерного импульса в области припороговых плотностей энергий в воде. По мере увеличения плотности энергии поверхность кремния трансформируется в наномасштабную кольцевую и блистерную структуры, а также гладкие и наноструктурированные микрократеры с минимальной глубиной 1 nm. Обнаружено формирование „отпечатков“ звездообразной формы на поверхности микрократера при плотностях энергии выше порога абляции.

DOI: 10.21883/PJTF.2018.14.46345.17271

Прецизионное модифицирование поверхностных слоев различных твердотельных материалов особенно актуально для солнечной энергетики и электронной промышленности [1,2]. Последние достижения в области селективной модификации объемных и тонкопленочных материалов с помощью фемтосекундных лазерных импульсов (ФЛИ) свидетельствуют об эффективном создании локальных морфологических и структурных модификаций, в том числе удалении нанослоев [3,4] и наноструктурировании поверхности [5], аморфизации и рекристаллизации облученных областей [6,7]. В отличие от многократного воздействия ФЛИ режим однократного воздействия ФЛИ на поверхность монокристаллического кремния [8,9] является сравнительно малоисследованным и сопряжен с нерешенными вопросами физики, в частности термогидродинамического движения расплава на микро- и наномасштабах, а также

характерного разлета вещества при припороговых плотностях энергии в жидкости [10]. В настоящей работе сообщается об особенностях морфологии поверхности кремния при ее взаимодействии с водой после однократного сверхбыстрого нагрева ФЛИ.

Излучение иттербиевого фемтосекундного лазера с длительностью импульса $\tau_p = 350$ fs и длиной волны излучения $\lambda = 1028$ nm с помощью микрообъектива ($20\times$, NA = 0.5) фокусировалось по нормали на поверхность кремния в пятно диаметром $d_0 = 8 \mu\text{m}$ (по уровню $1/e$). Образец полированной пластины монокристаллического кремния n -типа (толщина $460 \mu\text{m}$, кристаллографическая ориентация [111]) размещался в чашке Петри [10], заполненной дистиллированной водой. В режиме растрового сканирования поверхности лазерным излучением в диапазоне плотностей энергий $F_0 = 0.3\text{--}1.9 \text{ J/cm}^2$ (F_0 — плотность энергии в центре гауссова пятна) с минимальным шагом $\Delta F_0 = 0.02 \text{ J/cm}^2$ было получено не менее десяти поверхностных модификаций при каждой плотности энергии. Исследование морфологии поверхности проводилось методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) в контактном режиме с разрешением по z -оси 0.5 \AA .

На рис. 1 представлены АСМ-изображения и поперечные сечения основных поверхностных модификаций кремния, однократно облученного ФЛИ в воде при припороговых плотностях энергии $F_0 = 0.35\text{--}0.6 \text{ J/cm}^2$. По мере увеличения плотности энергии выше порога плавления ($F_{\text{melt}} = 0.3 \text{ J/cm}^2$) полированная (среднее арифметическое отклонение профиля $R_a = 0.1 \text{ nm}$) поверхность трансформируется в наномасштабную кольцевую (0.35 J/cm^2) и блистерную структуры (0.39 J/cm^2), а также гладкие (0.44 J/cm^2) и наноструктурированные микрократеры (0.6 J/cm^2).

При минимальных потоках энергии ($F_0 = 0.35 \text{ J/cm}^2$) на поверхности кремния образуется кольцевая структура высотой 1 nm и шириной $\sim 120 \text{ nm}$ (FWHM), что объясняется локальным разрушением исходного оксидного слоя вследствие различной температуры плавления кристаллического кремния (1690 K) и его диоксида (1973 K), а также различной плотности кремния в кристаллическом ($\rho_{c\text{-Si}} = 2.328 \text{ g/cm}^3$) и жидком ($\rho_{l\text{-Si}} = 2.521 \text{ g/cm}^3$) состояниях [11,12].

В диапазоне $F_0 = 0.33\text{--}0.35 \text{ J/cm}^2$ диаметр кольцевой структуры увеличивается от 1.2 до $2 \mu\text{m}$ (при сохранении высоты и ширины кольца). Однако при $F_0 = 0.39 \text{ J/cm}^2$ в центре пятна наблюдается формирование блистерной структуры высотой $\sim 2 \text{ nm}$ с характерным

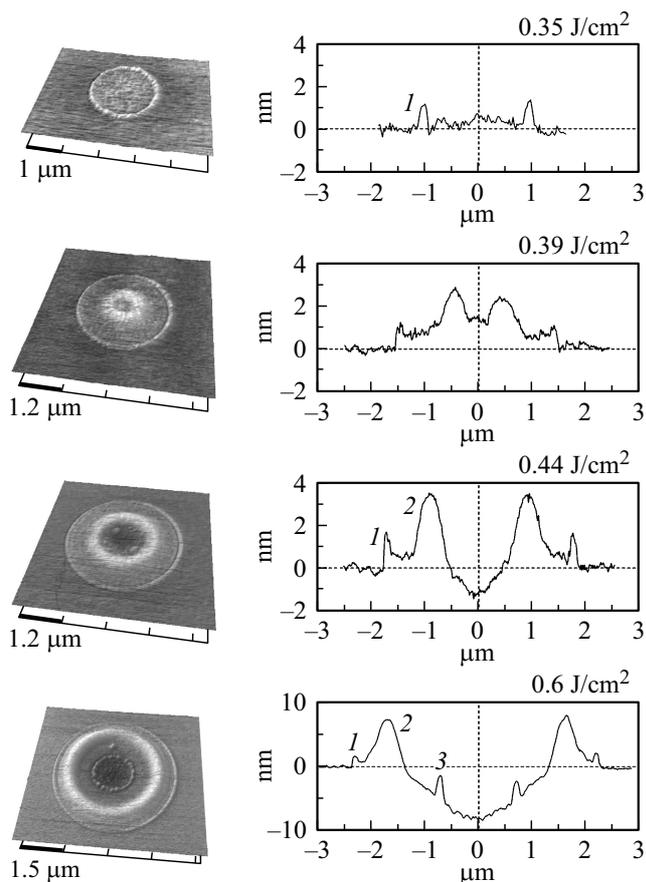


Рис. 1. Особенности наноструктурирования поверхности кремния в результате ее сверхбыстрого нагрева ФЛИ в диапазоне плотностей энергий $F_0 = 0.35\text{--}0.6\text{ J/cm}^2$ в воде. *1* — внешний, *2* — средний, *3* — внутренний бортик.

внутренним кольцом толщиной $\sim 360\text{ nm}$ (FWHM). Поскольку в результате однократного воздействия ФЛИ при $F_{melt} < F_0 < F_{abl}$ (F_{abl} — порог абляции кремния по плотности энергии) приповерхностный слой толщиной $\sim 60\text{ nm}$ в результате сверхбыстрого охлаждения подвергается

аморфизации [11], а плотность аморфного кремния ($\rho_{\alpha\text{-Si}} = 2.285 \text{ g/cm}^3$) меньше, чем у кристаллического ($\rho_{\text{c-Si}} = 2.328 \text{ g/cm}^3$) [11], образование блистерной структуры высотой 1–2 nm может быть связано именно со „вспучиванием“ поверхности вследствие локального увеличения объема.

При $F_0 = 0.44 \text{ J/cm}^2$ внутри кольцевой структуры формируется микроратер глубиной 1 nm, окруженный массивным бортиком диаметром $2 \mu\text{m}$, высотой 3.5 nm и шириной 540 nm (FWHM). Учитывая большую разницу в геометрических размерах бортика и микрополости относительно базовой линии поверхности, а также тот факт, что шероховатость микроратера соответствует исходной шероховатости полированного кремния (0.1 nm), можно предположить, что микроратер был сформирован в результате неабляционных процессов. Аналогичный микроратер с гладкой поверхностью и глубиной 4 nm формируется при $F_0 = 0.5 \text{ J/cm}^2$, высота бортика при этом составляет также 4 nm. Предполагается, что в результате неоднородного нагрева поверхности лазерным импульсом с гауссовым распределением интенсивности при $F_0 > F_{\text{melt}}$ образуется тонкий слой расплавленного кремния с радиальным температурным градиентом, направленным от центра к периферии. Движущей силой расплава может служить сила поверхностного натяжения, которая для кремния уменьшается с ростом температуры [13], что приводит к выталкиванию расплава из горячего центра к периферии с образованием характерного среднего массивного бортика.

При более высоких плотностях энергии $F_0 = 0.6 \text{ J/cm}^2$ в центре микроратера глубиной $\sim 8 \text{ nm}$ в результате процесса абляции формируется наноструктурированная область с шероховатостью $\sim 0.5 \text{ nm}$, окруженная корональным бортиком (crown-like rim) высотой 6 nm и шириной 110 nm (FWHM). Аналогичные микроратеры образуются при плотностях энергии вплоть до $F_0 = 1.1 \text{ J/cm}^2$, при этом корональный бортик формируется как ниже (0.6 J/cm^2), так и выше (0.7 J/cm^2) базовой линии поверхности.

Зависимости глубины микроратеров и высоты их бортиков от плотности энергии лазерного импульса F_0 представлены на рис. 2, а. В зависимости от F_0 глубина микроратера может быть меньше ($F_0 < 0.45 \text{ J/cm}^2$), равна ($0.48 < F_0 < 0.62 \text{ J/cm}^2$) и больше ($F_0 > 0.62 \text{ J/cm}^2$) высоты окружающего бортика (вставка на рис. 2, а). При этом в области I преобладает гидродинамический механизм формирования микроратера, тогда как в области II подключается механизм абляции. При $F_0 > 1.8 \text{ J/cm}^2$ высота бортика становится больше

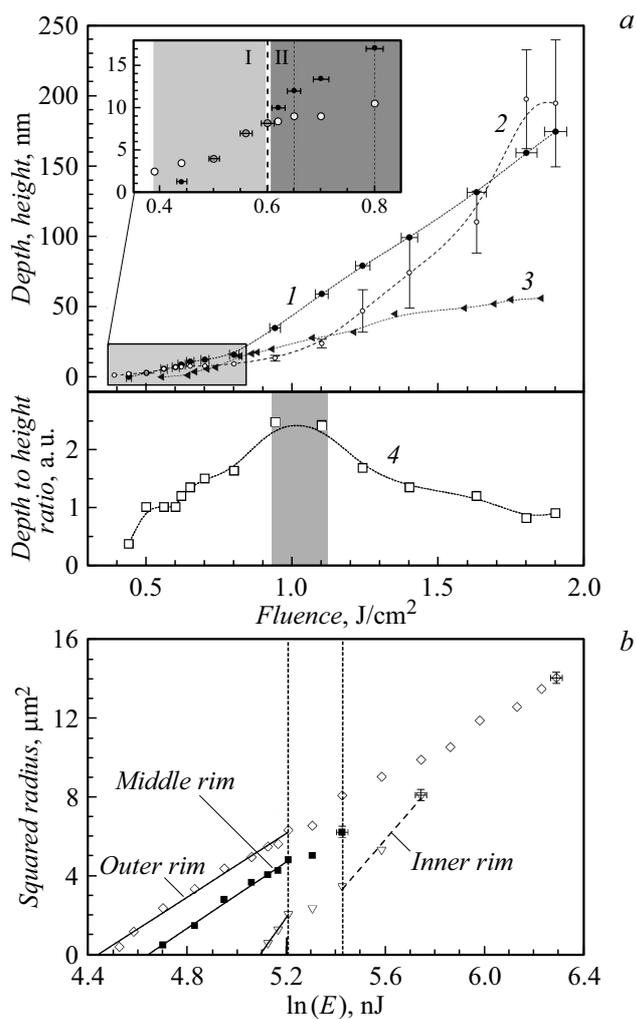


Рис. 2. *a)* Зависимости глубины микрократеров (1) и высоты их бортиков (2) в воде, глубины микрократеров на воздухе (3) и отношения глубины микрократеров к высоте их бортика в воде (4) от плотности энергии лазерного импульса F_0 . На вставке — увеличенное изображение в области $F_0 = 0.35\text{--}0.85\text{ J/cm}^2$. *b)* Зависимость квадрата радиуса формируемых структур (трех бортиков) от логарифма энергии падающего лазерного импульса.

глубины микрократера. Глубина микрократера линейно зависит от F_0 в исследуемом диапазоне, однако при $F_0 > 0.7 \text{ J/cm}^2$ наклон линейной зависимости возрастает примерно в 3.2 раза, что приводит к образованию более глубоких кратеров, чем при абляции на воздухе. При этом линейная зависимость глубины абляционного кратера, полученного на воздухе (рис. 2, *a*), от плотности энергии в диапазоне $F_0 = 0.2\text{--}1.9 \text{ J/cm}^2$ ранее также наблюдалась в работах [14–16]. На рис. 2, *a* показано отношение глубины микрократеров к высоте их бортика от F_0 , характеризующее оптимальный диапазон значений $F_0 = 0.9\text{--}1.1 \text{ J/cm}^2$, при которых глубина формируемого микрократера в ~ 2.4 раза превышает высоту бортика и составляет $\sim 50 \text{ nm}$.

Нелинейную зависимость квадрата диаметра кратера от плотности энергии в диапазоне $F_0 = 4\text{--}20 \text{ J/cm}^2$ при многократном воздействии ФЛИ на кремний в воде связывают с процессом кавитации [17] и эффективным удалением продуктов абляции [18]. В данном случае при однократном воздействии в припороговом диапазоне $F_0 = 0.3\text{--}1.9 \text{ J/cm}^2$ нелинейная зависимость (рис. 2, *b*) наблюдается только для центрального коронального бортика (обозначен на рис. 1 цифрой 3), являющегося границей абляции. В отличие от процесса абляции в газовой среде (или в вакууме) взаимодействие абляционного факела с жидкой средой приводит к быстрому торможению выбрасываемого материала [19] и формированию плотного перегретого слоя расплава, при контакте с которым жидкость переходит в сверхкритическое состояние и преобразуется в расширяющуюся смесь жидкости и продуктов абляции, способствующую впоследствии процессу кавитации [20]. Наличие ограничивающего слоя жидкости также приводит к увеличению глубины расплавленного слоя за счет более близкого расположения подвергнутых абляции слоев к поверхности материала и процессов обратного рассеяния, приводящих к дополнительному нагреву облучаемого материала [21].

Вероятность пробоя жидкости на границе жидкость–воздух низка, поскольку при максимальной в эксперименте плотности энергии $F_0 = 1.9 \text{ J/cm}^2$ интенсивность излучения на этой границе с учетом показателя преломления воды $n = 1.33$, длины Рэлея (перетяжки) $z_r = 50 \mu\text{m}$ и толщины слоя воды 2 mm составит $\sim 3\%$ от максимальной интенсивности на границе кремний–вода, равной 5.4 TW/cm^2 (порог пробоя воды на длине волны $\lambda = 1040 \text{ nm}$ при длительности импульса 340 fs составляет 3.37 TW/cm^2 [22]). Однако при плотности энергии $F_0 > 1.2 \text{ J/cm}^2$ возможен объемный пробой воды вблизи границы кремний–вода с образованием расширяющейся со сверхзвуковой

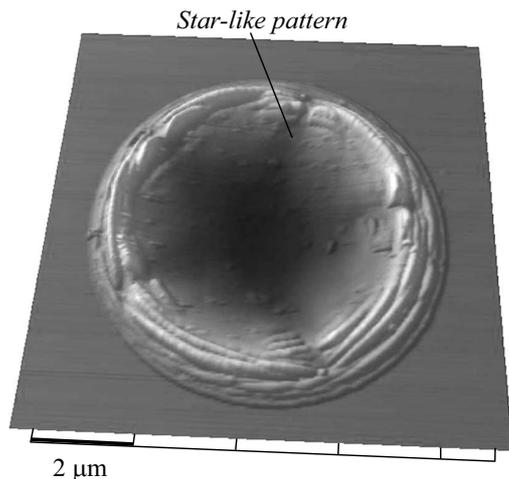


Рис. 3. Микрократер со звездообразным отпечатком при плотности энергии $F_0 = 1.6 \text{ J/cm}^2$.

скоростью электронно-ионной плазмы (20–400 ps) и последующей генерацией волны сжатия ($> 1 \text{ ns}$) [23], воздействующей на расплав.

Кроме того, интересным представляется образование на поверхности микрократера характерного звездообразного отпечатка в диапазоне $F_0 = 1.24\text{--}1.8 \text{ J/cm}^2$ (рис. 3), который исчезает при больших плотностях энергии лазерного импульса.

Таким образом, в работе экспериментально получены наномасштабные кольцевые и блистерные структуры, а также гладкие и наноструктурированные микрократеры с минимальной глубиной 1 nm, сформированные в приповерхностных слоях кремния в результате их сверхбыстрого нагрева в воде фемтосекундным лазерным импульсом.

Работа выполнена в ЦКП „Лазерный фемтосекундный комплекс“ ОИВТ РАН.

Автор благодарит сотрудников А.В. Овчинникова и Д.С. Ситникова за помощь в подготовке экспериментального стенда, а также М.Б. Аграната за обсуждение полученных результатов.

Список литературы

- [1] *Phillips K.C., Gandhi H.H., Mazur E., Sundaram S. K.* // *Adv. Opt. Photon.* 2015. V. 7. P. 684–712.
- [2] *Malinauskas M., Žukauskas A., Hasegawa S., Hayasaki Y., Mizeikis V., Buividas R., Juodkazis S.* // *Light Sci. Appl.* 2016. V. 5. P. e16133.
- [3] *Chen C.-Yu., Chang T.-L.* // *Microelectron. Eng.* 2015. V. 143. P. 41–47.
- [4] *Korte F., Serbin J., Koch J., Egbert A., Fallnich C., Ostendorf A., Chichkov B.N.* // *Appl. Phys. A.* 2003. V. 77. P. 229–235.
- [5] *Derrien T. J.-Y., Koter R., Kruger J., Hohm S., Rosenfeld A., Bonse J.* // *J. Appl. Phys.* 2014. V. 116. P. 074902.
- [6] *Izawa Y., Tokita S., Fujita M., Nakai M., Norimatsu T., Izawa Y.* // *J. Appl. Phys.* 2009. V. 105. P. 064909.
- [7] *Izawa Y., Tokita S., Fujita M., Norimatsu T., Izawa Y.* // *Appl. Surf. Sci.* 2009. V. 255. P. 9764–9769.
- [8] *Ромашевский С.А., Ашутков С.И., Дмитриев А.С.* // *Письма в ЖТФ.* 2016. Т. 42. В. 15. С. 78–85.
- [9] *Romashevskiy S.A., Ashitkov S.I., Ovchinnikov A.V., Kondratenko P.S., Agranat M.B.* // *Appl. Surf. Sci.* 2016. V. 374. P. 12–18.
- [10] *Romashevskiy S.A., Ashitkov S.I., Agranat M.B.* // *Appl. Phys. Lett.* 2016. V. 109. P. 261601.
- [11] *Bonse J., Brzezinka K.-W., Meixner A.J.* // *Appl. Surf. Sci.* 2004. V. 221. P. 215–230.
- [12] *Sasaki H., Tokizaki E., Terashima K., Kimura S.* // *Jpn. J. Appl. Phys.* 1994. V. 33. P. 3803–3807.
- [13] *Shishkin A.V., Basin A.S.* // *Theor. Found Chem. Eng.* 2004. V. 38. P. 660–668.
- [14] *Polek M., Hassanein A.* // *Laser Part. Beams.* 2016. V. 34. P. 143–150.
- [15] *Hwang D.J., Grigoropoulos C.P., Choi T.Y.* // *J. Appl. Phys.* 2006. V. 99. P. 083101.
- [16] *Ding P.J., Liu Q.C., Lu X., Liu X.L., Sun S.H., Liu Z.Y., Hu B.T., Li Y.H.* // *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B.* 2012. V. 286. P. 40–44.
- [17] *Besner S., Degorce J.-Y., Kabashin A.V., Meunier M.* // *Appl. Surf. Sci.* 2005. V. 247. P. 163–168.
- [18] *Daminelli G., Krüger J., Kautek W.* // *Thin Solid Films.* 2004. V. 467. P. 334–341.
- [19] *Hu H., Liu T., Zhai H.* // *Opt. Express.* 2015. V. 23. P. 628–635.
- [20] *Shih C.-Y., Wu C., Shugaev M.V., Zhigilei L.V.* // *J. Colloid Interface Sci.* 2017. V. 489. P. 3–17.
- [21] *Povarnitsyn M.E., Itina T.E.* // *Appl. Phys. A.* 2014. V. 117. P. 175–178.
- [22] *Vogel A., Linz N., Freidank S., Paltauf G.* // *Phys. Rev. Lett.* 2008. V. 100. P. 038102.
- [23] *Schaffer C.B., Nishimura N., Glezer E.N., Kim A.M.-T., Mazur E.* // *Opt. Express.* 2002. V. 10. P. 196–203.