

06.4

Лазерное травление германия

© В.Ю. Железнов¹, Т.В. Малинский¹, С.И. Миколуцкий¹, В.Е. Рогалин¹, С.А. Филин¹,
Ю.В. Хомич¹, В.А. Ямщиков¹, И.А. Каплунов^{2,¶}, А.И. Иванова²

¹ Институт электрофизики и электроэнергетики РАН, Санкт-Петербург, Россия

² Тверской государственный университет, Тверь, Россия

¶ E-mail: kaplunov.ia@tversu.ru

Поступило в Редакцию 3 февраля 2021 г.

В окончательной редакции 11 апреля 2021 г.

Принято к публикации 12 апреля 2021 г.

При исследовании сканирования полированной поверхности монокристаллов германия сфокусированным частотно-импульсным излучением ультрафиолетового Nd:YAG-лазера выявлено, что при предпороговых плотностях энергии (при $E \sim 0.5\text{--}1.15\text{ J/cm}^2$) в отсутствие заметных следов кратерообразования наблюдалось лазерное травление. Предполагается, что центрами зарождения абляции являются дислокации, выходящие на поверхность кристалла.

Ключевые слова: УФ-лазер, наносекундный импульс, порог оптического пробоя, абляция, лазерное травление, монокристалл германия.

DOI: 10.21883/PJTF.2021.14.51181.18724

Воздействие наносекундных импульсов лазерного УФ-излучения способно модифицировать поверхность материала, существенно изменяя поверхностные свойства [1–3]. Однако, как правило, основное внимание при воздействии лазерного излучения уделялось исследованию явлений плавления и испарения [2,4] — процессов, сопряженных с переходом вещества в другое агрегатное состояние [3–6].

Однако при модификации меди УФ-лазером выяснилось, что еще до появления кратерообразования при плотности энергии $E \sim 0.6\text{ J/cm}^2$ наблюдались явления пластической деформации [7]. На германии впервые было обнаружено образование поверхностных периодических структур в результате воздействия мощного импульсного лазерного излучения [8–10]. Кристаллический германий со структурой алмаза, оптические свойства которого нами изучались ранее [11–13], является одним из наиболее исследованных материалов, технология получения которого достигла крайне высокой степени чистоты [14,15]. В связи с применением германия в фотоэлектронных устройствах различного назначения (фотоэлектрические преобразователи, фотоприемники) возникает необходимость исследования модифицирования поверхности материала более подробно.

В настоящей работе сообщается о результатах исследования Ge, обработанного частотно-импульсным УФ Nd:YAG-лазером (третья гармоника, длина волны $\lambda = 355\text{ nm}$, длительность импульса 10 ps , энергия в импульсе до 8 mJ , частота следования импульсов (f) до 100 Hz , диаметр лазерного пучка 3 mm , расходимость $1\text{--}2\text{ mrad}$) при сканирующем воздействии при $E \sim 0.5\text{--}1.15\text{ J/cm}^2$ (рис. 1, 2). Излучение фокусировалось.

Облучалась (в атмосфере лаборатории) поверхность {111} образцов марки ГМО n -типа с удельным со-

противлением $47\ \Omega \cdot \text{cm}$, полировавшихся по обычной оптической технологии [16]. Исходная шероховатость поверхности Ge составляла $50\text{--}60\ \text{\AA}$. Излучение лазера фокусировалось кварцевой линзой с фокусным расстоянием 250 mm на образец, расположенный на регулируемом с помощью компьютера трехкоординатном столике. Применялся режим сканирующего воздействия; при этом Ge перемещался в неподвижном луче по растровой траектории („змейка“) таким образом, что соседние пятна перекрывались с коэффициентом перекрытия k (отношение площади, обработанной двумя импульсами излучения, к площади одного пятна) $\geq 99\%$,

$$k = \frac{S_i \cap S_{i+1}}{S_i} \cdot 100\%, \quad (1)$$

где S_i — площадь поверхности, обработанная i -м импульсом. Длина „змейки“ 4 mm , ширина 1 mm , а расстояние между горизонтальными строчками $\sim 30\ \mu\text{m}$.

На один и тот же участок поверхности попадало ~ 20 импульсов излучения. Затем Ge исследовался на оптическом профилометре Zygo NewView 7300, растровом электронном микроскопе (РЭМ) JEOL JSM 6610LV и сканирующем зондовом микроскопе Solver P47.

Рассмотрим условие полного остывания поверхности за время между импульсами. В этом случае время t_{cool} определяется путем решения уравнения теплопроводности

$$t_{cool} = \frac{4L^2}{\alpha\pi^2} \ln \frac{8T_m}{T_{in}\pi^2}, \quad (2)$$

где t_{cool} — время остывания поверхностного слоя, α — температуропроводность, T_m — температура плавления германия ($T_m = 1210\text{ K}$), L — толщина прогреваемого слоя,

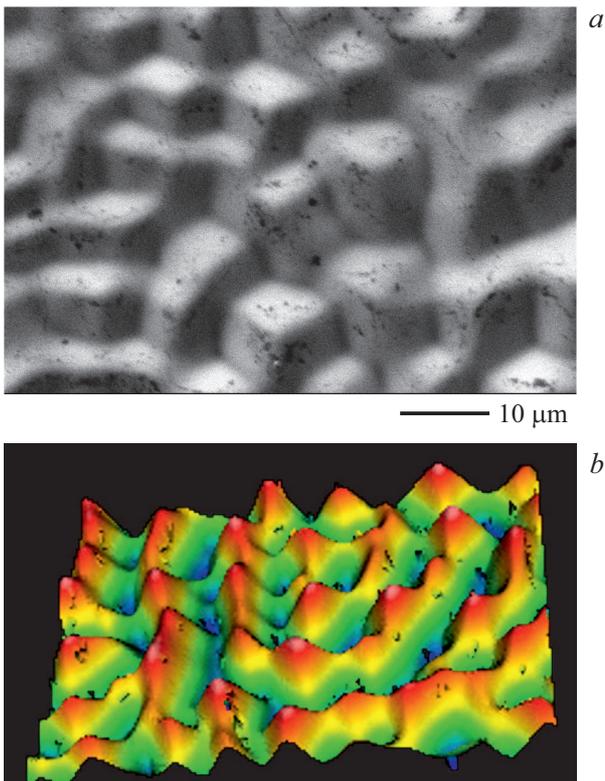


Рис. 1. Поверхность Ge после лазерного воздействия (Nd:YAG-лазер, $\lambda = 355 \mu\text{m}$, длительность импульса 10 ns, частота 100 Hz, $E \sim 1.14 \text{ J/cm}^2$, сканирующий режим). *a* — РЭМ-микрофотография, *b* — трехмерное изображение профиля поверхности (Zygo NewView 7300).

определяемая уравнением

$$L = 2\sqrt{\alpha\tau}, \quad (3)$$

τ — длительность импульса.

Поверхность Ge полностью остывает до следующего лазерного импульса за время t_{cool} . Следовательно, необходимо выполнение условия $f < 1/t_{cool}$. Время t_{cool} для поверхности Ge после воздействия лазерным импульсом с $\tau = 10 \text{ ns}$ составляет около 20 ns. В случае Ge для нашего импульса $f \sim 50 \text{ MHz}$, что несопоставимо больше, чем использованная в эксперименте частота $f = 100 \text{ Hz}$.

Было установлено, что лазерный кратер, подробно описанный в публикациях по воздействию лазерного излучения на непрозрачные материалы [17,18], возникает на поверхности германия при $E \sim 1.2\text{--}1.3 \text{ J/cm}^2$. При $E \sim 0.5\text{--}1.15 \text{ J/cm}^2$ при отсутствии областей затвердевшего расплава и явных следов окисления наблюдалось образование на поверхности семейства фигур с правильной трехгранной огранкой, напоминающих дислокационные ямки травления, получаемые обычно селективным химическим травлением, их плотность составляла $(3\text{--}5) \cdot 10^5 \text{ cm}^{-2}$. По порядку величины это соответствует плотности дислокаций для монокристаллов Ge марки ГМО. Но не исключено, что при лазерном

воздействии на Ge имела место генерация дополнительных структурных дефектов, в связи с чем возможна их повышенная концентрация.

Селективное химическое травление проводится для определения величины плотности дислокаций в монокристаллах с целью оценки их структурного совершенства и выявляет дислокации в местах выхода их на поверхность. В нашем случае выявление дислокаций имело место вследствие селективной абляции. Места выхода дислокаций на плоскость {111} германия представляют собой трехгранные пирамидальные ямки с остроконечной вершиной. При наличии дислокаций в данных

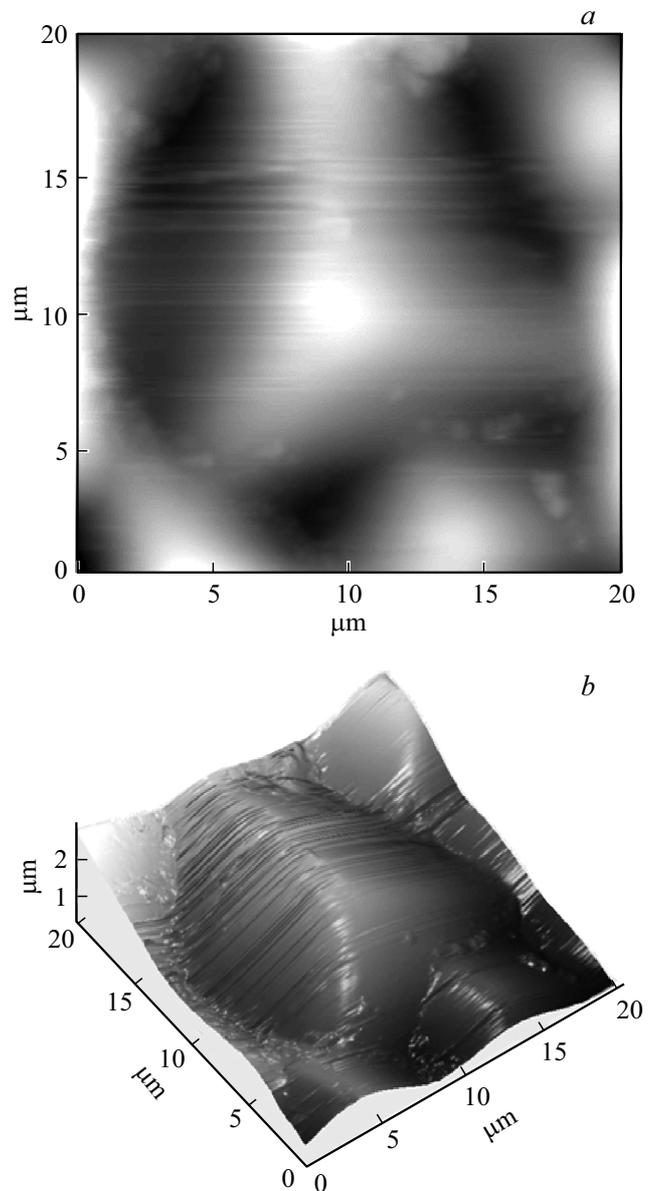


Рис. 2. Фрагмент участка поверхности монокристалла германия (*a* — двумерное, *b* — трехмерное изображение) после воздействия сканирующего лазерного излучения (Nd:YAG-лазер, $\lambda = 355 \text{ nm}$, длительность импульса 10 ns, частота 100 Hz, $E = 1.14 \text{ J/cm}^2$, сканирующий режим). Изображения получены с помощью сканирующего зондового микроскопа Solver P47.

местах по сравнению с ненарушенной поверхностью происходит локальное увеличение скорости травления. „Дефектное“ место травится с образованием фигуры (ямки), которая ограничена плоскостями с наименьшей скоростью травления.

Выявленные нами ямки имели поперечный размер $\sim 5\text{--}10\ \mu\text{m}$ (рис. 1), и их перекрытие привело к чередующейся картине трехгранных пирамид (почти правильной формы), стороны которых образованы плоскостями $\{111\}$. Изображения, полученные с использованием зондового микроскопа и профилометра (рис. 2), показывают скругленные грани и вершины пирамид при высоте профиля $\sim 1\text{--}2\ \mu\text{m}$.

Размеры ямок свидетельствуют о весьма быстром протекании процесса. Поверхности с представленной морфологией сформированы при небольшой по величине толщине приповерхностного слоя Ge; глубина формирования измененного слоя составляет менее $10\text{--}15\ \mu\text{m}$. С учетом того, что суммарное время воздействия излучения $\sim 200\ \text{ns}$, скорость формирования плоских граней в ямках составляет $\sim 0.1\text{--}0.3\ \text{ms}^{-1}$, что на несколько порядков превышает скорость формирования таких же граней при росте кристалла [19,20].

Исследования показали, что при лазерном воздействии можно формировать правильную чередующуюся структуру поверхности для использования материала в качестве приемника излучений. Также лазерное травление может быть использовано для контроля плотности дислокаций в изделиях из Ge, что с экологической точки зрения может оказаться более предпочтительным, нежели традиционное химическое травление.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания по научной деятельности № 0057-2019-0005 и 0817-2020-0007 с использованием ресурсов Центра коллективного пользования Тверского государственного университета.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] F. Fraggelakis, G. Mincuzzi, I. Manek-Hönninger, J. Lopez, R. Kling, *RSC Adv.*, **8** (29), 16082 (2018). DOI: 10.1039/c8ra01774c
- [2] T. Csizmadia, T. Smausz, C. Tápai, J. Kopniczky, X. Wang, M. Ehrhardt, P. Lorenz, K. Zimmer, L. Orosz, E. Varga, A. Oszkó, B. Hopp, *J. Laser Micro/Nanoeng.*, **10** (2), 110 (2015). DOI: 10.2961/jlmn.2015.02.0001
- [3] F. Luo, W. Ong, Y. Guan, F. Li, S. Sun, G.C. Lim, M. Hong, *Appl. Surf. Sci.*, **328**, 405 (2015). DOI: 10.1016/j.apsusc.2014.12.053
- [4] Е.В. Гуренцов, А.В. Еремин, С.А. Мусихин, *ЖТФ*, **89** (8), 1200 (2019). DOI: 10.21883/JTF.2019.08.47891.2335 [Пер. версия: 10.1134/S1063784219080085].
- [5] С.В. Старинский, Ю.Г. Шухов, А.В. Булгаков, *Письма в ЖТФ*, **42** (8), 45 (2016).
- [6] В.П. Вейко, А.М. Скворцов, Т.Х. Конг, А.А. Петров, *Письма в ЖТФ*, **41** (14), 79 (2015).
- [7] Т.В. Малинский, С.И. Миколуцкий, В.Е. Рогалин, Ю.В. Хомич, В.А. Ямщиков, И.А. Каплунов, А.И. Иванова, *Письма в ЖТФ*, **46** (16), 51 (2020). DOI: 10.21883/PJTF.2020.16.49856.18157 [Пер. версия: 10.1134/S1063785020080234].
- [8] S.I. Mikolutskiy, R.R. Khasaya, Yu.V. Khomich, V.A. Yamshchikov, *J. Phys.: Conf. Ser.*, **987**, 012007 (2018). DOI: 10.1088/1742-6596/987/1/012007.
- [9] R. Le Harzic, D. Dörr, D. Sauer, M. Neumeier, M. Eppele, H. Zimmermann, F. Stracke, *Phys. Procedia*, **12**, 29 (2011). DOI: 10.1016/j.phpro.2011.03.102
- [10] V.S. Makin, Yu.I. Pestov, V.E. Privalov, *Opt. Mem. Neural Networks (Inform. Opt.)*, **21** (1), 52 (2012). DOI: 10.3103/S1060992X12010079
- [11] И.А. Каплунов, В.Е. Рогалин, *Фотоника*, **13** (1), 88 (2019). DOI: 10.22184/FRos.2019.13.1.88.106
- [12] Д.И. Левинзон, Р.Е. Ровинский, В.Е. Рогалин, Е.П. Рыкун, А.Л. Трайнин, И.С. Ценина, Э.Г. Шейхет, *Изв. АН СССР. Сер. физ.*, **43** (9), 2001 (1979).
- [13] Е.Е. Алексеев, С.Ю. Казанцев, И.Г. Кононов, В.Е. Рогалин, К.Н. Фирсов, *Оптика и спектроскопия*, **124** (6), 790 (2018). DOI: 10.21883/OS.2018.06.46082.180-17 [Пер. версия: 10.1134/S0030400X18060036].
- [14] L. Claeys, E. Simoen, *Germanium — based technologies: from materials to devices* (Elsevier, Berlin, 2007). DOI: 10.1016/S1369-7021(07)70279-1
- [15] M. Bosi, G. Atolini, *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.*, **56** (3), 146 (2010). DOI: 10.1002/crat.201000618
- [16] М.А. Окатов, *Справочник технолога-оптика* (Политехника, СПб., 2004).
- [17] Н. Бломберг, *Квантовая электроника*, **1** (4), 786 (1974).
- [18] С.И. Анисимов, Я.А. Имас, Г.С. Романов, Ю.В. Ходыко, *Действие излучения большой мощности на металлы* (Наука, М., 1970).
- [19] И.А. Каплунов, А.И. Колесников, А.И. Иванова, О.И. Подкопаев, С.А. Третьяков, Р.М. Гречишкин, *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*, № 5, 81 (2015). DOI: 10.7868/S0207352815060128 [Пер. версия: 10.1134/S102745101503026X].
- [20] И.А. Каплунов, А.В. Шелопаев, А.И. Колесников, *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*, № 12, 22 (2010). [Пер. версия: 10.1134/S1027451010060194].