

Формирование наночастиц на поверхности кремния под действием фемтосекундных лазерных импульсов

© С.В. Заботнов[¶], А.А. Ежов, Л.А. Головань, М.А. Ластовкина,
В.И. Панов, В.Ю. Тимошенко, П.К. Кашкаров

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова (физический факультет),
119992 Москва, Россия

(Получена 5 декабря 2006 г. Принята к печати 18 декабря 2006 г.)

При облучении поверхности монокристаллического кремния фемтосекундными лазерными импульсами на ней были сформированы наночастицы. Их высота по данным атомно-силовой микроскопии составляет от 2 до 30 нм, поперечный размер — от 70 до 200 нм.

PACS: 61.46.Df, 61.80.Ba, 68.37.Ps, 81.07.Bc, 81.16.Mk

1. Введение

В настоящее время кристаллический кремний (*c*-Si) является основным материалом современной полупроводниковой микроэлектроники и, по всей видимости, останется таковым в течение следующих десятилетий. Однако стремительно происходящая миниатюризация компонент современных интегральных схем и оптических систем требует нахождения новых путей наноструктурирования данного материала. Помимо традиционно используемых литографических технологий существуют и другие пути высокоточной обработки *c*-Si. Одним из таких методов является обработка поверхности мощными сверхкороткими лазерными импульсами длительностью менее 100 фс [1–4]. В этом случае за счет разделения во времени процессов поглощения излучения в веществе и термической диффузии происходит значительное уменьшение области термического разрушения, что в результате обеспечивает высокое качество структур, формирующихся при фемтосекундном лазерном воздействии. Яркими примерами применения фемтосекундных лазерных импульсов для обработки пластин *c*-Si с микрометровой точностью служат прецизионные лазерные сверление [1] и резка [2]. Следует отметить, что при плотности энергии лазерных импульсов, близкой к пороговой, точность может быть увеличена до субмикрометровых масштабов [1,3]. Также хорошо известен механизм образования поверхностных решеток за счет интерференции падающей и рассеянной поверхностной электромагнитных волн [4]. В этом случае период образующихся структур близок к длине волны лазерного излучения.

Не меньший интерес представляет лазерно-индуцированное формирование кремниевых структур нанометрового масштаба. Электронные и оптические свойства нанокристаллов кремния существенно отличаются от свойств *c*-Si (см., например, обзор [5]). В работе [6] методом комбинационного рассеяния была зарегистрирована поликристаллическая фаза в кратере, образовавшемся на поверхности *c*-Si в процессе фемтосекундной лазерной

обработки. При этом в кратере также присутствовали нанокристаллы, размеры которых по оценкам авторов составили от 5 до 10 нм. Похожий результат был получен в работе [7], где на поверхности *c*-Si после ее облучения фемтосекундными лазерными импульсами в атмосфере SF₆ были обнаружены нанокристаллы, диаметр которых, по данным растровой электронной микроскопии, варьировался от 10 до 50 нм. Недавно в нашей работе [8] с использованием методов фотолюминесценции и комбинационного рассеяния было зарегистрировано образование нанокристаллов размерами несколько нанометров после фемтосекундного облучения поверхностей *c*-Si. Однако прямого наблюдения и детального исследования свойств наноструктур, полученных фемтосекундным лазерным облучением, не проводилось.

В настоящей работе методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) исследованы поверхности пластин *c*-Si после их облучения фемтосекундными импульсами лазера на кристалле хром-форстерита, в результате чего получены данные о размерах и форме образующихся наноструктур.

2. Методика эксперимента

В качестве кремниевых мишеней использовались полированные пластины *c*-Si *p*-типа проводимости с удельным сопротивлением 10–20 Ом·см и ориентацией поверхности (100). Перед облучением пластины подвергались кратковременному (1–2 с) травлению в водном растворе HF (48%) для удаления естественного окисла с поверхности. Источником фемтосекундных импульсов являлась фемтосекундная лазерная система на основе задающего генератора на кристалле хром-форстерита с регенеративным усилителем [9]. Лазерное излучение имело длину волны $\lambda = 1250$ нм и было линейно поляризовано. Импульсы длительностью 80 фс с энергией ~ 250 мкДж следовали с частотой 10 Гц. Излучение фокусировалось линзой с фокусным расстоянием 5 см при нормальном падении на поверхность образца. Формирование наноструктур происходило при облучении лазерными импульсами с плотностью энер-

[¶] E-mail: zabortnov@ofme.phys.msu.ru

гии 1 Дж/см^2 , превышающей пороговое значение для абляции $\sim 0.5 \text{ Дж/см}^2$. Эксперименты проводились на воздухе при комнатной температуре и временах экспозиции от 1 до 100 импульсов. Структурные свойства облученных поверхностей изучались методом АСМ на сканирующем зондовом микроскопе NT-MDT Solver PRO.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Анализ методом АСМ поверхности *c*-Si, облученной фемтосекундными лазерными импульсами, выявил на ней присутствие частиц размером существенно меньше 1 мкм . На рис. 1, *a* приведено типичное изображение образца в зондовом микроскопе после облучения одним импульсом. Видно, что на облученной поверхности присутствует множество неоднородностей с латеральным (горизонтальным) размером от 70 до 200 нм . Профилограмма (изображение рельефа профиля поверхности)

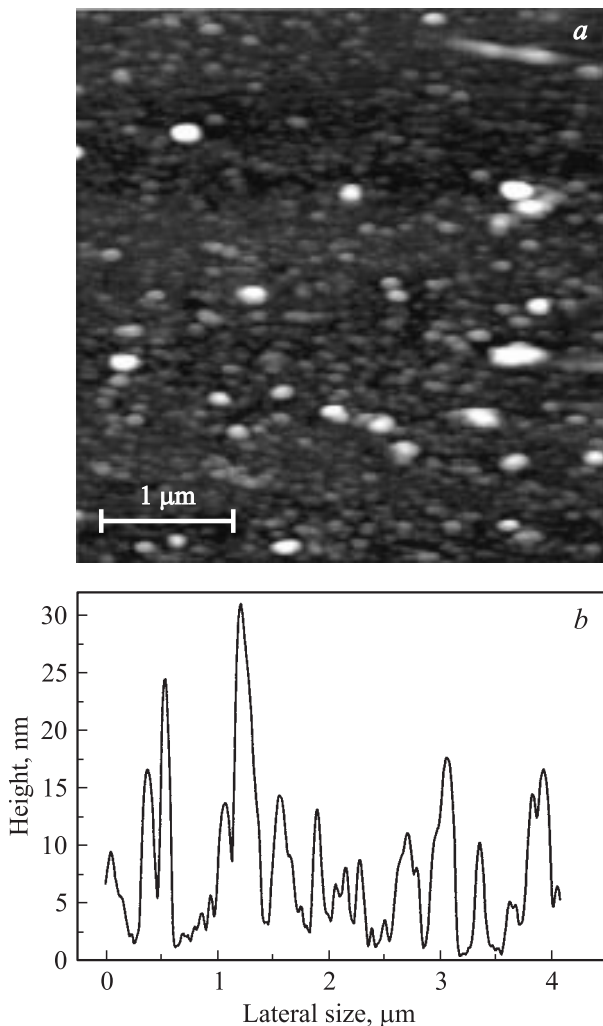


Рис. 1. АСМ-изображение поверхности (*a*) и профилограмма (*b*) кремниевой мишени, облученной 1 фемтосекундным лазерным импульсом.

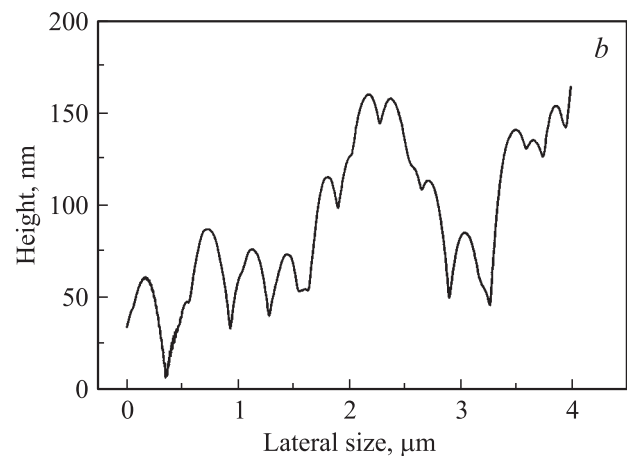
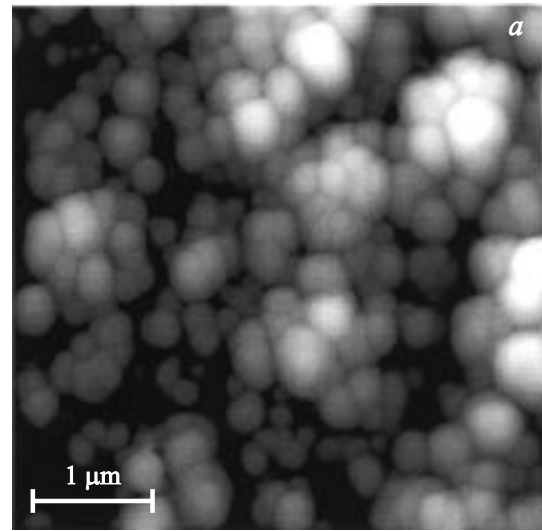


Рис. 2. АСМ-изображение поверхности (*a*) и профилограмма (*b*) кремниевой мишени, облученной 100 импульсами.

для того же образца представлена на рис. 1, *b*. Как можно видеть, поверхность покрыта тонким слоем наночастиц высотой от 2 до 30 нм . В случае более длительного экспонирования кремниевых пластин при воздействии фемтосекундными лазерными импульсами число наночастиц на поверхности монотонно увеличивается. На рис. 2, *a* и *b* представлены АСМ-изображение и профилограмма для случая облучения 100 импульсами. Как можно видеть из рис. 2, при больших экспозициях структура облученной поверхности представляет собой агломераты наночастиц. Характерные размеры агломератов в латеральном сечении и по высоте составляют $\sim 100 \text{ нм}$. Агломерация наночастиц наблюдается при воздействии на мишень *c*-Si более чем 10 импульсами. Исследование поверхностей, облученных более чем 100 импульсами, не проводилось ввиду увеличения рельефных неоднородностей по высоте до величин ($\sim 500 \text{ нм}$), приводящих к резкому ухудшению качества АСМ-изображений.

Практически важным вопросом для применения обнаруженных в нашей работе наноструктур является нахож-

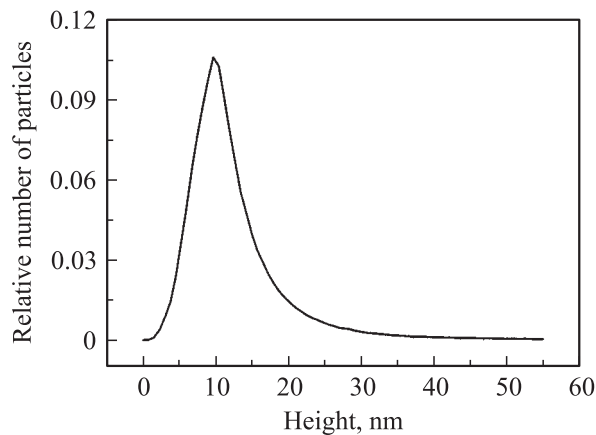


Рис. 3. Гистограмма распределения наночастиц по высотам на поверхности кремния, облученной 1 импульсом. По оси ординат отложено относительное число частиц данной высоты — значение, нормированное на площадь под гистограммой.

дение их распределения по высотам с целью получения информации о концентрации наночастиц с размером менее 5 нм на поверхности. Такие частицы с учетом их большого латерального размера и малой высоты можно приближенно рассматривать как квантовые ямы, где проявление квантово-размерных эффектов может приводить к существенному изменению оптических и электронных свойств кремния из-за уширения запрещенной зоны [5]. Поскольку при временах экспозиции, больших 10 импульсов, определение распределения по размерам затруднено вследствие агломерирования наночастиц в кластерные структуры (рис. 2, *a, b*), для решения данной задачи мы проанализировали экспериментальные результаты для образца, облученного 1 импульсом. Анализ был осуществлен для облученной фемтосекундными импульсами области размером 8×8 мкм с помощью программного обеспечения Nova 1.0.26 RC1 для используемого в наших исследованиях зондового микроскопа. На рис. 3 представлено распределение наночастиц по высотам, представляющее собой асимметричный пик с уширенным крылом в область больших размеров и максимумом при 10 нм. При этом доля наночастиц размером менее 5 нм составляет 3.5% от их общего количества. Несмотря на относительно малую концентрацию, существование таких наночастиц объясняет слабую фотолюминесценцию в видимом диапазоне, наблюдавшуюся в нашей предыдущей работе [8]. Одновременно с этим встает вопрос о нахождении путей более эффективного формирования наночастиц с размерами менее 5 нм при облучении кремниевых поверхностей фемтосекундными лазерными импульсами.

Для ответа на этот вопрос необходимо понимание механизма формирования зарегистрированных в данной работе наночастиц. Отметим, что рост толщины слоя наночастиц и их агломерирование при увеличении времени экспозиции позволяют высказать следующую гипотезу. В процессе взаимодействия мощных сверхко-

ротких импульсов с поверхностью пластины *c*-Si происходит разогрев приповерхностной области, который после окончания действия лазерного импульса приводит к выносу (абляции) вещества с образованием вблизи поверхности высокотемпературного облака атомов кремния. Испаренные атомы, находясь в атмосфере, быстро теряют кинетическую энергию в результате столкновений с атомами воздуха и объединяются в агрегации, формирующие наночастицы [10]. Поскольку данный процесс происходит при высоких температурах, наночастицы находятся в жидкой фазе и при осаждении на поверхность *c*-Si растекаются по ней в результате смачивания, впоследствии остывая и переходя в твердую фазу. Растекание наночастиц по поверхности объясняет их большой латеральный размер, ~ 100 нм, и меньшую на один–два порядка высоту. Следует также отметить, что сформированные под воздействием фемтосекундных лазерных импульсов наночастицы достаточно прочно сцеплены с поверхностью *c*-Si — чистка исследуемых образцов ультразвуком не меняет ее рельефа, что в рамках предложенной гипотезы можно объяснить прилипанием наночастиц к поверхности в процессе перехода из жидкой фазы в твердую.

4. Заключение

Таким образом, в нашей работе методом АСМ было обнаружено существование на облученной фемтосекундными импульсами высокой интенсивности поверхности *c*-Si наночастиц высотой 2–30 нм и латеральным размером 70–200 нм. Механизм формирования наночастиц может быть объяснен агрегацией атомов кремния в воздушной среде и их последующим осаждением на поверхность *c*-Si. Полученные результаты важны для развития технологий формирования полупроводниковых наночастиц.

Работа была выполнена на оборудовании Центра коллективного пользования физического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова и поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (проекты №№ 05-02-17035-а, 06-02-17179-а, 06-02-16960-а и 06-02-08306-офи) и программами Федерального агентства по науке и инновациям РФ.

Список литературы

- [1] F. Korte, J. Serbin, J. Koch, A. Egbert, C. Fallinich, A. Ostendorf, B.N. Chichkov. *Appl. Phys. A*, **77**, 229 (2003).
- [2] M. Meunier, B. Fissette, A. Houle, A.V. Kabashin, S.V. Broude, P. Miller. *Proc. SPIE*, **4978**, 169 (2003).
- [3] P.P. Pronko, S.K. Dutta, J. Squier, J.V. Rudd, D. Du, G. Mourou. *Opt. Commun.*, **114**, 106 (1995).
- [4] J. Bonse, S. Baudach, J. Krüger, W. Kautek, M. Lenzner. *Appl. Phys. A*, **74**, 19 (2002).
- [5] *Silicon Photonics*, ed. by D.J. Lockwood, L. Pavesi (Berlin, Springer Berlin/Heidelberg, 2004).

- [6] J. Bonse, K.-W. Brzezinka, A.J. Meixner. Appl. Surf. Sci., **221**, 215 (2004).
- [7] C.H. Crouch, J.E. Carey, M. Shen, E. Mazur, F.Y. Genin. Appl. Phys. A, **79**, 1635 (2004).
- [8] С.В. Заботнов, Л.А. Головань, И.А. Остапенко, Ю.В. Рябчиков, А.В. Червяков, В.Ю. Тимошенко, П.К. Кашкаров, В.В. Яковлев. Письма ЖЭТФ, **83** (2), 76 (2006).
- [9] С.В. Заботнов, И.А. Остапенко, Л.А. Головань, В.Ю. Тимошенко, П.К. Кашкаров, Г.Д. Шандыбина. Квант. электрон., **35**, 943 (2005).
- [10] Ю.И. Петров. *Физика малых частиц* (М., Наука, 1982).

Редактор Л.В. Шаронова

Nanoparticle formation on silicon surface under femtosecond laser pulses action

*S.V. Zobotnov, A.A. Ezhov, L.A. Golovan,
M.A. Lastovkina, V.I. Panov, V.Yu. Timoshenko,
P.K. Kashkarov*

M.V. Lomonosov Moscow State University
(Physics Department),
119992 Moscow, Russia

Abstract Under femtosecond laser pulses irradiation of the monocrystalline silicon surface nanoparticles were formed. Nanoparticle height is 2–30 nm, lateral size is 70–200 nm according to the atomic-force microscopy data.