

Фемтосекундное наноструктурирование кремниевых поверхностей

С. В. Заботнов¹⁾, Л. А. Головань, И. А. Остапенко, Ю. В. Рябчиков, А. В. Червяков, В. Ю. Тимошенко,
П. К. Кашкаров, В. В. Яковлев⁺

МГУ им. М. В. Ломоносова, физический факультет, 119992 Москва, Россия

⁺ University of Wisconsin-Milwaukee, Physics Department, 53211 Milwaukee, WI, USA

Поступила в редакцию 15 декабря 2005 г.

При облучении поверхностей монокристаллического кремния фемтосекундными лазерными импульсами были сформированы наноструктуры, зарегистрированные методами растровой электронной микроскопии, спектроскопии комбинационного рассеяния и фотолюминесценции.

PACS: 78.67.–n, 81.07.Bc

Фемтосекундное лазерное облучение (ЛО) представляет собой многообещающий способ обработки поверхности твердого тела, что обусловлено особенностями диссипации энергии, протекающей преимущественно после окончания действия лазерного импульса. В частности, в этом режиме реализуется случай чистой абляции, при которой минимальны как термическое повреждение поверхности, так и количество брызг и осколков из расплава [1]. Прецизионное лазерное сверление [2] и получение щелевых микроструктур [3] являются яркими примерами использования ЛО мощными ультракороткими импульсами. Также широко используется метод формирования поверхностных периодических микроструктур [4–7] при интерференции падающей и поверхностной электромагнитных волн. При этом особый интерес представляет возможность образования структур с размерами, существенно меньше длины световой волны [8–11]. Механизм образования таких структур в настоящее время не имеет общепризнанного теоретического описания. По всей видимости, возникновение подобных структур вызвано явлением самоорганизации в результате неравновесных процессов на облучаемой поверхности. Исследование таких процессов важно как с фундаментальной точки зрения взаимодействия сверхинтенсивного лазерного излучения с веществом, так и в плане возможных применений. В последнем случае наиболее интересным объектом представляется кремний из-за возможности создания на его основе новых оптических и электронных устройств с субмикронным масштабом структурных элементов. В частности, использование наноматериалов на основе кремния открывает новые возможности в таком на-

правлении, как создание кремниевых лазеров, интегрируемых с планарной полупроводниковой технологией [12].

В нашей работе обнаружено, что фемтосекундное ЛО поверхностей монокристаллического кремния может приводить не только к формированию периодических микроструктур, но и кремниевых нанокристаллов с размерами порядка нескольких нанометров, что подтверждается данными спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) света и фотолюминесценции (ФЛ).

В экспериментах использовались стандартные оптически полированные пластины монокристаллического кремния с удельным сопротивлением 10–20 Ом·см и ориентацией поверхности (100) и (110). Перед ЛО пластины подвергались кратковременному (1–2 с) травлению в водном растворе HF (48%) для удаления естественного оксида. Для ЛО использовалась фемтосекундная лазерная система на основе задающего генератора на кристалле хром-форстерита с регенеративным усилителем [7]. Лазерное излучение имело длину волны $\lambda_0 = 1250$ нм и было линейно поляризовано. Импульсы длительностью 80 фс с энергией около 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 ЛО импульсами с плотностью энергии около 2 Дж/см². Облучение проводилось на воздухе, при комнатной температуре. Время экспозиции составляло от одной до двух минут, что соответствовало 600–1200 импульсам. При таких экспозициях рельеф образующихся структур был наиболее выражен. При более длительном экспонировании происходило разрушение и исчезновение лазерно-индуцированных поверхностных структур.

¹⁾ e-mail: zabortnov@vega.phys.msu.ru

Исследование поверхности образцов, подвергнутых фемтосекундному ЛО, осуществлялось с применением стандартных методов растровой электронной микроскопии (РЭМ). Помимо этого, измерялись спектры КР при возбуждении излучением гелий-неонового лазера ($\lambda = 632.8$ нм). Также исследовались спектры и кинетики ФЛ, возбуждаемой излучением аргонового ($\lambda = 488$ нм) и импульсного азотного ($\lambda = 337$ нм, длительность импульса 10 нс) лазеров, соответственно.

На рис.1 представлено РЭМ-изображение поверхности образца после ЛО 1200 импульсами. Похо-

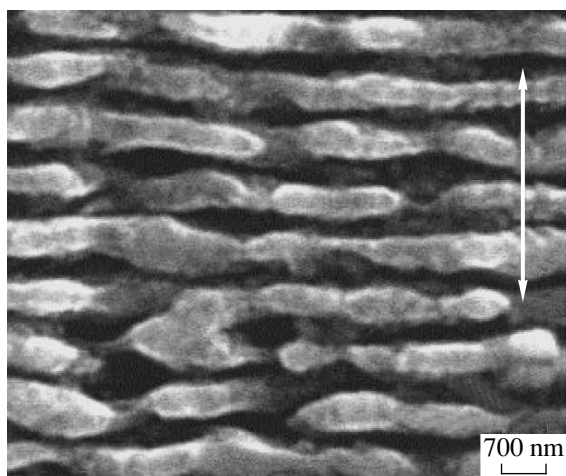


Рис.1. РЭМ изображение поверхности образца после фемтосекундного ЛО с плотностью энергии 2 Дж/см². Направление поляризации лазерного излучения отмечено стрелкой

жие картины наблюдались для образцов с различной исходной ориентацией поверхности. Как видно из рис.1, ЛО приводило к формированию квазипорядоченных структур с периодом около 900 нм, образующих поверхностную решетку (ripples) с ориентацией полос перпендикулярно направлению поляризации лазерного излучения. Формирование таких наноструктур в проводившихся экспериментах можно понять, рассматривая интерференцию светового поля падающей лазерной волны и поверхностной электромагнитной волны [7, 13]. Заметим, что период решетки меньше длины волны структурирующего излучения. Это можно объяснить тем, что абляция при воздействии фемтосекундных лазерных импульсов на поверхность кремния происходит при интенсивном его окислении на воздухе. Действительно, согласно [13], в случае нормального падения излучения на поверхность образца в условиях слабого поглоще-

ния период Λ поверхностной решетки дается следующим выражением:

$$\Lambda = \lambda_0(\epsilon - 1)/\epsilon, \quad (1)$$

где λ_0 – длина волны лазерного излучения при ЛО, ϵ – диэлектрическая проницаемость вещества в процессе абляции. Из соотношения (1) при $\Lambda \approx 900$ нм получаем $\epsilon \approx 3.6$, что близко к табличному значению диэлектрической проницаемости для субоксида кремния SiO_x ($x \approx 1$) [14]. Возникновение оксида кремния возможно в неравновесной приповерхностной плазме, возбуждаемой мощными фемтосекундными импульсами. Действительно, в процессе ЛО нами наблюдалось интенсивное свечение в области взаимодействия лазерного излучения с поверхностью образца, которое свидетельствует о высокой температуре образующейся плазмы в процессе абляции. Поэтому можно предположить, что образование периодических наноструктур происходит при интерференции электромагнитных волн лазерного излучения и неравновесной плазмы, что приводит к частичному окислению приповерхностного слоя кремния.

Наши эксперименты показали, что помимо периодических структур размером несколько сот нанометров в процессе фемтосекундного ЛО возможно образование структур гораздо меньшего размера, в частности, нанокристаллов кремния в его оксиде. На рис.2 представлены характерные спектры стоксовой ком-

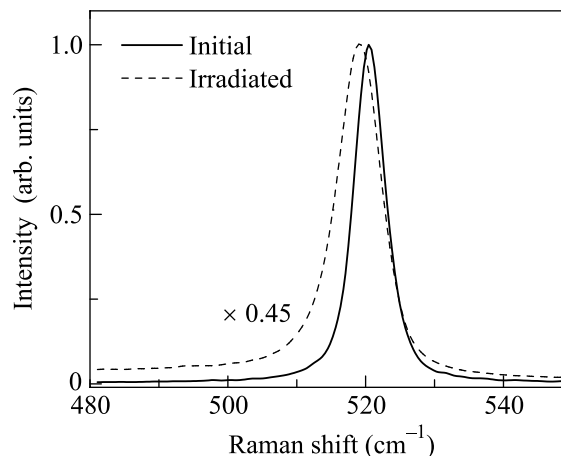


Рис.2. Спектры КР образца до и после фемтосекундного ЛО

поненты КР от поверхностей исходного и облученного фемтосекундными лазерными импульсами образца. Спектр КР для исходного образца характеризуется линией на частоте 520.5 см⁻¹. После фемтосекундного ЛО наблюдаются сдвиг и уширение этой линии в низкочастотную область: максимум смещается до

519.0 см⁻¹, а ширина линии на половине высоты увеличивается с 4.5 см⁻¹ до 7.5 см⁻¹, при этом интенсивность сигнала КР возрастает более чем в 2 раза. Такое изменение положения и ширины линии КР свидетельствует о появлении кремниевых нанокристаллов с размерами 3–5 нм и формой, близкой к сферической [15, 16].

Появление в результате фемтосекундного ЛО нанокристаллов с размерами порядка нескольких нанометров подтверждается данными ФЛ. На рис.3 представлен спектр ФЛ подвергнутого ЛО образца,

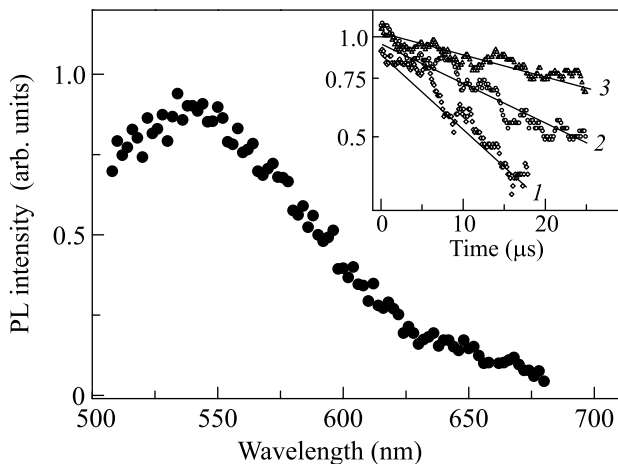


Рис.3. Спектр ФЛ поверхности образца после фемтосекундного ЛО. На вставке приведены кинетики ФЛ, регистрируемые на различных длинах волн: (1) – 600 нм, (2) – 650 нм, (3) – 700 нм

который представляет собой широкую полосу с максимумом в районе 540 нм, что свидетельствует о наличии нанокристаллической фазы с большой дисперсией по размерам частиц [17]. Отметим, что интенсивность ФЛ была низкой, однако во много раз превышала уровень шумового сигнала, регистрируемого от необлученной области. На вставке к рис.3 показаны кинетики ФЛ от образца после ЛО, из которых следует, что характерные времена жизни ФЛ составляют десятки микросекунд. При этом наблюдается увеличение времени жизни с ростом длины волны (уменьшением энергии фотонов) ФЛ, что характерно для экситонов в кремниевых нанокристаллах [17]. Для исследуемых образцов нанокристаллы, очевидно, покрыты слоем оксида, который может содержать также центры безызлучательной рекомбинации, что может объяснять достаточно слабую интенсивность регистрируемой ФЛ.

Необходимо отметить, что механизмы образования нанокристаллов на поверхности кремния при фемтосекундном ЛО могут быть связаны с различ-

ными неравновесными процессами как в ходе взаимодействия лазерного излучения с веществом, так и при последующих фазовых переходах (плавлении, испарении, затвердевании), а также абляции. В качестве одного из наиболее вероятных механизмов можно предположить кристаллизацию избыточного количества кремния, имплантированного при абляции кремния при ЛО в формируемые структуры субоксида кремния. Альтернативным является механизм непосредственной абляции кремниевых нанокристаллов при ЛО с их последующим окислением и осаждением на поверхность образца. Для выяснения природы образования таких наноструктур необходимы дополнительные исследования, в частности, методами атомно-силовой микроскопии высокого разрешения.

Таким образом, в нашей работе показано, что фемтосекундное ЛО кремниевых поверхностей может приводить к их наноструктурированию. При этом наноструктуры могут быть двух типов. В одном случае это упорядоченные решетки с периодом, несколько меньшим длины волны структурирующего лазерного излучения. Формирование таких структур может быть объяснено интерференцией между волнами структурирующего фемтосекундного излучения и возбуждаемой им приповерхностной неравновесной плазмы. При этом процесс абляции атомов кремния сопровождается интенсивным их окислением на воздухе и формированием на поверхности нанокристаллов кремния с размерами 3–5 нм, механизм формирования которых требует проведения дополнительных исследований.

Работа была поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (проекты # 04-02-08083, # 05-02-17035) и программами Федерального агентства по науке и инновациям РФ. Измерения были выполнены на оборудовании Центра коллективного пользования физического факультета МГУ им. М. В. Ломоносова. Авторы благодарны В. И. Емельянову и Г. Д. Шандыбиной за плодотворные обсуждения и В. С. Власенко за получение изображений в растровом электронном микроскопе.

1. S. Nolte, C. Momma, H. Jacobs et al., J. Opt. Soc. Am. B **14**, 2716 (1997).
2. S. Nolte, C. Momma, G. Kamlage et al., Appl. Phys. A **68**, 563 (1999).
3. T. H. R. Crawford, A. Borowiec, and H. K. Haugen, Appl. Phys. A **80**, 1717 (2005).
4. М. Б. Агранат, С. И. Ашитков, В. Е. Фортов и др., ЖЭТФ **115**, 675 (1999).
5. J. Bonse, S. Baudach, J. Krüger et al., Appl. Phys. A **74**, 19 (2002).

6. M. Y. Shen, C. H. Crouch, J. E. Carey, and E. Mazur, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 5694 (2004).
7. С. В. Заботнов, И. А. Остапенко, Л. А. Головань и др., *Квантовая электроника* **35**, 943 (2005).
8. N. Yasumaru, K. Miyazaki, and J. Kiuchi, *Appl. Phys. A* **81**, 933 (2005).
9. J. Reif, F. Costache, M. Henyk, and S. V. Pandelov, *Appl. Surf. Sc.* **197-198**, 891 (2002).
10. F. Costache and S. Kouteva-Arguirova, J. Reif, *Appl. Phys. A* **79**, 1429 (2004).
11. J. Bonse, K.-W. Brzezinka, and A. J. Meixner, *Appl. Surf. Sc.* **221**, 215 (2004).
12. М. В. Степихова, Д. М. Жигунов, В. Г. Шенгуров и др., *Письма в ЖЭТФ* **81**, 614 (2005).
13. С. А. Ахманов, В. И. Емельянов, Н. И. Коротеев, В. Н. Семиногов, *УФН* **147**, 675 (1985).
14. Справочник: *Таблицы физических величин*, под ред. И.К. Кикоина, М.: Атомиздат, 1976.
15. H. Richter, Z. P. Wang, and L. Ley, *Solid State Comm.* **39**, 625 (1981).
16. I. H. Campbell and P. M. Fauchet, *Solid State Comm.* **58**, 739 (1986).
17. D. Kovalev, H. Heckler, G. Polisski, and F. Koch, *Phys. Stat. Sol. (b)* **215**, 871 (1999).