

УПОРЯДОЧЕННОЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАНИЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВ ФЕМТОСЕКУНДНЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ

Известный эффект наноструктурирования поверхностей металлов и полупроводников под действием серии ультракоротких импульсов лазерного излучения на самом деле является упорядоченным разрушением с образованием поверхностных структур. Если с помощью универсальной поляритонной модели разобраться в особенностях роста наностолбов, то можно использовать этот эффект для разработки и создания элементов оптоэлектроники

При взаимодействии импульсного поляризованного фемтосекундного лазерного излучения с поверхностью элементарных или бинарных полупроводников наблюдается появление упорядоченных разрушений. В большом числе публикаций по результатам экспериментов [1–8] отсутствуют работы, в которых бы приводилось адекватное описание возникновения упорядоченных микро- и наноструктур при разрушении полупроводников с физической точки зрения. Выявим и проанализируем основные экспериментальные особенности, наблюдаемые в процессе разрушения.

Замечено, что под действием серии импульсов мощного лазерного излучения на оптически полированной поверхности полупроводника образуются периодические микроstructures. Однако качество структур значительно ухудшается при увеличении шероховатости поверхности [1]. При нормальном падении линейно поляризованного излучения в зависимости от длины волны излучения λ наблюдается формирование разных групп упорядоченных микроstructures. Если излучение попадает в область прозрачности полупроводника, то на поверхности возникают два типа периодических микро- и наноструктур [2, 3, 5], назовем их I и II группы. При этом их период d и ориентация вектора образующей решетки \vec{g} относительно \vec{E} , вектора электрического поля падающей лазерной волны, определяются выражениями:

$$\begin{aligned} \text{Для группы I: } d &= \lambda/\xi; \quad d = \lambda/2\xi; \quad \vec{g} \parallel \vec{E}; \\ \text{и для группы II: } d &= \lambda/n\xi; \quad d = \lambda/2n\xi; \quad \vec{g} \perp \vec{E}. \end{aligned} \quad (1)$$

А если излучение попадает в область фундаментального поглощения полупроводника, то возникают только структуры группы II [1–4]. Здесь ξ – приблизительно постоянная величина, $\xi \geq 1$, n – показатель преломления полупроводника. Микроstructures, принадлежащие двум группам периодов, при большом количестве импульсов излучения могут локализоваться в одной пространственной области облученной поверхности.

Сканирование с оптимальной скоростью поверхности пучком лазерного излучения в направлении, параллельном вектору электрического поля, приводит к когерентной трансляции линейных периодических микроstructures [2]. При облу-

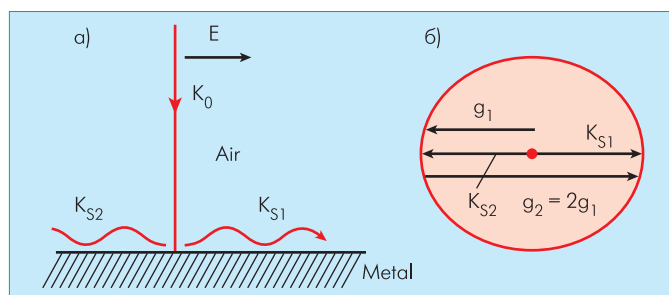


Рис.1 Схема возбуждения поверхностных плазмонов: а) направления волновых векторов падающего излучения K_0 и поверхностных волн K_{S1} и K_{S2} ; б) сохранение квазиимпульса и образование решетки за счет интерференции: лазерного излучения с поверхностными плазмонами (g_1), взаимной интерференции поверхностных плазмонов, распространяющихся в противоположных направлениях ($g_2, |g_2| = 2g_1$) [11]

чении поверхности полупроводника замена линейно поляризованного пучка излучением, поляризованным по кругу, приводит к видоизменению структур: вместо линейных групп образуются упорядоченные микроструктуры "точечного" типа с тем же характерным пространственным масштабом, но чуть увеличенным.

Описанные микро- и наноструктуры [1–5] возникают на поверхности при воздействии на нее импульсного лазерного излучения. Однако факты, приведенные в работе [6], свидетельствуют о формировании при взаимодействии импульсного излучения с кремнием периодических структур показателя преломления. Образование периодического изменения показателя преломления наблюдалось и в объеме полупроводника, в широкозонных диэлектриках [9]. Это связано с тем, что "жесткость" атомного остова при сильном возбуждении электронной подсистемы существенно уменьшается. При этом атомы могут частично отклониться от положения равновесия, а при остывании материала их смещение фиксируется. Заметим, что при столь коротких временах $\tau_{\text{и}}$ воздействия импульса, менее 100 фс, решетка, оставаясь холодной, не принимает участия в поглощении лазерного излучения; и оно связано с поглощением на свободных электронах [10].

Из известных экспериментальных работ по регистрации высоких концентраций электронов в зоне проводимости и теоретических расчетов следует, что во время действия импульса излучения концентрация горячих неравновесных электронов в зоне проводимости может достигать значений порядка $n_e \sim 10^{21} \text{ см}^{-3}$ и выше. Этот эффект возникает за счет многофотонного поглощения или/и лавинной ионизации. В таких условиях полупроводник практически металлизирован. Такой процесс называют нетермическим фазовым переходом, инициированным световым излучением.

Если под действием лазерного излучения на поверхности или в объеме полупроводника формируется металлизированный слой, то при выполнении определенного условия на границе металлизированный слой–среда возможно создание условий для возбуждения и существования поверхностных плазмон-поляритонов (рис.1) (на неравновесных электронах). Это условие определяется неравенством:

$$\omega_0 < \frac{\omega_p}{\sqrt{(1+n^2)}}, \quad (2)$$

где ω_0 – центральная частота импульса лазерного излучения, ω_p – плазменная частота неравновесных электронов в зоне проводимости, n – показатель преломления среды полупроводника, граничащего с плазменным слоем [11].

Падающая волна интерферирует с поверхностными плазмон-поляритонами (ППП) и вызывает пространственную модуляцию электронной температуры и плотности электронов $n_e(x, t)$. По прекращении импульса амплитуда модуляции

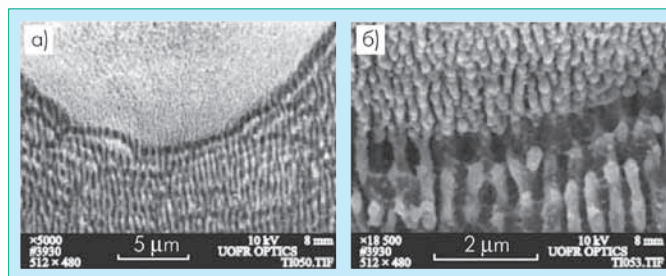


Рис.2 Рельеф поверхности титана, облученного серией импульсов линейно поляризованного излучения (плотность мощности $q = 1,1 \cdot 10^{12} \text{ Вт/см}^2$, число импульсов – 100): а) период структур $d \approx 600 \text{ нм}$; б) область перехода от структур с периодом 600 нм к структурам с $d \approx 300 \text{ нм}$ (снизу вверх) [11]

убывает. При частичном сохранении пространственной модуляции на временах электрон-фононной релаксации (t_{e-ph}) энергия электронной подсистемы передается фононной, что и вызывает разрушение материала в виде образования микрорельефа поверхности, либо в виде модуляции показателя преломления полупроводника.

При высокой эффективности преобразования падающей волны в ППП и нормальном падении излучения основной вклад в результирующую поглощательную способность и пространственную модуляцию электронной плотности и температуры (в силу практически безынерционного поведения электронной подсистемы на рассматриваемых временных интервалах) дает взаимная интерференция ППП, распространяющихся в двух взаимно противоположных направлениях [9]. Это приводит к двукратному уменьшению периода наноструктур по отношению к основному (см. соотношения (1)). Такие структуры обнаружены (рис.2) также при облучении поверхности титана серией фемтосекундных импульсов линейно поляризованного лазерного излучения. В работе [11] дана физическая интерпретация появления таких структур и ее нелинейная математическая модель.

Согласно поляритонной модели, основной период образующихся микроструктур при нормальном падении линейно поляризованного лазерного излучения определяется соотношением: $d = 2\pi/Re k_s = \lambda/Re \eta$; $\vec{g} \parallel \vec{E}$, а их ориентация $\vec{g} \perp \vec{E}$.

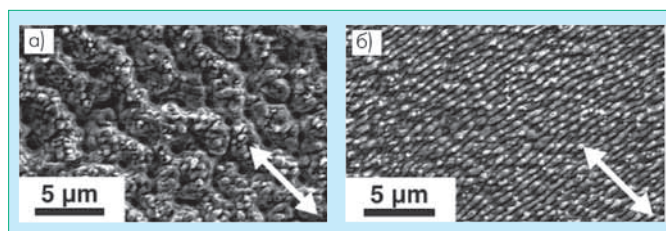


Рис.3 Упорядоченные структуры, возникшие на поверхности кремния при лазерном воздействии через слой воды (стрелка в нижнем углу показывает направление поляризации лазерного излучения); длительность импульса 100 фс, число импульсов – 200, длина волны излучения $\lambda=800 \text{ нм}$, плотность энергии излучения: а) 25 кДж/м^2 , б) 5 кДж/м^2 [12]

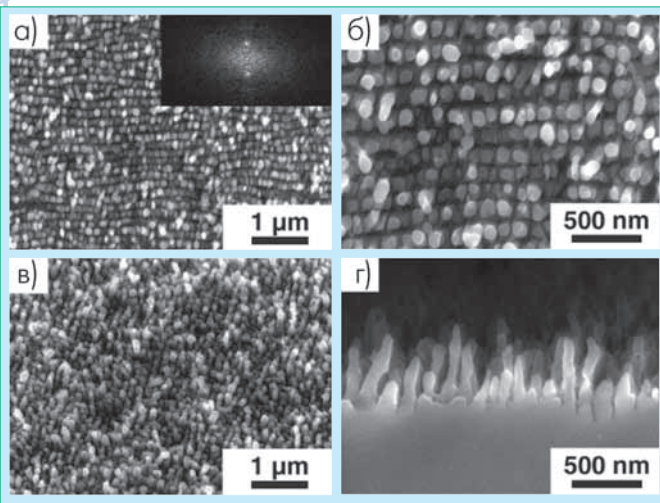


Рис. 4 Нанометровые столбы, сформированные в процессе повторного лазерного воздействия на структуры, изображенные на рис.3 ($\lambda = 800$ нм, число импульсов – 200, плотность энергии $0,5$ кДж/м²): а) и б) поворот поляризации на 90° , в) поворот поляризации на 45° , г) поперечный скол выступов. На врезке к кадру а) – Фурье-изображение структур [12]

Здесь $Re k_s$ – действительная часть волнового числа ППП, $\eta = k_s/k_0$ – комплексный показатель преломления границы раздела плазменный слой–диэлектрик для ППП. Тогда с учетом ε – комплексной диэлектрической проницаемости газа неравновесных электронов полупроводника, – выражение для действительной части показателя преломления границы раздела η в предельном случае $|\varepsilon| \gg 1$ принимает вид:

$$\begin{aligned} Re \eta &= Re \left(\varepsilon n^2 / (n^2 + \varepsilon) \right)^{1/2} = \\ &= n Re \left(1 / (1 + n^2 / \varepsilon) \right)^{1/2} \approx \\ &\approx n Re \left(1 - n^2 / 2\varepsilon \right) \geq n. \end{aligned} \quad (3)$$

Величину ε можно аппроксимировать формулой Друде, в которой в качестве частоты столкновений следует рассматривать частоту электрон-электронных столкновений в электронной плазме γ_{e-e} , а плазменная частота $\omega_p^2 = 4\pi n_e e^2 / m$ зависит от концентрации свободных электронов n_e . Здесь m , e – масса и заряд свободного электрона, соответственно.

В случае взаимодействия лазерного излучения с поверхностью кремния, контактирующей с водой, появляются условия возникновения трех типов микро- и наноструктур (рис.3). Режимы, способствующие их формированию, описаны в работе [12]. Обнаружено, что наноструктуры обладают характерными пространственными масштабами $d_1 \approx 600$ нм и $d_2 \approx 120$ нм, вектор решетки которых ориентирован $\vec{g} \parallel \vec{E}$. Это явно свидетельствует о возникновении интерференции между ППП и электромагнитной волной ТМ-типа. Отметим, что структура с периодом d_1 возникает при интерференции падающей волны с волной ППП, рожденных на границе раздела вода–неравновесная плазма свободных электронов кремния (период $d_1 = \lambda/n_0 Re \eta$). А структуры с периодом d_2 возникают при взаимной интерференции двух ППП, распространяющихся во взаимно противоположных направлениях вдоль границы раздела крем-

ний–плазменный слой (период $d_2 = \lambda/2n_0 Re \eta$), где n_0 – показатель преломления воды (для использованного излучения $\lambda/n_0 \approx 600$ нм), а величина $Re \eta \geq n$ (где n – показатель преломления кремния). Важно отметить экспериментально обнаруженный факт: период наноструктур с пространственным масштабом ~ 120 нм не зависел от того, какая жидкость контактировала с поверхностью кремния (вода, масло или спирт) [12]. То есть между геометрическим параметром наноструктур и показателем преломления жидкой среды, контактирующей с кремнием, функциональная связь отсутствует. Этот факт находится в полном согласии с поляритонной моделью, согласно которой плазменный слой при импульсном лазерном воздействии может находиться под поверхностью кремния, а не контактировать с жидкостью (водой или спиртом).

Третий тип наноструктур ($d \approx 90$ нм) возникал при облучении уже сформированных структур ($d \approx 120$ нм) излучением с измененной поляризацией, когда ориентация вектора электрического поля лазерного излучения была изменена на 90° по отношению к предыдущему воздействию (вызвавшему образование структур с $d \approx 120$ нм). При этом мощность лазерного излучения была снижена в два раза. Возникшие периодические структуры (рис.4, 5) представляли собой столбчатые образования высотой до 400 нм, имели характерную величину периода 90 нм и ориентацию $\vec{g} \perp \vec{E}$. Оси наностолбов ориентированы перпендикулярно исходной поверхности, имеющейся до облучения. Структуры на других гребнях несколько отличались по периодам и не были коррелированы по фазе (см. рис.4а). Кроме того, Фурье-преобразование этих структур свидетельствует об их хорошей периодичности в направлении вектора решетки исходных наноструктур \vec{g} (см. рис.3–4).

Возникновение периодических наноструктур вдоль гребней ($d = 90$ нм) мы связываем с интерференцией падающего излучения с цилиндрическими поверхностными плазмон-поляритонами (ЦПП), возбуждаемыми вдоль гребня рельефа ($d \approx 120$ нм), а также с взаимной интерференцией ЦПП. В качестве полуцилиндра рассматривается контактирующий с подложкой гребень рельефа. Образующийся при этом затравочный регулярный рельеф $d \approx 90$ нм служит основой для дальнейшего роста наностолбов. Поскольку характерный радиус полуцилиндра $r \ll \lambda$, (\vec{l} – направление оси полуцилиндра), дисперсионное соотношение для ППП в цилиндрической геометрии сильно отличается от дисперсионного соотношения для плоской границы раздела сред [13]. Это приводит к формированию наноструктур меньшего периода по сравнению со случаем, когда структуры растут под облучением плоской границы раздела. Так как возбуждаемые падающим излучением отдельные ЦПП ($\vec{k}_{\text{ЦПП}} \parallel \vec{E} \perp \vec{l}$) на различных гребнях никак не сфазированы между собой, то образующиеся на них структуры дают размазанную нечеткую Фурье-картину в направлении вектора структур \vec{g} , сформированных за счет

интерференции ЦПП. Зато для ортогонального направления $\vec{g} \perp \vec{E}$ появляется "точечный" рефлекс (см. рис.4а).

Приведем качественное (теплофизическое) объяснение формированию столбчатых наноструктур, отличное от данного в [12], следуя подходу, развитому в [14, 15]. Рост наностолбов начинается с образования периодически расположенных локальных областей плавления цилиндрических выступов регулярно-наноструктурированной поверхности. Наноструктурированная поверхность обладает существенно более высокой поглощательной способностью, а выступы, за счет меньшего теплоотвода, плавятся в первую очередь. В каждом локальном максимуме тепловыделения происходит плавление гребня рельефа. В каждой из сформированных локальных областей расплава происходит его перераспределение и образование вогнутого мениска за счет разности в плотностях жидкой и твердой фазы кремния при температуре плавления. На стадии кристаллизации расплава меняется плотность материала, расплав смачивает свою твердую фазу, и это влияет на геометрические параметры растущих выступов [14]. То есть при формировании островершинного выступа отношение значений его высоты к диаметру по основанию определяется краевым углом смачивания расплавом своей твердой фазы δ в сложившихся условиях $\delta > 0$. При многократном облучении высота выступов может расти. В условиях реализации высоких

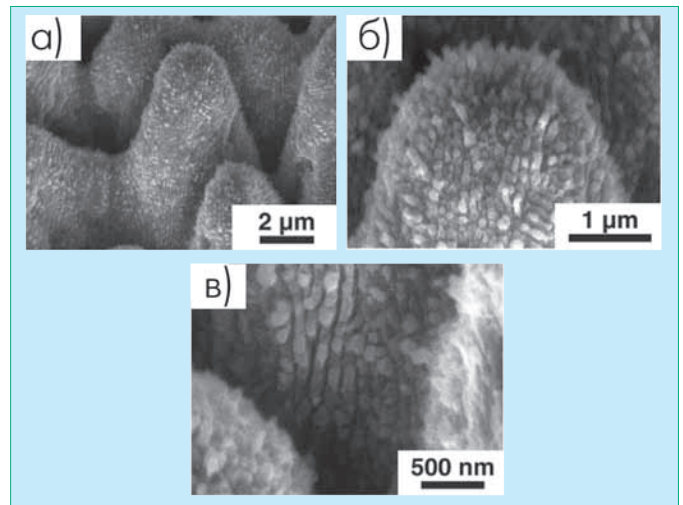


Рис.5 Поверхностные столбчатые наноструктуры мелкого масштаба, ориентированные ортогонально гребням нанорельефа крупного масштаба [12]

скоростей охлаждения локального расплава (наличие жидкого либо парообразного охладителя) возможен иной механизм образования цилиндрического выступа [16]. Когда расплав кристаллизуется на границе расплав–газ, создаются условия для дальнейшего выдавливания жидкофазного кремния через образующийся цилиндрический канал.

Хотя механизмы формирования цилиндрических выступов различаются между собой, направление роста столбов

всегда перпендикулярно поверхности, на которой они растут (см. рис.4г, 5). Это утверждение имеет экспериментальное подтверждение [12]. Таким образом, регулярные рельефные наноструктуры с периодом $d \sim 120$ нм служат хорошим исходным материалом для последующего формирования при участии ЦПП упорядоченного ансамбля столбчатых наноструктур с периодом $d \sim 90$ нм.

Отметим интересную особенность, которая обнаруживается в экспериментах по взаимодействию фемтосекундных импульсов эллиптически поляризованного лазерного излучения с поверхностью кристалла CaF_2 [17]. В этих условиях формируются наноструктуры с характерным пространственным масштабом $d \sim 100$ нм. В ряде случаев одновременно с образованием поверхностных наноструктур с масштабом $d \sim 200$ нм на гребнях этого нанорельефа обнаруживаются наноструктуры с более мелким масштабом — $d \sim 70-100$ нм. Но они ориентированы ортогонально, $\vec{g} \perp \vec{E}$ (штрихи перпендикулярны направлению гребня). Это возникает в случаях, когда эллиптически поляризованное излучение падает под углом 0° и 20° к поверхности [17]. Мы полагаем, что их формирование также обусловлено интерференцией медленных ЦПП, возбуждаемых падающим лазерным излучением, друг с другом (при взаимно противоположных направлениях распространения). Волна в противоположном направлении в экспериментах формировалась за счет отражения от границ цилиндров конечных размеров, имеющих длину порядка единиц микрон. Наличие таких структур ($d \sim 100$ нм, $\vec{g} \perp \vec{E}$) было предсказано для металлов [18] и обнаружено на вольфраме [19] и титане (столбчатые структуры). Такое совпадение еще раз свидетельствует, что поляритонная модель является универсальной при описании эффектов, возникающих под действием мощного фемтосекундного лазерного излучения в различных конденсированных средах (полупроводниках, металлах и диэлектриках).

Причины формирования в конденсированных средах упорядоченных наноструктур импульсами ультракороткой длительности справедливы для полупроводников [20, 21], диэлектриков [10], металлов [22], они одинаковы для различных мод ППП. Развитие теоретических представлений об их возникновении полезно для разработки и создания элементов оптоэлектроники, микросистемной техники, дифракционно-оптических элементов, для маркировки объема прозрачных сред [23], для разработки технологий нелинейной фемтосекундной фотолитографии [24, 25]. Управляемый рост таких структур позволит динамически изменять функциональные свойства границ раздела сред: увеличивать поглощательную и эмиссионную способность, изменять люминесцентные [26] и адгезионные свойства. Способность срачиваться с биологическими тканями, увеличение каталитической активности поверхностей — эти свойства открывают широкие перспективы использования теории ППП.

ЛИТЕРАТУРА

1. Tomita T., Kinoshita K., Matsuo S. et al. Effect of surface roughening on femtosecond laser-induced ripple structures. — Appl. Phys. Lett., 2007, v.90.
2. Harzic R., Schuck H., Anhut T. et al. Sub-100 nm nanostructuring of silicon by ultrashort laser pulses. — Optics Express, 2005, v.13.
3. Borowiec A., Haugen H. Subwavelength ripple formation on the surface of compound semiconductors irradiated with femtosecond laser pulses. — Appl. Phys. Lett., 2003, v.42.
4. Tan B., Venkatakrisnan K. A femtosecond laser-induced periodical surface structure on crystalline silicon. — J. Micromech. Microeng., 2006, v.16.
5. Wang X., Lim G. Subwavelength periodic ripples formation on GaN surface by femtosecond laser pulses. — Surface Review and Lett., 2005, v.12.
6. Quyang H., Deng Y., Knox W. et al. Photochemical etching of silicon by two photon absorption. — Phys. Status Sol. (b), 2007, v.204.
7. Hsu E., Crawford T., Manders C. et al. Cross-sectional study of periodic surface structures on gallium phosphide by ultrashort laser pulse irradiation. — Appl. Phys. Lett., 2008, v. 92.
8. Bonse J., Schturm H. et al. — Appl. Phys. A, 2000, v.71.
9. Rozmus W., Tikhonchuk V. A model of ultra fast laser pulse absorption in solid targets. — Phys. Plasmas, 1996, v.3.
10. Макин В., Воробьев А. — Вестник Академии Инженерных наук, №3, 2007.
11. Макин В., Макин Р., Воробьев А. и др. — Письма в ЖТФ, т.34, вып.9, 2008.
12. Shen M., Carey J., Crouch C. et al. High-density regular arrays of nanometer-scale rods formed on silicon surfaces via femtosecond laser irradiation in water. — Nanoletters, 2008, v.8, No7.
13. Novotny L. Effective wavelength scaling for optical antennas. — Phys. Rev. Lett., 2007, v.98.
14. Пестов Ю., Макин В. Изучение динамики лазерно-индуцированного формирования острейного выступа рельефа на поверхности кремния. — Сборник трудов VIII международной конференции "Прикладная Оптика- 2006".
15. Макин В., Пестов Ю. Лазерно-индуцированное формирование конусообразных выступов на поверхности сверхтуполавких металлов. — Оптический журнал, 2008 т.75, №6.
16. Nayak B., Gupta M., Kolasinski K. Spontaneous formation of nano-spiked microstructures in germanium by femtosecond laser radiation. — Nanotechnology, 2007, v.18.
17. Reif J., Varlamova O., Costache F. Femtosecond laser induced nanostructure formation: self-organization control parameters. — Appl. Phys. A, 2008, v. 92.
18. Vorobyev A., Guo C., Makin V. et al. Extraordinary enhanced absorptivity of gold surface ablated with femtosecond laser pulses. — Proceedings of SPIE, 2008, v.7009.
19. Fadeeva E., Koch J., Chichkov B.N. Maskless super-resolution femtosecond laser lithography. — Abstracts of International conference "Fundamentals of laser-assisted micro- and nanotechnologies" (FLAMN-07), St. Petersburg, June 25–28, 2007.
20. Марциновский Г., Шандыбина Г., Смирнов Д. и др. Ультракороткие возбуждения поверхностных поляритонов и волноводных мод в полупроводниках. — Оптика и Спектроскопия, 2008, т.105, №1.
21. Dufft D., Rosenfeld A., Das S.K. et al. Femtosecond laser-induced periodic surface structures revisited: a comparative study on ZnO. — J. Appl. Phys., 2009, v.105.
22. Агранат М., Анисимов С., Ашитков С. и др. — ЖЭТФ, 1999, т.115, в.2.
23. Воробьев А., Гуо Ч., Макин В. Способ формирования наноструктур. Патент РФ №2347739.
24. Макин В., Макин Р., Пестов Ю. и др. Нелинейная фемтосекундная фотолитография на поверхности плазмон-поляритонах с 50 нм разрешением. — Тезисы докладов Международной конференции "Лазеры. Измерения. Информация"-2008, Санкт-Петербург, 3–5 июня 2008.
25. Воробьев А., Макин В., Гуо Ч. Наноструктурирование поверхности металла и формирование резонансных микроструктур под действием фемтосекундных импульсов поляризованного излучения. Сборник трудов VIII международной конференции Прикладная Оптика- 2006.
26. Serpenguzel A., Kurt A., Inanci I., E J. et al. Luminescence of black silicon. — J. Nanophotonics, 2008 v.2.