

ЛАЗЕРНОЕ ИМПУЛЬСНОЕ МИКРОСТРУКТУРИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ КРЕМНИЯ*

© 2004 г. М. Н. Либенсон*, доктор физ.-мат. наук; Г. Д. Шандыбина**, канд. физ.-мат. наук

* ВНЦ "Государственный оптический институт им. С.И. Вавилова", Санкт-Петербург

** Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий, механики и оптики, Санкт-Петербург

E-mail: shandyb@lastech.ifmo.ru

Лазерное микроstructuring поверхности кремния, как правило, происходит в результате развития неустойчивостей и эффектов самоорганизации. В работе показано, что это многостадийный процесс, представляющий собой последовательные быстрые переходы системы из одних квазистационарных состояний в другие. Предлагается следующая классификация наблюдаемых изменений: "спонтанные" – скачкообразные переходы, случайно распределенные в пространстве и носящие характер пространственно-частотного шума, и "вынужденные" переходы, связанные с действием определенных сил и с определенными пространственно выделенными направлениями. Последние либо заложены в строении самой системы и проявляются в сильно неравновесном состоянии, либо обусловлены распределением электромагнитного поля, строением плазменного облака и др. Проведенный анализ показал, что за формирование поверхностных структур с наименьшим периодом ответственны именно "вынужденные" превращения. Предложенная классификация позволила объяснить с единой точки зрения разброс экспериментальных данных в миллисекундном диапазоне воздействий, выделить главные этапы при облучении наносекундными импульсами и выдвинуть гипотезу фемтосекундного механизма микроstructuring поверхности.

Коды OCIS: 1000.10000.

Поступила в редакцию 05.03.2004.

Как известно, лазерное воздействие позволяет сформировать на поверхности кремния квазипериодические микроstructures без привлечения литографических технологий [1–3]. Наилучшие результаты получены в фемтосекундном диапазоне длительностей лазерного импульса. Микроstructuring кремний приобретает здесь новые спектральные и электрические свойства, что расширяет область его применения. Гофрировка поверхности полупроводников обнаруживается также при переходе к наносекундному диапазону лазерных воздействий. В свое время это привело к предложениям о замене лазерного отжига на оптический. По мере увеличения длительности импульса вплоть до миллисекундных воздействий наблюдается значительный разброс экспериментальных данных об образовании периодических структур, связанный, в частности, с возрастанием роли термомеханических явлений. Однако именно для миллисекундных воздействий характерно наибольшее число опубликованных работ. Это связано не в последнюю очередь с относительной простотой технической реализации режимов образования структур и изучения их динамики во времени.

Хотя физические механизмы модификации поверхности в фемтосекундном, наносекундном и миллисекундном диапазонах разные, их объединяет то, что микроstructuring поверхности происходит в результате развития неустойчивостей и активизации процессов самоорганизации.

В настоящей работе на базе анализа ряда экспериментальных работ показано, что определяющим фактором в реализации того или иного механизма лазерного микроstructuring становится вы-

бранный диапазон длительностей облучающих импульсов. Детально рассмотрен механизм микроstructuring кремния в миллисекундном диапазоне. Предложен подход, позволяющий объяснить наблюдаемый в этом диапазоне разброс экспериментальных данных, выделить главные этапы при облучении наносекундными импульсами, а также выдвинуть новую гипотезу фемтосекундного механизма микроstructuring поверхности.

Образование поверхностных периодических структур

На образование периодических структур на поверхности кремния впервые обращают внимание при его обработке импульсами наносекундного диапазона. Гладкая поверхность превращается в гофрированную с периодом порядка длины волны падающего излучения [3] и ориентацией штрихов, определяемой направлением вектора поляризации излучения. Согласно поляритонной модели при достижении температуры плавления полупроводника он переходит в металлоподобное состояние и происходит частичное преобразование лазерного излучения в поверхностную электромагнитную волну (ПЭВ). В результате ее последующей интерференции с падающей волной интерференционное электромагнитное поле способствует неоднородному разогреву среды и возникновению положительных обратных связей между нагревом и эффективным преобразованием света в ПЭВ. Это явление представляет собой пример самоорганизации в системе, где изначально отсутствуют выделенные направления и структуры.

В фемтосекундном диапазоне длительностей импульсов одной из причин возникновения микроструктур на облучаемой поверхности может быть неравномерное поглощение излучения на шероховатостях [1]. Падающее излучение рассеивается боковыми гранями выступов и поглощается во впадинах. Последовательные импульсы удаляют материал между выступами, способствуя формированию конусообразных структур. Диссоциация молекул окружающего газа и последующая диффузия атомов в расплавленный кремний способствуют изменению химического состава поверхности. Этот механизм реактивной лазерной абляции, а также термокапиллярная природа периодизации конусообразных структур [2] представляют собой разновидность общего поляритонного механизма [4] и на сегодняшний день являются основной моделью образования квазипериодических микроструктур в фемтосекундном диапазоне. Однако в режимах жесткого испарения материала, когда жидкая фаза практически отсутствует, гидродинамические процессы образования рельефа не могут быть определяющими.

В миллисекундном диапазоне длительностей импульсов упорядоченные поверхностные структуры получены в работе [5]. В результате лазерного облучения на воздухе на полированной поверхности кремния ориентации $\langle 100 \rangle$ развивается двумерная пространственная структура окисленных выступов высотой около 600 Å с иглообразными образованиями до 2000 Å в перекрестьях с периодом порядка 3,5 мкм, ориентация которой определяется исходной кристаллографией поверхности. Облучение пластины кремния с ориентацией $\langle 111 \rangle$ позволяет наблюдать в зоне воздействия очаговую структуру с тем же периодом в виде одномерных решеток, развернутых друг к другу под углом 60°. Определяющая роль в создании и упорядочении лазеронаведенных дефектов (а именно это явление было важно для развиваемых в 80-е годы применений лазерной технологии в микроэлектронике) отводится термомеханическим эффектам: генерации и упаковке дислокаций.

Работа [5] оказалась весьма актуальной в связи с интересом, проявленным к технологии лазерного отжига. На нее обращено внимание в работах [6–9]. Были проведены направленные исследования по лазерному либо оптическому облучению кремния с последующей обработкой образцов в структурно-чувствительном травителе. Был предложен и теоретически рассмотрен деформационно-вакансионный механизм лазерной генерации дислокаций, согласно которому она происходит путем пороговой спонтанной конденсации неравновесных вакансий, накапливаемых лазерным излучением и превращающихся в дальнейшем в дислокации.

Оказалось, что в зависимости от условий проведения эксперимента (размера образца, дополнительного подогрева, начальной концентрации поверхностных дефектов, локальности воздействия либо сканирования луча и т. п.) наблюдается сильный разброс в полученных экспериментальных результатах. Мнения авторов сошлись только в важной роли изначально присутствующих на поверхности точечных дефектов. Однако получить квазипериодическую упаковку лазерных дефектов в этих экспериментах не удалось.

Эксперименты, позволившие проследить зарождение и динамику развития квазипериодических структур

В работах [5, 10] приведены результаты экспериментов, позволивших наблюдать зарождение наведенных шероховатостей поверхности, их перестройку и окончательную самоорганизацию в упорядоченные структуры с минимальным периодом.

Пластина кремния [5] облучалась миллисекундным импульсом сфокусированного излучения неодимового лазера в режимах заведомо ниже порога плавления. Одновременно зона облучения зондировалась серией низкоинтенсивных коротких импульсов рубинового лазера. Рассеянный сигнал собирался на входном окне фотокамеры. При тех же условиях в работе [10] методом двухлучевой динамической интерферометрии измерялась величина тепловой деформации локально нагретой области.

На рис. 1 представлена эволюция рефлексов рассеянного сигнала в течение действия лазерного импульса на пластину кремния с ориентацией $\langle 100 \rangle$. Как обычно, положение рефлексов позволяло судить о периодах формировавшихся структур.

Согласно предлагаемой в настоящее время нашей точке зрения, элементы которой излагались в [5, 10], локальный по поверхности и неоднородный по толщине нагрев пластины создает высокую концентрацию термонапряжений в приповерхностном слое и вызывает сдвиг частей монокристалла друг относительно друга. В первую очередь это происходит в областях скопления точечных дефектов и соответствует хаотичному возникновению наведенной шероховатости (рис. 1а). Кремний, исходно хрупкий материал, переходит в состояние пластичности при температурах значительно ниже температуры плавления. В гранецентрированной кубической решетке кремния предпочтительными для генерации и скольжения дислокаций являются направления с наиболее плотной упаковкой атомов, что соответствует структурированию шероховатостей вдоль двух ортогональных направлений с широким набором периодов, вплоть до минимального порядка 3,5 мкм (рис. 1б). С повышением температуры появляются

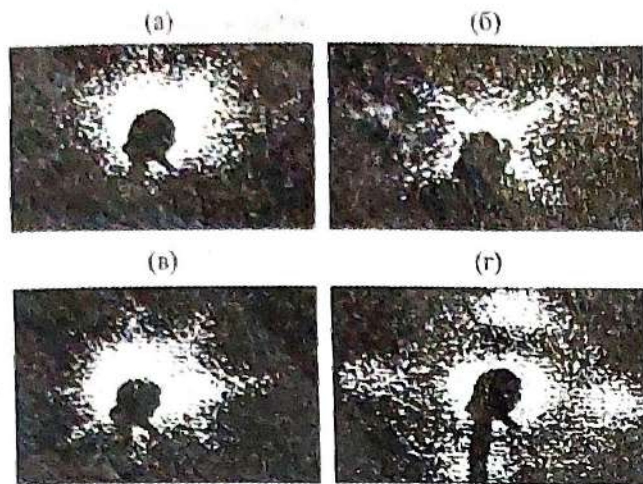


Рис. 1. Эволюция дифракционной картины рассеянного сигнала в течение действия лазерного импульса длительностью 4 мс. Время от начала генерации: а – 0,3 мс, б – 0,8 мс, в – 1,2 мс, г – 1,8 мс.

дополнительные выгодные с энергетических позиций направления – главные кристаллографические оси – еще два преимущественных направления в микроструктурировании (рис. 1в).

Локально разогретая область, окруженная холодным материалом, выгибается, вынуждая дислокации выстраиваться перпендикулярно направлению изгиба. При этом число дислокаций определяется радиусом кривизны изгиба, который в свою очередь зависит от плотности светового потока. Выход дислокаций на поверхность изменяет оптические, химические, электрические свойства материала, а также способствует снижению температуры плавления. Цепь положительных обратных связей приводит к образованию поверхностного рельефа из чередующихся твердофазных участков и участков застывшего расплава, окаймленного окислами. Наконец, формируется двумерная периодическая решетка (рис. 1г) с минимальным шагом 3,5 мкм.

Таким образом, в основе микроструктурирования поверхности лежит механизм генерации и упорядочения линейных дефектов в соответствии с энергетически выгодными направлениями для исходной кристаллографической ориентации и с величиной изгиба деформированной поверхности.

Эволюция скачкообразных изменений состояния неравновесной системы и элементы организующего начала

Смена положения дифракционных рефлексов в течение действия одного лазерного импульса оказалась аналогичной изменению картины рефлексов при дискретном облучении кремния падающим световым потоком с возрастающей плотностью. Это позволяет рассматривать изменения, происходящие на поверхности полупроводника, с синергетических

позиций (см., например, [11]), где существенная роль отводится квазистационарным состояниям системы и их числу. Так, при достижении порога пластичности на поверхности кремния возникают дополнительные квазистационарные состояния, связанные со сдвиговыми деформациями. При этом в ряде случаев правомерно предположить, что квазистационарные состояния равновероятны и переход из одного состояния в другое носит спонтанный характер. Эта неопределенность разрешается при анализе динамики системы во времени.

Известно, что нечувствительная в равновесных условиях система реагирует на слабые внешние и внутренние поля в сильно неравновесных условиях. В нашем случае это малые изменения термоупругих полей вдоль определенных направлений кристаллической решетки. Внутреннее термоупругое поле кристаллической решетки задает преимущественные направления согласно кристаллографической ориентации поверхности, создавая условия для вынужденного структурирования шероховатостей. Спонтанные переходы между преимущественными направлениями становятся вынужденными по отношению к другим направлениям. Общий деформационный изгиб пластины является тем вынуждающим внешним полем, которое задает преимущественное направление в расположении всех линейных дефектов и вызывает образование структур с минимальным периодом.

Изменение начальных условий, например ориентации поверхности, приводит к иному распределению термоупругих полей, на которые реагирует система в сильно неравновесном состоянии, и, соответственно, к образованию иной микроструктуры (см. рис. 2).

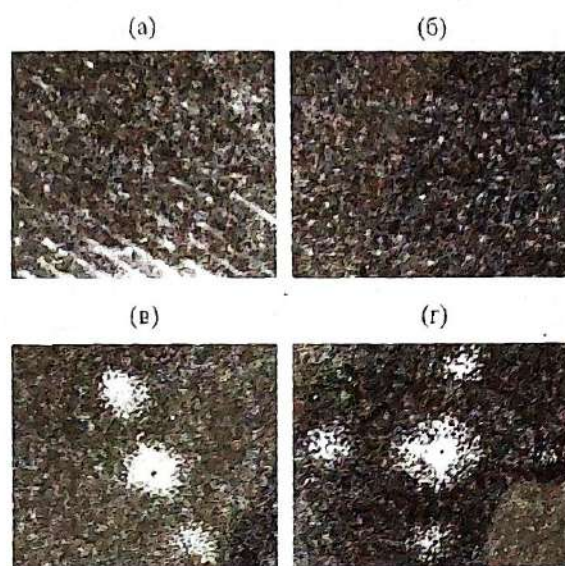


Рис. 2. Электронно-микроскопические фотографии поверхности микроструктурированного кремния и соответствующие им картины стационарных рефлексов для ориентаций $\langle 111 \rangle$ (а, б) и $\langle 100 \rangle$ (в, г).

Авторы работ [6–9], исследовавшие поверхностные периодические структуры при миллисекундном импульсе, облучали либо всю пластину больших размеров, вызывая изгиб сложной формы, что способствовало неравномерному распределению дислокаций, либо небольшие участки поверхности кремния (квадратики), сканируя луч по всей площади, либо подогревали пластину, что, как правило, уменьшало общий изгиб. Не были созданы условия для вынужденного скачкообразного перехода всей системы.

Микроструктурирование кремния в наносекундном и фемтосекундном диапазонах длительностей импульсов

Если с этих же позиций рассмотреть процесс микроструктурирования в наносекундном диапазоне длительностей импульса, то самоорганизация происходит в результате вынужденного перехода, обусловленного интерференционным полем, которое возникает при наложении ПЭВ и падающего излучения. Именно вынужденная бифуркация (по терминологии [11]) ответственна за окончательное формирование квазипериодических структур с шагом порядка длины волны.

Развиваемый подход позволяет по-новому посмотреть на особенности образования квазипериодических структур в фемтосекундном диапазоне. Как следует из [12], при многоимпульсном облучении возникает цепь положительных обратных связей между постепенно (от импульса к импульсу) растущей по поглотительной способности температурой поверхности и ее нагревом, что способствует образованию конусообразных микроструктур. Однако, чтобы случайно расположенные микроструктуры сформировались в квазипериодические образования, необходимо (согласно рассмотренной выше классификации) вынуждающее внешнее или внутреннее поле. Известно [12], что для сверхкоротких импульсов характерны сильные различия между электронной и решеточной температурами, что ведет к росту эмиссии электронов и ионизации поверхности. Большая концентрация свободных электронов создает неоднородное электрическое поле, которое должно быть особенно велико вблизи остроконечных вершин. Эксперименты по образованию крупномасштабных структур в наносекундном диапазоне лазерных воздействий в присутствии внешнего электрического поля [13] подтверждают его влияние на высоту, плотность и сам факт образования структур.

По-видимому, именно неоднородное приповерхностное электрическое поле является вынуждающим фактором, который создает преимущественные

направления и способствует квазипорядоченному расположению конусообразных структур.

Заключение

Разделение быстрых переходов между квазистационарными состояниями системы на “спонтанные” и “вынужденные” позволяет непротиворечиво провести анализ такой сложной системы, как полупроводник, находящийся под действием лазерного излучения. При этом в процессе зарождения и развития структур в системе либо проявляются внутренние, либо наводятся внешние поля, которые задают преимущественные направления их ориентации и роста. В миллисекундном диапазоне – это термоупругое поле в условиях пластического изгиба; в наносекундном диапазоне – это интерференционное поле ПЭВ и падающего излучения; в фемтосекундном диапазоне – это, по-видимому, неоднородное приповерхностное электрическое поле. На примере миллисекундного микроструктурирования показано, что заключительная точка в формировании структур с минимально возможным периодом принадлежит, именно вынужденным переходам.

В работе рассмотрено несколько механизмов лазерного микроструктурирования поверхности кремния. На самом деле условий и механизмов запуска процесса самоорганизации поверхностных структур под действием лазерного излучения может быть заметно больше. Проведенный анализ может оказаться полезным при разработке соответствующих процессов для создания элементов современной наноэлектроники.

Работа выполнена при грантовой поддержке ведущей научной школы РФ НШ-1370.2003.8.

ЛИТЕРАТУРА

1. Carey J.E., Crouch C.H., Mazur E. Femtosecond-laser-assisted microstructuring of silicon surfaces // *Optics and Photonics News*. 2003. February P. 32–36.
2. Dolgaev S.I., Lavrishev S.V., Lyalin A.L., Simakin A.V., Voronov V.V., Shafeev G.A. Formation of conical microstructures upon laser evaporation of solid // *J. Appl. Phys.* A. 2001. V. 73. P. 177–181.
3. Либенсон М.Н., Макин В.С., Пудков С.Д. Поверхностные электромагнитные волны в оптике. Л.: Лен. отд. об-ва “Знание”, 1990.
4. Bonch-Bruevich A.M., Libenson M.N. Laser-Induced Surface Polaritons and Optical Breakdown // *Nonlinear Electromagnetic Surface Phenomena* / Ed. by Ponath H. and Stegeman G.I. Elsevier Sci. Publishers B.V.: North Holland, 1991. The Netherlands, ch.10. P. 561–609.
5. Вейко В.П., Дорофеев И.А., Имас Я.А., Калугина Т.И., Либенсон М.Н., Шандыбина Г.Д. Образование периоди-

- ческих структур на поверхности кремния под действием импульса неодимового лазера миллисекундной длительности // Письма в ЖТФ. 1984. Т. 10. В. 1. С. 15–20.
6. Бончик А.Ю., Гафийчук В.В., Кияк С.Г., Савицкий Г.В. Морфология поверхности полупроводников при воздействии импульсов лазерного излучения миллисекундной длительности // Поверхность. Физика, химия, механика. 1986. В. 5. С. 142–144.
 7. Демчук А.В., Пристрем А.М., Данилович Н.И., Лабунцов В.А. Локальное плавление кремния лазерным излучением миллисекундной длительности // Поверхность. Физика, химия, механика. 1987. В. 12. С. 89–97.
 8. Фаттахов Я.В., Хайбуллин И.Б., Баязитов Р.М., Мисюрёв Е.М., Гретчел Р. Анизотропное локальное плавление монокристаллического и имплантированного кремния импульсами некогерентного света // Поверхность. Физика, химия, механика. 1989. В. 11. С. 61–69.
 9. Володин Б.Л., Емельянов В.И. Лазерная накачка дислокаций и механизм анизотропного плавления поверхности полупроводника // Квант. электрон. 1990. Т. 17. № 5. С. 648–650.
 10. Вейко В.П., Имас Я.А., Либенсон М.Н., Шандыбина Г.Д., Яковлев Е.Б. Формирование регулярных структур на поверхности кремния под действием миллисекундного импульса неодимового лазера // Изв. АН СССР. Сер. физич. 1985. Т. 47. В. 6. С. 1236–1239.
 11. Пригожин И., Стенгерс И. Порядок из хаоса. М.: Изд-во УРСС, 2003. 310 с.
 12. Либенсон М.Н. Фотофизические процессы и быстрые неустойчивости при УК импульсных лазерных воздействиях на металлы // Проблемы когерентной и нелинейной оптики / Под ред. Гурова И.П. и Козлова С.А. СПб.: ИТМО, 2002. С. 26–43.
 13. Дорофеев И.А., Либенсон М.Н. Влияние электрического поля на рост крупномасштабных лазерно-индуцированных поверхностных структур // Опт. и спектр. 1994. Т. 76. № 1. С. 73–75.