ИЗУЧЕНИЕ ДИНАМИКИ ЛАЗЕРНО-ИНДУЦИРОВАННОГО ФОРМИРОВАНИЯ ОСТРИЙНОГО ВЫСТУПА РЕЛЬЕФА НА ПОВЕРХНОСТИ КРЕМНИЯ

Ю.И. Пестов, В.С. Макин
Научно-исследовательский институт комплексных испытаний
оптико-электронных приборов и систем
т. (81369)49793, pv@sbor.net

Методом скоростной фотографии исследована динамика роста острия на поверхности кремния после облучения импульсом лазера. Предложена модель формирования острия из ванны расплава, учитывающая изменение плотности материала при фазовом переходе и неполное смачивание расплавом своей твердой фазы.

Введение

В настоящее время возрастает интерес к лазерному формированию микроострий и наноострий на поверхности кремния [1,2]. Ранее авторами обнаружено и объяснено явление формирования острийного выступа рельефа после облучения поверхности кремния и германия импульсом излучения лазера при плотности энергии облучения выше порога плавления и ниже порога выноса расплава испарительным давлением [3,4]. В данной работе методом скоростной фотографии исследована динамика роста острия на кремнии после облучения его граничащей с воздухом поверхности импульсом неодимового лазера. Предложена математическая модель формирования острия при кристаллизации ограниченной ванны расплава, в основе которой лежит учет действия сил поверхностного натяжения и изменения плотности материала при плавлении и кристаллизации. Показана важность учета неполного смачивания расплавом своей твердой фазы.

Эксперимент

Схема экспериментальная установка приведена на рис.1. Импульс излучения свободной генерации силового лазера *1* типа ГОС-1001 (λ=1,06 мкм, $\tau_и$=1,65 мс), формирует ванну расплава на поверхности кремниевой пластины *8*. Излучение лазера *1* проходит через диафрагму *2*, ослабляющие фильтры *3*, светоделительные пластинки *4* , отклоняющие часть энергии пучка на измеритель энергии излучения *5* и формы импульса генерации *16*. Далее излучение лазера *1* линзой *6* через защитное стекло *7* проецируется на поверхность *8* в пятно диаметром d=1 мм с близким к однородному распределением плотности энергии. При этом линза *6* создает на поверхности *8* изображение диафрагмы *2*. Для фотографирования растущего выступа через интервал времени τ_1 после начала силового импульса осуществлялась его подсветка импульсом излучения лазера *9* на молекулярном азоте типа ИЛГИ-503 с длительностью импульса 10 нс и длиной волны излучения λ=337 нм. Излучение этого лазера под скользящим углом падения 5-10° подавались на плоскую полированную поверхность образца *8,* служившую одновременно зеркалом для излучения подсветки, что позволило существенно увеличить освещенность изображения объекта, формируемого кварцевой линзой *10* на поверхности пластины *12* из стекла ЖС-19. Возникающее на поверхности стекла ЖС-19 за счет его люминесценции изображение объекта в видимой области спектра регистрировалось на аэрофотопленку (тип 17, чувствительность 550 ед. ГОСТ) с 3^x – кратным увеличением фотокамерой *14* «Зенит-Е» с объективом *13* «Гелиос-44-2». Для предотвращения паразитных засветок фотопленки перед пластиной *12* устанавливался светофильтр *11* из стекла УФС-2. Запуск лазеров *1* и *9* осуществлялся двухканальным гене-

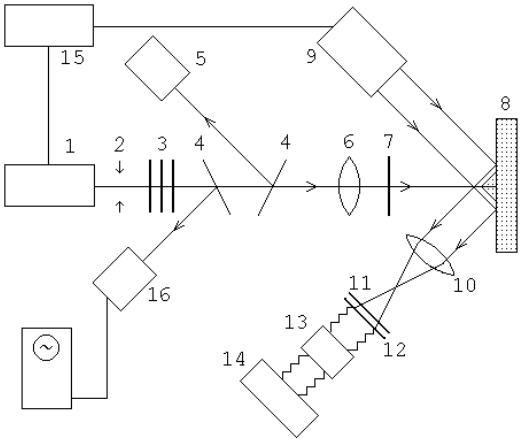

Рис. 1

ратором прямоугольных импульсов *15* (Г5-35). Импульс излучения подсветки лазера *9* подавался с временной задержкой τ_1 относительно начала импульса лазера *1* в диапазоне 0,1–50 мс. В результате эксперимента после каждого запуска лазера *1* получали одну фотографию поверхности образца в момент времени τ_1. Затем образец *8* смещался параллельно своей поверхности, и эксперимент повторялся на свежем участке поверхности с другой временной задержкой τ_1. Наблюдалась хорошая воспроизводимость формы получаемого острия при фиксированной энергии импульса излучения лазера 1.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис.2 приведена экспериментальная зависимость высоты H острия, сформированного на полированной поверхности (111) монокристаллического кремния в воздухе и вакууме, от плотности энергии облучения Q. Зависимость H(Q) в первом приближении является линейной вплоть до значения $Q \cong 800$ Дж/см^2, выше которого возможен вынос

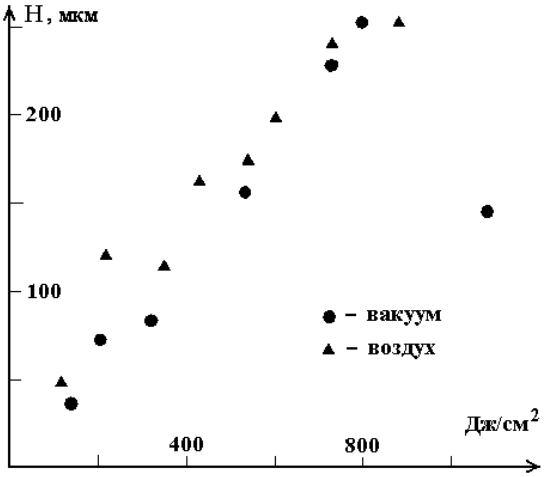

Рис. 2

капель расплава из ванны под действием давлением паров. Капли расплава, наблюдавшиеся на поверхности кремния вне зоны воздействия, вытянуты по нормали к поверхности и завершаются на вершине острием. Исследование динамики формирования острия было выполнено при $Q \cong 410$ Дж/см^2. Фотографии последовательных фаз процесса формирования острия на поверхности (111) кремния, представляющего собой по существу процесс роста кристалла из созданного лазерным излучением расплава на кристаллической подложке, представлены на рис.3a-h (на фотографиях указано время τ_1, мс). Во время действия импульса лазера (рис.3a,b) происходит плавление кремния и вытеснение расплава под действием давления паров кремния на край формируемой ванны. При этом по периметру ванны образуется бортик расплава высотой до 80 мкм над уровнем исходной поверхности, в котором содержится бóльшая часть образовавшийся расплава. Уже к окончанию импульса лазера (рис.3c) расплав под действием капиллярных сил собирается в ванне и его граница раздела с воздухом образует вогнутый мениск, так как для кремния справедливо $\rho_l > \rho_s$, где ρ_l=2,68 г/см^3 и ρ_s=2,42 г/см^3 – плотности жидкой и твердой фаз, соответственно. Однако кристаллизация начинается не сразу, так как расплав нагрет выше температуры плавления. Появление выпуклого мениска (выступа) жидкой фазы в центре ванны (рис.3d) свидетельствует о вытеснении расплава движущимся фронтом кристаллизации, которое происходит вследствие выполнения $\rho_l > \rho_s$. На следующем этапе (рис.3e-g) скорость роста высоты выступа, представляющего собой каплю расплава на пьедестале из твердой фазы, возрастает. Кристаллизация завершается формированием конусообразного острия высотой $H \cong 150$ мкм над уровнем исходной поверхности образца.

Для ряда современных приложений представляет интерес острия с малым радиусом кривизны вершины R. При облучении кремния в вакууме были получены ост-

рия с весьма малым по отношению к их высоте H радиусом R.Так, при d=100 мкм и высоте острия над исходной поверхностью H=15 мкм (угол при вершине конуса 80÷90°) величина r не превышала 25 нм, т. е. H/R>600. Формирование на поверхности расплава в атмосфере воздуха окисной пленки приводит к увеличению R. По предварительным данным, кристаллическая структура материала сформированного острия повторяет кристаллическую структуру материала подложки (поликристалла либо монокристалла).

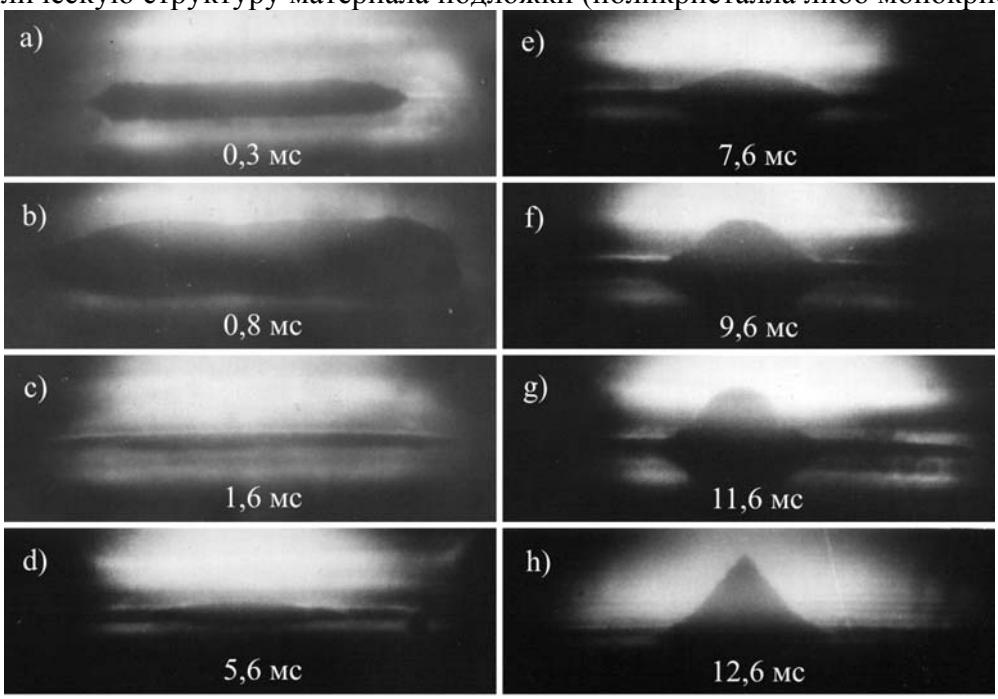

Рис.3

Модель формирования острия при кристаллизации ванны расплава

Поставим задачу отыскания формы рельефа после кристаллизации ограниченной ванны расплава, сформированной на первоначально плоской поверхности материала. Ввиду сложности задачи Стефана определения движения фронта кристаллизации, а также задачи о движении расплава, примем вслед за [5] следующие упрощающие предположения: а) кристаллизация происходит слоями равной толщины; б) граница расплав-газ успевает принимать равновесную форму под действием капиллярных сил; в) потери материала на испарение в процессе кристаллизации и при формировании ванны пренебрежимо малы; г) влиянием силы тяжести по сравнению с влиянием капиллярных сил можно пренебречь. Рассмотрим кристаллизацию ванны специального вида, сечение которой в момент начала кристаллизации изображено на рис.4. Ось симметрии ванны Z перпендикулярна исходной поверхности материала, а дно ванны представляет собой поверхность

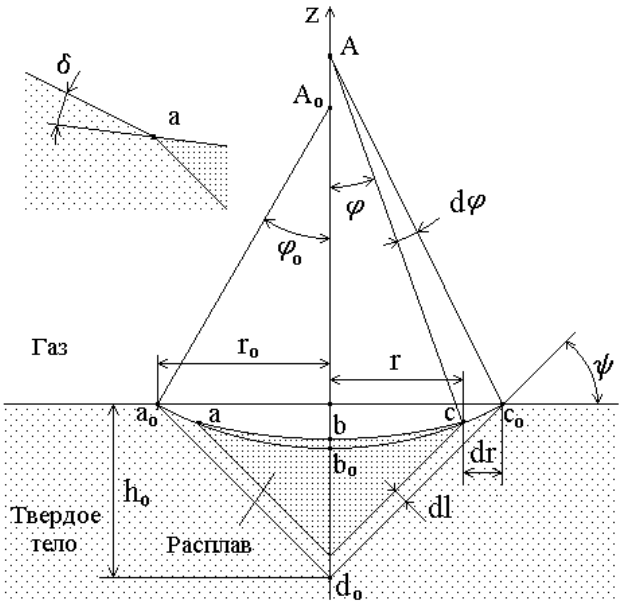

Рис. 4.

прямого кругового конуса с вершиной d_0 и образующей a_0d_0. Высота конуса (глубина ванны) h_0, радиус его основания (радиус ванны) r_0. Полагаем, что $\rho_l > \rho_s$ (для Si), поэтому равновесная граница расплав-газ образует вогнутый мениск $a_0b_0c_0$, являющийся сегментом сферы с центром в точке A_0 и углом φ_0 между осью Z и направлением на край ванны из точки A_0. Учитывая, что объем твердого тела, переведенного в расплав, и объем расплава связаны множителем ρ_l/ρ_s, получим уравнение для φ_0: $A(\varphi_0)=KC$, где $A(\varphi_0)=(\cos\varphi_0 + 2)\sin\varphi_0/(1+\cos\varphi_0)^2$, $K= h_0/r_0$, $C=(1-\rho_s/\rho_l)$. Запишем закон сохранения массы в процессе кристаллизации расплава в дифференциальной форме:

$$-dV_l = (1-C)\, dV_s\,, \qquad (1)$$

где V_l, V_s - объемы жидкой и твердой фаз, соответственно. Из (2) следует, что при $C>0$ расплав при кристаллизации вытесняется движущейся границей раздела твердой и

жидкой фаз. При этом перераспределение жидкой фазы происходит в соответствии с предположением б), т.е. граница расплав-газ успевает приобретать равновесную форму. Следовательно после кристаллизации слоя толщиной dl сформируется новый мениск abc, также представляющий собой сегмент сферы с центром в точке A и углом φ между осью Z и направлением из A на новый край ванны.

Чтобы получить дифференциальное уравнение для $\varphi(r)$, вычислим dV_l и dV_s как функции dr и dφ и подставим в (2). Для dV_l получаем

$$-dV_l = -\pi r^2 dr(K-A(\varphi)) + \pi r^3 d\varphi/(1+\cos\varphi_0)^2. \qquad (4)$$

Зная толщину затвердевшего слоя dl, можно определить его объем:

$$dV_s = dl = (\pi r^2/\cos\psi)\, dl\,, \qquad (5)$$

где $\psi=\mathrm{arctg}(K)$. Выразим теперь dl через dr. Для корректного вычисления dl необходимо рассмотреть вопрос о смачиваемости кристаллов собственным расплавом. В ряде экспериментальных работ [6] показано, что растущие кристаллы не полностью смачиваются своим расплавом, то есть краевой угол $\delta\neq0$. Для Si экспериментальные значения δ колеблются от 0 до 36° и зависят от кристаллографической ориентации растущей грани кристалла, переохлаждения расплава, скорости кристаллизации, наличия на поверхности расплава примесей, окисной пленки и т.д. Следовательно, в общем случае $\delta=\delta(r)$. Ниже для простоты будем полагать, что $\delta=const$. Исходя из этого, имеем

$$dl = -dr\, \sin(\psi-\varphi-\delta)\, /\cos(\varphi+\delta)\,. \qquad (6)$$

Подставляя (4) и (5) в (3) и учитывая (6) получаем уравнение для $\varphi(r)$:

$$\frac{d\varphi}{dr} = \frac{(CK+(1-C)tg(\varphi+\delta))(1+\cos\varphi)^2-(2+\cos\varphi)\sin\varphi}{r} \qquad (8)$$

с граничным условием $\varphi(r_0)=\varphi_0$. Отметим, что решение краевой задачи (9) в данной постановке корректно лишь при $\delta<\psi-\varphi_0<\psi$. Определим функцию высоты рельефа после завершения процесса кристаллизации $z=z(r)$. Поскольку $dz/dr = -tg(\varphi+\delta)$, получаем:

$$z(r) = -\int_r^{r_0} tg(\varphi(\xi)+\delta)d\xi\,. \qquad (9)$$

Данные численных расчетов z =z(r) для кремния (C=0,1) при δ=0° и различных значениях K представлены на рис.5. Аналогичные расчеты при K=0,5, C=0,1 и различных δ в интервале 0–20° представлены на рис.6 и демонстрируют сильное влияние величины краевого угла на высоту формируемых острий. Высота рельефа z(r) по мере уменьшения r сначала несколько уменьшается, за счет динамического перераспределения расплава под действием капиллярных сил. По мере дальнейшей кристаллизации при r/r_0=0,5 высота рельефа сравнивается с уровнем исходной поверхности. Рост рельефа продолжается до полной кристаллизации расплава при r=0. Исходя из построенной мо-

дели и получаемых в эксперименте значений $H \cong 150$ мкм и $K \cong 0{,}5$ получаем оценку для краевого угла $\delta \cong 10°$.

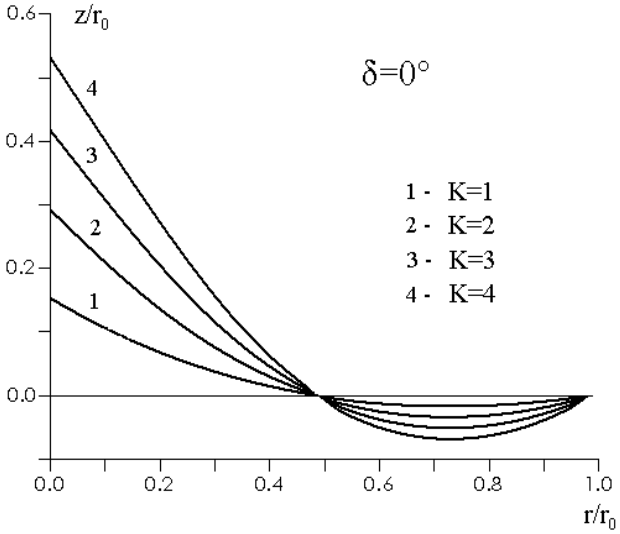

Рис.5

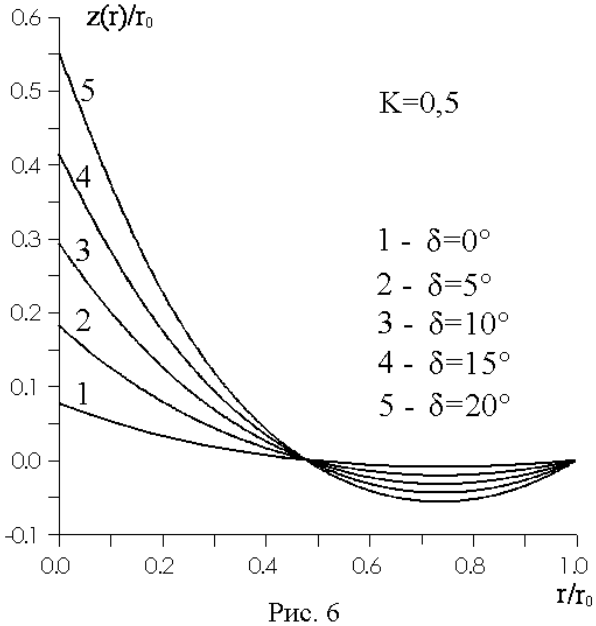

Рис. 6

Заключение

В работе исследована динамика лазерного формирования острийного выступа рельефа на поверхности кремния. Построена математическая модель позволяющая, с учетом ряда упрощающих предположений, предсказать форму выступа рельефа типа острия при кристаллизации ограниченной ванны расплава и показывающая важность учета неполного смачивания расплавом своей твердой фазы.

Литература

1. G. Wysocki, R. Denk, K. Piglmayer, N. Arnold, and D. Bäuerle. Single-step fabrication of silicon-cone arrays. Appl. Phys. Lett., v. 82, No. 5, p. 692-693.
2. D.G. Georgiev, R.J.Baird, I. Avrutsky, and G. Auner. Controllable excimer-laser fabrication of conical nano-tips on silicon thin films. Appl. Phys. Lett.,v.84, No.24, p.4881-4883.
3. В.С. Макин, Ю.И. Пестов. Способ формирования выступа типа острия. Патент РФ № 2139373, приоритет от 07.07.1998 г.
4. V.S. Makin, Y.I. Pestov. Laser-induced tip-shaped bump formation on silicon and germanium surfaces. X International Conference Nonresonant Laser – Matter Interaction (NLMI-X), 21 – 23 August, 2000, St. Petersburg, 2000, p. 37.
5. D.C. Emmony, N.J. Phillips, J.H. Toyger, L.J. Willis. The topography of laser-irradiated germanium. J. Phys. D: Appl. Phys., 1975, 8, pp.1472-1479.
6. Ю.В. Найдич, Н.Ф. Григоренко, В.М. Перевертайло. Исследование капиллярных свойств в системе кристалл-собственный расплав в процессе роста и плавления кристаллов. Известия АН СССР, сер. физ., т. 44, №2, с.236-241, 1980.