

---

---

# ТЕХНОЛОГИИ ИЗГОТОВЛЕНИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ СТРУКТУР И ЭЛЕМЕНТОВ ОПТОЭЛЕКТРОНИКИ

---

---

УДК 535.211:66.088

Д. В. ЧЕСНОКОВ, В. В. ЧЕСНОКОВ

## ЛАЗЕРНОЕ ФОРМИРОВАНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ СТРУКТУР

Рассмотрены перспективные методы получения упорядоченных массивов наноструктур при использовании относительно недорогой лазерной техники с наносекундной длительностью импульса.

*Ключевые слова:* лазерный пиролиз, плазмохимическое травление, лазерный перенос, массив наноструктур.

Использование теплового воздействия импульсного лазерного излучения для формирования наноразмерных структур на поверхности подложек имеет хорошие перспективы. В ведущих по этому вопросу исследованиях можно выделить два направления:

- 1) применение сфокусированного излучения в качестве обрабатывающего инструмента, при этом минимальные размеры полученных структур прямо или косвенно определяются размером фокального пятна;
- 2) инициация и использование процессов самоорганизации образующихся внутри области фокального пятна структур.

Среди работ первого направления отметим те, в которых изучаются условия получения структур, меньших фокального пятна. Так, в монографии [1] показано, что силы поверхностного натяжения расплава могут как увеличивать, так и уменьшать размер отверстия, „прокальзываемого“ в тонкой металлической пленке сфокусированным лазерным лучом, т. е. намечен путь преодоления размерных ограничений, накладываемых использованием видимого света для технологических целей; в работе [2] обосновывается возможность получения лазерно-пиролитическим осаждением (LCVD) пленок металла (при наносекундной длительности импульса облучения) с минимальным размером структурного элемента до половины длины волны света за счет нелинейной (экспоненциальной) зависимости скорости пиролитической реакции от температуры; фирма Nanolab [3] предлагает технологию получения кремниевых острий с радиусом закругления вершин 25—500 нм лазерным импульсным локальным облучением поверхности, использующую известный эффект выдавливания материала при остывании поверхностной расплавленной микрозоны, при плотности жидкой фазы, большей плотности твердой.

Ко второму направлению относятся исследования нелинейно-оптических процессов на облучаемой поверхности и образования поверхностных периодических структур [4, 5]; в работе [2] также обсуждаются теплофизические и газодинамические процессы, сопровождающие импульсное облучение поверхностей пленок на подложках в атмосферных условиях, и роль поверхностного натяжения при формообразующих манипуляциях с наноразмерными

структурами; в [6] представлены результаты исследований по формированию неупорядоченного массива металлических наностолбиков наносекундным (20 нс) лазерным облучением хромовой пленки, расположенной вблизи поверхности кремниевой окисленной пластины.

Авторами настоящей статьи ведутся работы в обоих направлениях, но вначале обсудим возможности технологии, использующей для формобразования фокальное пятно как целое.

На рис. 1 схематически показано формирование массивов nanoостровков („наноточек“) на подложке. Сначала (а) на поверхность кремниевой пластины, покрытой слоем диэлектрика, методом LCVD [2] осаждается топологический рисунок из пленки золота в виде матрицы круглых элементов. Метод позволяет получать на подложке при наносекундной длительности импульса облучения металлические островки и линии с минимальным размером, примерно равным  $1/2$  длины волны света (для азотного лазера —  $\lambda = 0,334$  мкм). Затем (б) посредством лазерного разогрева в инертной среде островки золота расплавляются и под действием сил поверхностного натяжения собираются в сферические капли, диаметр которых зависит от толщины  $h$  и диаметра  $D$  островков золота. При  $h \approx 5$  нм диаметр каплей составит примерно 80 нм. Далее (в) на структуру напыляют в вакууме защитный слой; после удаления шариков травлением (г) защитный слой на подложке образует маску с отверстиями, через которую на подложку напыляют в вакууме материал островков (д) и стравливают защитный слой (е). На подложке возникает массив островков, которые затем в результате оплавления преобразуются в наночастицы (ж). Повторение этапов, представленных на рис. 1, в—е, и затем новое оплавление (вторая итерация) позволяют получить наночастицы — капли диаметром порядка 40 нм, после третьей итерации получаются капли диаметром порядка 20 нм и т. д. Полученные шарики могут служить маской при плазмохимическом или ионном вытравливании столбиков в кремниевой подложке (з).

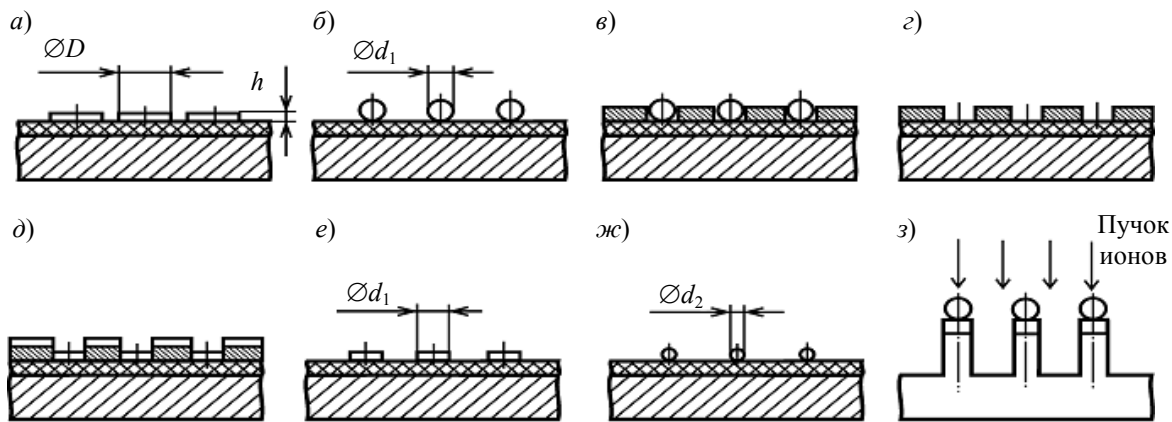


Рис. 1

Экспериментальная проверка проведена с использованием шариков диаметром менее 1 мкм, которые получены диспергированием сплошной пленки золота, нанесенной на кремниевую пластину с пленкой нитрида кремния. При нагревании в инертной среде до температуры 700 °С в течение 10 мин пленка золота под действием сил поверхностного натяжения собиралась в капли диаметром 0,1—1 мкм; далее структура подвергалась плазмохимическому травлению в плазме фреона, под каплями золота оставались невытравленными столбики кремния высотой до 3 мкм.

На рис. 2 представлены микрофотографии структур, соответствующие разным стадиям их изготовления: а — наночастицы золота диаметром менее 1 мкм, полученные расплавлением сплошной тонкой пленки золота; б — столбики кремния высотой 3 мкм, образованные плазмохимическим травлением в атмосфере фреона.

Лазерное облучение позволяет реализовывать также транспортировку нано- и микрообъектов с поверхности одной подложки на другую.

Рассмотрим гидродинамические эффекты, возникающие при наносекундном лазерном облучении многослойных тонкопленочных структур на подложках, приводящие к возможности переноса микрообъекта через зазор, разделяющий подложки. Схема переноса показана на рис. 3.

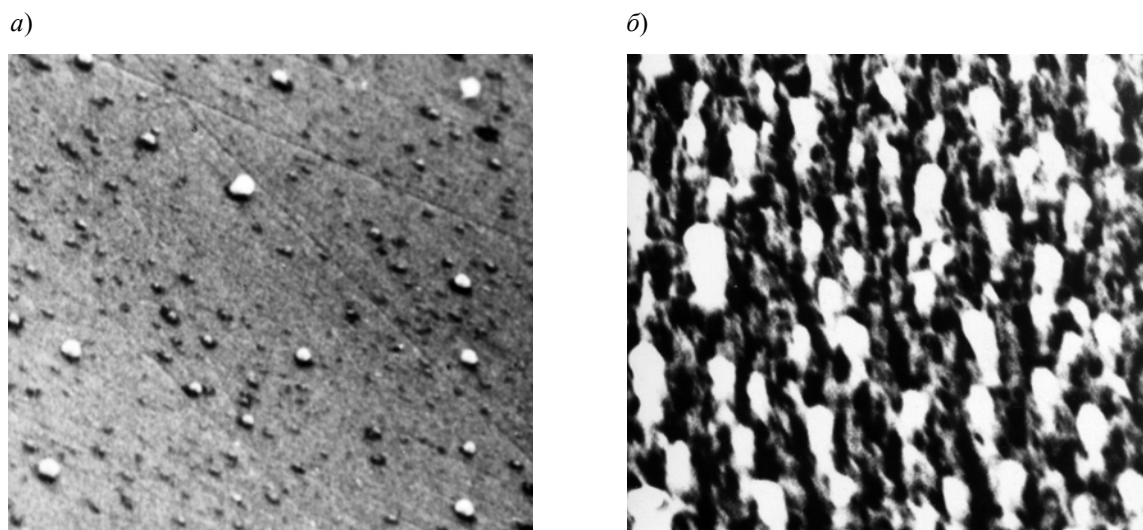


Рис. 2

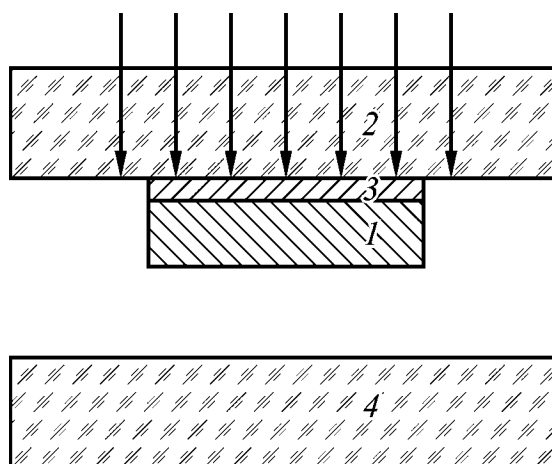


Рис. 3

Переносимый микрообъект *1* закреплен на подложке *2* с помощью защитного слоя *3*. Сквозь прозрачную подложку *2* на защитный слой направляется излучение, которое поглощается поверхностью слоя и за время импульса испаряет слой. Давление образующегося пара приводит в движение переносимый объект. Процессы нагрева и испарения после окончания лазерного импульса происходят без теплообмена с окружающей средой, адиабатически; при температуре  $T$  выше температуры кипения при нормальных условиях и ниже критической для определения давления пара  $p_T$  можно использовать уравнение адиабаты [6]:

$$p_T = p_0 \frac{T}{T_0} \exp \left[ \frac{LM}{RT_0} \left( 1 - \frac{T_0}{T} \right) \right];$$

здесь  $p_0$  — давление насыщенного пара при температуре  $T_0$ ,  $L$  — удельная теплота испарения защитного слоя,  $M$  — молярная масса вещества слоя,  $R$  — универсальная газовая постоянная.

Длительность температурного импульса примерно в три раза превышает длительность лазерного импульса, и за этот короткий промежуток времени переносимый испаренный материал (объект) не успеет переместиться на заметное расстояние; следовательно, давление пара при оценочных расчетах можно считать постоянным. Для замкнутой системы „пар—объект“ и при проведении процесса переноса в вакууме можно записать:

$$p_T t = \rho_m h v,$$

где  $t$  — длительность температурного импульса,  $\rho_m$  — плотность объекта,  $h$  — его толщина,  $v$  — скорость объекта.

На состояние объекта при его отделении от подложки и при движении влияют следующие факторы:

— температура соприкасающейся с паром поверхности объекта в течение температурного импульса близка к температуре пара, теплоотвод затруднен, поэтому объект при отделении нагревается;

— пар защитного слоя выходит из зазора между подложкой и объектом, поэтому по поверхности объекта существует градиент давления. Если объект имеет форму плоского диска, то касательные тангенциальные и радиальные силы стремятся растянуть его в радиальном направлении.

Будем считать, что диаметр диска меньше длины упругой волны, возникшей в диске в момент лазерного воздействия, а его толщина — меньше длины тепловой волны, что позволит не учитывать инерционные эффекты. Давление пара максимально в средней области диска и близко к нулю на периметре зазора; для упрощения оценок заменим при расчетах диск шайбой с центральным отверстием, заполненным паром защитного слоя, что позволит использовать в упругой стадии деформаций модель в виде толстостенного цилиндра с внутренним давлением [7]. В такой модели максимальные напряжения возникают на внутренней поверхности цилиндра, они равны

$$\sigma_r = -p_T; \quad \sigma_\theta = \frac{1-k^2}{1+k^2} p_T,$$

где  $\sigma_r$  и  $\sigma_\theta$  — радиальное и тангенциальное механическое напряжение,  $k = r_1/r_2$ ,  $r_1$  и  $r_2$  — радиус внутренней и внешней поверхностей цилиндра. Приняв значение  $k = 0,5$ , получим  $\sigma_\theta \approx 1,67p_T$ . Таким образом, напряжение в диске близко к значению давления пара.

Энергия падающего излучения  $Q = P_0 \tau$  ( $P_0$  — плотность мощности падающего излучения,  $\tau$  — длительность лазерного импульса) расходуется на нагревание переносимого объекта и прилегающей к поверхности области подложки, а также на испарение защитного слоя. Для плотности мощности падающего излучения, нагревающего защитный слой на значение  $\Delta T$ , справедливо выражение

$$P_0 \tau (1 - R_{\text{отр}}) \approx c_1 \rho_1 d_1 \Delta T + c_3 \rho_3 l_3 \Delta T + \rho_2 d_2 L_{\text{исп}}.$$

Здесь  $c_1$ ,  $c_3$ ,  $\rho_1$ ,  $\rho_2$ ,  $\rho_3$ ,  $d_1$ ,  $d_2$  — удельные теплоемкость, плотность, а также толщина слоев переносимого материала (индекс 1), защитного слоя (индекс 2) и подложки (индекс 3);  $l_3$  — толщина нагреваемой за время импульса области подложки;  $L_{\text{исп}}$  — удельная теплота испарения защитного слоя;  $R_{\text{отр}}$  — коэффициент отражения защитного слоя.

Для иллюстрации значений физических эффектов в таблице приведены расчетные величины температуры и давления в адиабатических условиях пара йода и магния (материалов защитного слоя толщиной 0,2 мкм) при длительности лазерного импульса  $\tau = 10$  нс, различных значений энергии и плотности лазерной мощности, температуры переносимого диска из золота  $\Delta T_d$  при его толщине 0,1 мкм, скорости движения при переносе. При вычислениях уч-

тены потери тепла на нагревание поверхностного слоя подложки и потери на отражение излучения.

Защитный слой	$T$ , К	$\Delta T_{\text{д}}$ , К	$Q$ , $10^3 \text{ Дж/м}^2$	$P$ , $10^8 \text{ Вт/см}^2$	$p_T$ , Па	$v$ , м/с
I <sub>2</sub>	515	242	1,53	0,15	$10^6$	4,60
Mg	1700	1427	5,74	0,57	$10^6$	0,46

Из данных таблицы следует, что механические напряжения  $\sigma \approx p_T$  при переносе не превышают предела текучести материала переносимого объекта, однако температура объекта может превышать его температуру плавления при принятой в расчетах длительности лазерного импульса.

Учитывая изложенное, можно рассматривать две возможности формирования структур методом лазерного переноса: перенос без изменения формы и перенос с оплавлением и уменьшением поперечника переносимого диска.

На рис. 4 приведена схема получения на подложке упорядоченного массива наночастиц методом переноса с оплавлением. Материал, из которого формируются наночастицы, предварительно нанесен в виде тонкой сплошной пленки 1 на прозрачную подложку поверх защитного слоя 2 и облучается наносекундными импульсами сфокусированного лазерного излучения. Фокальное пятно сканирует по пленке, за каждый импульс от подложки отрывается участок 3 пленки и движется к подложке-акцептору; время движения при величине зазора 1 мкм составляет примерно 0,2 мкс для условий первой строки таблицы. Если отделившийся участок расплавлен, силами поверхностного натяжения за время „полета“ он собирается в шарик и в таком виде оседает на поверхность. Время преобразования отделенных от подложки расплавленных участков пленки в шарики можно оценить по частоте „капиллярных колебаний“ микрокапель под действием поверхностного натяжения [8]. Период таких колебаний равен

$$\tau_k = 2\pi \sqrt{\frac{\rho_m r^3}{8\sigma}},$$

где  $r$  — радиус микрокапли. Для золотых микрокапель диаметром 100 нм период составляет около  $10^{-8}$  с, т. е. много меньше времени движения в зазоре.

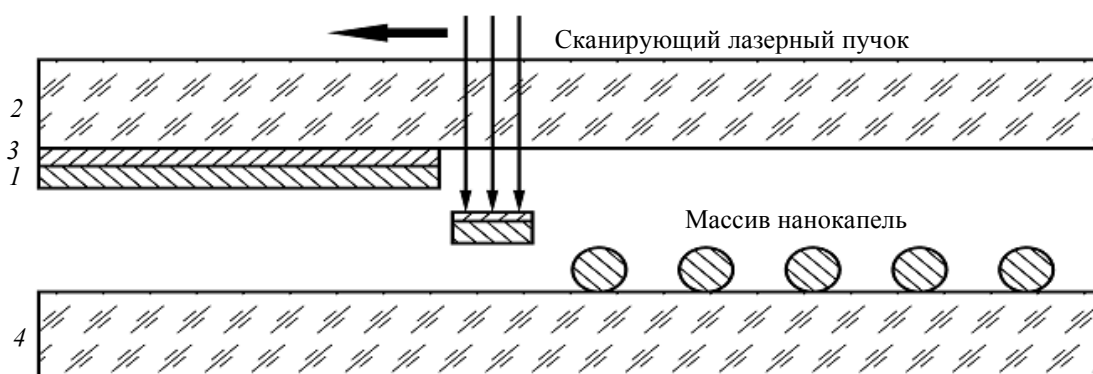


Рис. 4

На подложке формируется упорядоченный массив наночастиц, размер которых определяется толщиной пленки и диаметром испаренной зоны защитного слоя, аналогично рассмотренному на рис. 1.

Таким образом, показано, что существуют перспективные методы получения упорядоченных массивов наноструктур при использовании относительно недорогой техники, применяющей лазерное излучение с наносекундной длительностью импульса.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вейко В. П. Лазерная обработка пленочных элементов. Л.: Машиностроение, 1986. 248 с.
2. Чесноков В. В., Резникова Е. Ф., Чесноков Д. В. Лазерные наносекундные микротехнологии / Под общ. ред. Д. В. Чеснокова. Новосибирск: СГГА, 2003. 300 с.
3. [Электронный ресурс]: <www.nanolab.com>.
4. Емельянов В. И., Семиногов В. Н. Лазерно-индуцированные неустойчивости рельефа поверхности и изменение отражательной и поглощательной способности конденсированных сред // Итоги науки и техники. Сер. Физ. основы лазер. и пучковой технологии. М.: ВИНТИ, 1989. Т. 3. С. 57—91.
5. Панченко В. Я., Семиногов В. Н., Соколов В. И. Роль дифракции света на модуляциях поверхностного рельефа в процессах лазерной микротехнологии // Итоги науки и техники. Сер. Физ. основы лазер. и пучковой технологии. М.: ВИНТИ, 1989. Т. 3. С. 92—161.
6. Анисимов С. И., Имас Я. А., Романов Г. С., Ходыко Ю. В. Действие излучения большой мощности на металлы. М.: Наука, 1970. 272 с.
7. Справочник по сопротивлению материалов / Отв. ред. Г. С. Писаренко. Киев: Наукова думка, 1988. 736 с.
8. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Теоретическая физика. Т. 6. Гидродинамика. М.: Наука, 1986. 736 с.

**Сведения об авторах**

- Дмитрий Владимирович Чесноков** — канд. техн. наук, доцент; Сибирская государственная геодезическая академия, кафедра физики, Новосибирск;  
E-mail: garlic@yandex.ru
- Владимир Владимирович Чесноков** — д-р техн. наук, профессор; Сибирская государственная геодезическая академия, кафедра физики, Новосибирск; E-mail: garlic@ngs.ru

Поступила в редакцию  
12.01.09 г.