

Особенности лазерной абляции пористого кремния в воздухе

© Е.И. Маврешко^{1,2}, А.А. Фроня^{1,2}, Г.В. Тихоновский¹, М.С. Григорьева^{1,2}, И.Н. Завестовская^{3,1,2}

¹ Национальный исследовательский ядерный университет „МИФИ“,
115409 Москва, Россия

² Физический институт им. П.Н. Лебедева Российской академии наук,
119991 ГСП-1, Москва, Россия

³ Национальный исследовательский центр „Курчатовский институт“,
123182 Москва, Россия

E-mail: EGOR.MAV@yandex.ru

Поступила в Редакцию 3 мая 2024 г.

В окончательной редакции 23 августа 2024 г.

Принята к публикации 30 октября 2024 г.

Представлены результаты экспериментального изучения порогов абляции монокристаллического и пористого 77 и 96% кремния. Изучена морфология образцов после воздействия фемтосекундного лазерного излучения с энергией в импульсе 1–10 мкДж. Получены зависимости размера следа воздействия от вложенной лазерной энергии, определены пороги лазерной абляции. Установлено, что при высокой пористости размер области абляции растет быстрее с увеличением энергии, чем для монокристаллического кремния и кремния более низкой пористости.

Ключевые слова: лазерная абляция, пористый кремний, порог абляции.

DOI: 10.61011/FTP.2024.10.59375.6565A

1. Введение

В настоящее время в медицине активно развивается направление по созданию биоразлагаемых наноразмерных платформ, которые внутри человеческого организма в ограниченный период времени будут работать как диагностические и (или) терапевтические устройства. Для таких приложений ведутся поиски природных и разработка новых биоразлагаемых материалов. Одним из таких материалов может выступать полупроводниковый элемент кремний [1,2]. С точки зрения биомедицинских приложений нанокремний является уникальным материалом, в кристаллической форме он является биоразлагаемым, биосовместимым и нетоксичен для живого организма. К настоящему времени показано, что нанокремний можно синтезировать в различных наноформуляциях: наночастицы, нанонити, наноструктурированные пористые пленки и др. Пористый кремний может выступать в качестве биоразлагаемой наноразмерной платформы, например, в качестве контейнера для доставки терапевтического лекарственного препарата или диагностического радиофармпрепарата [3–5].

Свойства пористого кремния зависят от метода и технологических параметров его изготовления [6]. Лазерная абляция позволяет получать химически чистые наноформуляции, контролировать концентрацию, размер и степень их кристалличности [7]. При подборе оптимальных условий лазерной абляции важным параметром является порог лазерной абляции материала. Согласно данным работы [8], от величины пористости зависит и порог абляции кремния, чем выше пористость, тем меньше пороги абляции.

С другой стороны, есть необходимость лазерного синтеза наночастиц других материалов, которые изначально имеют пористую структуру. Например, для целей борнейтронозахватной терапии (БНЗТ) наночастицы бора синтезируют из мишеней, формируемых спеканием порошка бора и его соединений [9,10]. Такие мишени могут иметь пористую структуру [11], которая будет влиять на процесс лазерной абляции. В связи с этим исследование процессов лазерной абляции вблизи порогов имеет важное значение для развития технологий производства биомедицинских наночастиц из пористых материалов.

В представленной работе исследовалась лазерная абляция кремния с различной степенью пористости. Получены зависимости размера следа воздействия от вложенной лазерной энергии, определены пороги лазерной абляции.

2. Материалы и методы исследования

Пленки пористого кремния получали методом электрохимического травления. При травлении использовался электролит, содержащий плавиковую кислоту и этиловый спирт (HF : C₂H₅OH 1 : 1). В качестве исходного материала были использованы монокристаллические пластины кремния КДБ *p*-типа с кристаллической ориентацией поверхности [100] толщиной 460 мкм. Область травления составляла 1.8 см². После травления слой пористого кремния оставался на поверхности кремниевой пластины. В результате были получены образцы пленок кремния с величиной пористости 77 и 96%.

Эксперимент по абляции слоев пористого кремния проводился с помощью фемтосекундной лазерной установки ТЕТА 10 (Yb:KGW). Параметры лазера были

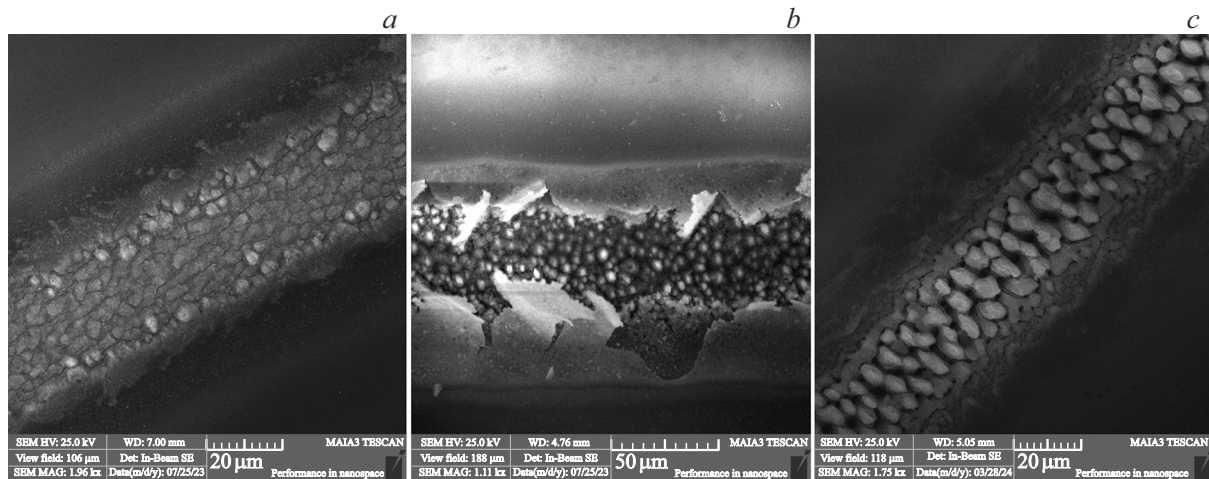


Рис. 1. СЭМ-изображения образцов после воздействия лазерного излучения с энергией 9 мкДж: кремний с пористостью 77% (a), кремний с пористостью 96% (b), кристаллический кремний (c).

следующие: длина волны — 1032 нм, длительность импульса — 270 фс, частота повторения импульсов — 100 кГц. Лазерное излучение фокусировалось на образец линзой, при этом диаметр лазерного пятна на поверхности мишени составлял ~ 50 мкм. Лазерная система была настроена так, что лазерный луч оставлял след в виде полосы. Скорость сканирования вдоль полосы составляла 10 мм/с. Для каждого образца воздействие лазерного излучения проводилось при энергиях импульса от 1 до 10 мкДж с шагом 1 мкДж. Взаимодействие лазерного излучения с кремнием осуществлялось в воздушной среде. После воздействия образцы изучались методом сканирующей зондовой микроскопии на микроскопе TESCAN MAIA3.

Следует отметить, что в работе исследуются не кратеры, образуемые при точечном воздействии лазерного излучения на образец (см., например, [12,13]), а полосы, формируемые при сканировании лазерным пучком по поверхности мишени, фактически в том режиме, который используется для синтеза наночастиц.

3. Результаты экспериментов и обсуждение

Лазерный пучок имел гауссово распределение энергии, поэтому в центре полосы плотность энергии значительно больше, чем по краям. При таком взаимодействии в полосе можно наблюдать одновременно несколько типов изменений. В результате изучения морфологии полос абляции выделено два вида модификации поверхности образцов. В первом случае при малых значениях энергии в результате воздействия формируется след с плавным переходом от центра к краю, отсутствуют разрывы границ вещества. Во втором случае при увеличении энергии лазерного излучения четко визуализируются границы разрыва вдоль полосы

сканирования, видны достаточно крупные структуры микронных размеров, сформированные в центре полосы. Для сравнения представлены результаты экспериментов с монокристаллическим кремнием, на пластинах которого были синтезированы образцы пористого кремния.

На рис. 1 представлены изображения морфологии поверхности образцов после воздействия излучения на пористый и кристаллический кремний. Для контроля визуализации следа воздействия были сделаны фотографии с помощью оптического микроскопа. Следует отметить, что следы воздействия четко идентифицируются в обоих микроскопах.

Для определения порогов абляции изучались следы в виде полос, сформированных лазерным излучением при различных энергиях лазерного импульса. С помощью метода сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) были определены ширины полос для каждого образца и значения энергии лазерного излучения.

Согласно данным работ [13,14], порог абляции можно определить из соотношения

$$D^2 = 2\omega^2 \ln\left(\frac{E}{E_{th}}\right) = 2\omega^2 \ln E - 2\omega^2 \ln E_{th},$$

где D — диаметр пятна абляции (мкм), ω — радиус гауссова пучка (мкм), E — энергия импульса лазерного излучения (Дж), E_{th} — пороговая энергия абляции (Дж).

На графике (рис. 2) представлена зависимость квадрата ширины (диаметра) следа от энергии лазерного излучения. Экспериментальные данные аппроксимированы линейной функцией, из которой рассчитывалась величина порогового значения энергии абляционного процесса. Отклонения от линейной функции в экспериментальных кривых связаны с возможными участками неоднородного протравливания пластины. В таблице представлены полученные значения порогов абляции.

Из полученных данных видно, что пороги абляции пористых образцов меньше, чем для кристаллического

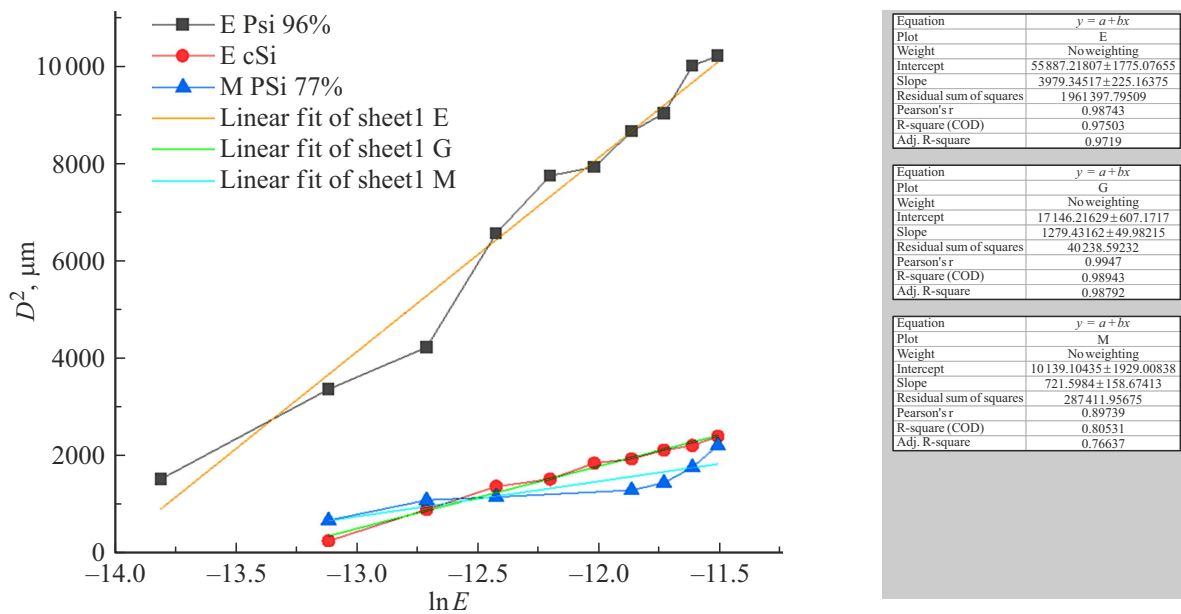


Рис. 2. Зависимость квадрата ширины (диаметра D , мкм) следа от энергии лазерного излучения E , Дж.

Пороговые значения энергии и плотности энергии

Образец	E_{th} , Дж	W_{th} , Дж/см ²
Образец пористого кремния с пористостью 96%	$7.8 \cdot 10^{-7}$	0.03
Образец пористого кремния с пористостью 77%	$7.9 \cdot 10^{-7}$	0.13
Образец кристаллического кремния	$1.5 \cdot 10^{-6}$	0.15

кремния. Кроме того, из графиков видно, что при высокой пористости размер области абляции растет быстрее с увеличением энергии, чем для монокристаллического кремния и более низкой пористости. Также следует отметить, что процесс абляции пористых материалов зависит не только от величины пористости, но и от размеров пор [8,12], чем, возможно, и вызваны значительные различия между двумя пористыми образцами.

4. Заключение

В работе представлены результаты экспериментального измерения порогового значения энергии лазерной абляции пористого и кристаллического кремния. Лазерная абляция производилась в режиме сканирования поверхности образца, наиболее приближенном к процедуре синтеза наночастиц. В результате изучения размеров следа воздействия были рассчитаны пороговые значения энергии лазерной абляции для образцов различной степени пористости и монокристаллического кремния. Наименьшее значение порога получено для

высокопористого образца кремния (96%) и составило ~ 0.03 Дж/см².

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках соглашения № 075-15-2021-1347.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] R.K. Kankala, Y.H. Han, H.Y. Xia, S.B. Wang, A.Z. Chen. *J. Nanobiotechnology*, **20**, 126 (2022). <https://doi.org/10.1186/s12951-022-01315-x>
- [2] O.I. Ksenofontova, A.V. Vasina, V.V. Egorov, A.V. Bobyl, F.Yu. Soldatenkov, E.I. Terukov, V.P. Ulin, N.V. Ulin, O.I. Kiselev. *Techn. Phys.*, **59** (1), 66 (2014). DOI: 10.1134/S1063784214010083
- [3] L. Vaccari, D. Canton, N. Zaffaroni, R. Villa, M. Tormen, E. di Fabrizio. *Microelectron. Eng.*, **83** (4–9), 1598 (2006). <https://doi.org/10.1016/j.mee.2006.01.113>
- [4] I. Roy, S. Krishnan, A.V. Kabashin, I.N. Zavestovskaya, P.N. Prasad. *ACS Nano*, **16** (4), 5036 (2022). DOI: 10.1021/acsnano.1c10550
- [5] V.K. Tishchenko, V.M. Petriev, A.A. Mikhailovskaya, O.A. Smoryzanova, A.V. Kabashin, I.N. Zavestovskaya. *J. Phys.: Conf. Ser.*, **1439**, 012035 (2020). DOI: 10.1088/1742-6596/1439/1/012035
- [6] A.A. Ischenko, G.V. Fetisov, L.A. Aslanov. *Nanosilicon: properties, synthesis, applications, methods of analysis and control* (in Russian). (Fizmatlit, Moscow, 2011). ISBN: 978-5-9221-1369-4

- [7] T. Baati, A. Al-Kattan, M.A. Esteve, L. Njim, Yu. Ryabchikov, F. Chaspoul, M. Hammami, M. Sentis, A.V. Kabashin, D. Braguer. *Sci. Rep.*, **6**, 25400 (2016).
<https://doi.org/10.1038/srep25400>
- [8] A.Y. Kharin, M.S. Grigoryeva, I.N. Zvestovskaya, V.Y. Timoshenko. *Laser Phys. Lett.*, **18**, 076001 (2021).
<https://doi.org/10.1088/1612-202X/ac0914>
- [9] S.A. Uspenskii, P.A. Khaptakhanova, A.A. Zaboronok, T.S. Kurkin, O.Y. Volkova, L.V. Mechetina, A.V. Taranin, V.V. Kanygin, M. Akira, S.Y. Taskaev. *Dokl. Chem.*, **491**, 45 (2020). <https://doi.org/10.1134/S0012500820030027>
- [10] K.O. Aiyzyzhy, E.V. Barmina, N.N. Melnik, O.V. Uvarov, G.A. Shafeev. *Bull. Lebedev Physics Institute*, **50**:suppl., S60 (2023). <https://doi.org/10.3103/S106833562313002X>
- [11] N.P. Bezhenar, A.A. Shulzhenko, S.A. Bozhko, G.S. Oleynik. *Phys. Technol. High Press.*, **17** (1), 21 (2007). (in Russian).
- [12] A.V. Skobelkina, F.V. Kashaev, A.V. Kolchin, D.V. Shuleiko, T.P. Kaminskaya, D.E. Presnov, L.V. Golovan, P.K. Kashkarov. *Techn. Phys. Lett.*, **46**, 687 (2020).
<https://doi.org/10.1134/S1063785020070263>
- [13] Y. Wang, M. Zhang, Y. Huang, X. Cao, Y. Dong, J. Zhao, Y. Li, Y. Wang. *Optics Commun.*, **523**, 128608 (2022).
<https://DOI.org/10.1016/j.optcom.2022.128608>
- [14] J.M. Liu. *Optics Lett.*, **7**, 196 (1982).
<http://dx.doi.org/10.1364/ol.7.000196>

Редактор А.Н. Смирнов

Features of laser ablation of porous silicon in air

E.I. Mavreshko^{1,2}, *A.A. Fronya*^{1,2}, *G.V. Tikhonowsky*¹,
M.S. Grigoryeva^{1,2}, *I.N. Zvestovskaya*^{3,1,2}

¹ National Research Nuclear University „MEPhI“,
115409 Moscow, Russia

² Lebedev Physical Institute
of the Russian Academy of Sciences
, 119991 Moscow, Russia

³ National Research Centre „Kurchatov Institute“,
123182 Moscow, Russia

Abstract The results of an experimental study of the ablation thresholds of monocrystalline and porous 77 and 96% silicon are presented. The morphology of the samples was studied after exposure to femtosecond laser radiation with a pulse energy of 1–10 μ J. The dependences of the size of the impact trace on the embedded laser energy are obtained, and the thresholds of laser ablation are determined. It has been found that at high porosity, the size of the ablation region grows faster with increasing energy than for monocrystalline silicon and silicon of lower porosity.