

09

Влияние длительности ультракороткого лазерного импульса ближнего инфракрасного диапазона на абляцию кремния

© Н.Р. Лебедев^{1,2}, Н.В. Минаев¹, В.И. Юсупов¹, С.И. Цыпина¹, Е.И. Мареев¹¹ Курчатовский комплекс кристаллографии и фотоники НИЦ „Курчатовский институт“, Москва, Россия² Национальный исследовательский ядерный университет „МИФИ“, Москва, Россия

E-mail: mareev.evgeniy@physics.msu.ru

Поступило в Редакцию 28 ноября 2024 г.

В окончательной редакции 12 марта 2025 г.

Принято к публикации 20 марта 2025 г.

При варьировании длительности и энергии ультракороткого лазерного импульса ближнего ИК-диапазона продемонстрировано, что при лазерной микрообработке поверхности кремния размеры микромодификации, а также порог оптического пробоя в первую очередь определяются влиянием лавинной ионизации. Лазерно-индуцированная микромодификация состоит из двух зон: центральной, размер которой логарифмически зависит от энергии лазерного импульса E , и периферийной области, размер которой пропорционален $E^{1/2}$. Данные области характеризуются разным количеством кристаллической фазы кремния. При использовании скоростных уравнений показано, что такая зависимость обусловлена увеличением вклада лавинной ионизации при изменении длительности импульса от 200 fs до 2 ps (порог пробоя изменяется от ~ 0.2 до 0.22 J/cm^2).

Ключевые слова: фемтосекундная лазерная абляция, скоростные уравнения, кремний.

DOI: 10.61011/PJTF.2025.12.60609.20201

Кремний является одним из наиболее распространенных элементов и служит основой для полупроводниковых технологий, играя ключевую роль в микроэлектронике, фотовольтаике и фотонике [1,2]. Однако, будучи непрямозонным полупроводником, он имеет ограничения в эффективности, особенно в производстве солнечных батарей [1]. Для улучшения его физико-химических свойств часто применяются литографические технологии, используемые в области кремниевой фотоники [3]. При этом такие подходы могут ограничивать интеграцию фотонных и электронных компонентов на одной платформе [4]. В связи с этим лазерная абляция представляет собой перспективную альтернативу, позволяющую прецизионно изменять поверхностные свойства кремния [5]. Эффективность лазерной абляции в значительной степени зависит от механизма ионизации в области взаимодействия лазерного излучения с материалом [6–9]. С появлением ультракоротких лазерных импульсов, таких как фемто- и пикосекундные, открываются новые возможности для более точного контроля процесса абляции [10]. Тем не менее, многие аспекты взаимодействия ультракоротких импульсов с кремнием еще не изучены. Ранее такие исследования проводились как экспериментально [11,12] — путем измерения порогов оптического пробоя в зависимости от длительности лазерного импульса, так и теоретически — с помощью скоростного уравнения для носителей заряда и двухтемпературной модели [13]. Однако, ранее не проводился анализ влияния механизмов ионизации, меняющихся при варьировании длительности импульса, на морфологию создаваемых микромодификаций. Поэтому цель нашего исследования заключается в том, чтобы проанализировать

характер изменения лазерно-индуцированных микромодификаций на поверхности кремния в зависимости от энергии и длительности лазерных импульсов, а также влияние механизмов генерации плазмы.

Для исследования процесса лазерной абляции поверхности кремния (кремниевые пластины 100 КДБ (3000-5000) [111]-460 БПКЖ 90.01.000 ТУ гр. С) использовалась фемтосекундная лазерная система ТЕТА-20 (Авеста, Россия), работающая на длине волны $\lambda = 1030 \text{ nm}$. Длительность лазерного импульса изменялась (0.2–10 ps) за счет варьирования положения дифракционной решетки в компрессоре. Для варьирования энергии лазерное излучение проходило через последовательно стоящие пластинку $\lambda/2$ и призму Глана. Лазерное излучение фокусировалось на поверхности кремния с помощью F-theta-объектива ($NA = 0.1$). Диаметр пятна на поверхности кремния составлял $50 \mu\text{m}$ (по уровню $1/e^2$), скорость перемещения пучка — 510 mm/s , коэффициент перекрытия (отношение межимпульсного расстояния к диаметру пятна) — 0.61, частота следования импульсов — 16.7 kHz . На поверхности кремниевых образцов создавались линейные массивы модификаций с различными значениями энергии или длительности лазерного импульса. При абляции поверхности ультракороткими лазерными импульсами с гауссовскими профилями (по пространству) диаметр модифицированной (расплавленной, поврежденной, абляционной и т.д.) области будет зависеть от флюенса как $D^2 = 2\omega^2 \ln(F/F_{th})$, где ω — диаметр перетяжки на поверхности по уровню $1/e^2$, F — плотность энергии, F_{th} — пороговая плотность энергии образования модификации материала [14]. Также была проведена диагностика полученных

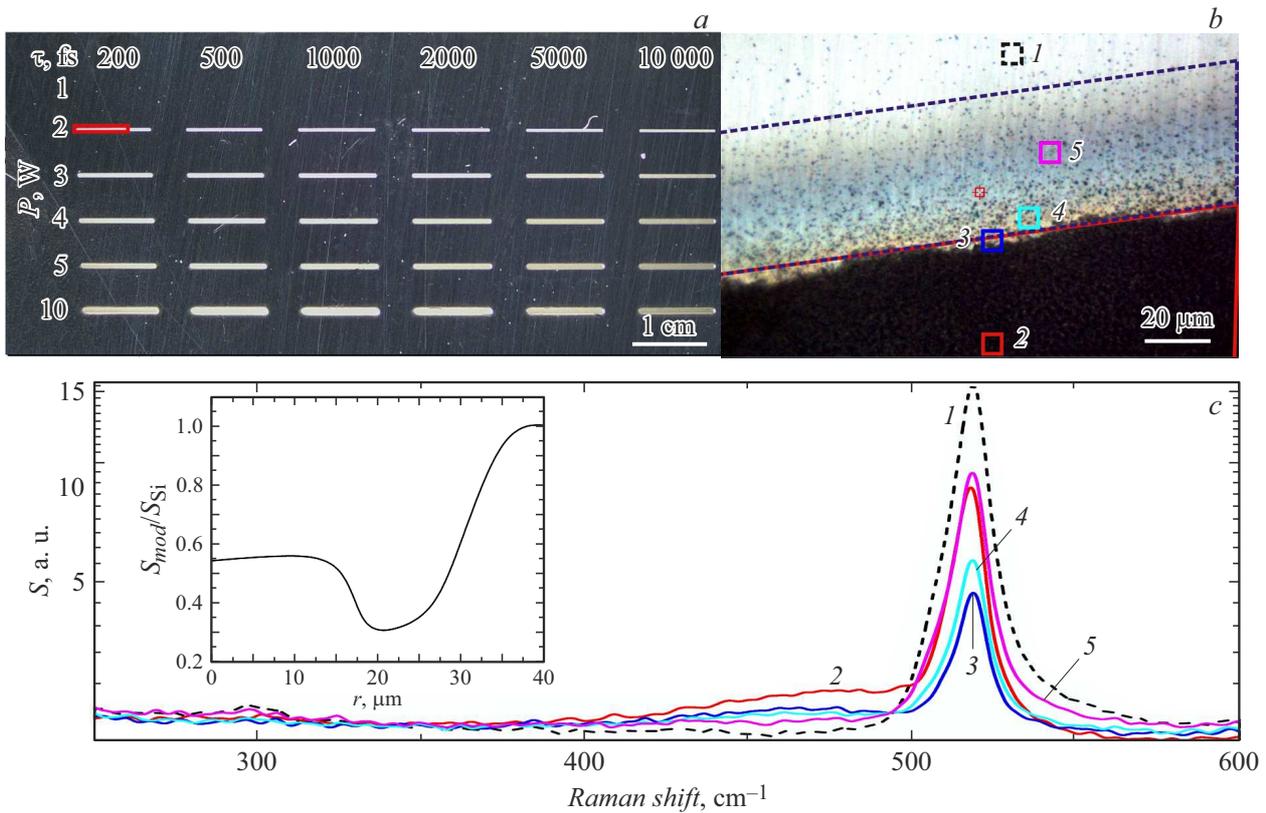


Рис. 1. *a* — микроскопические изображения массива микромодификаций при варьировании энергии и длительности лазерного импульса. *b* — увеличенная область лазерного воздействия (на части *a* отмечена красным прямоугольником). На ней цветными квадратами 1–5 обозначены области, в которых были получены КР-спектры, представленные на части *c*. Красным квадратом на части *b* отмечена центральная зона воздействия, черным — периферийная. *c* — спектры КР, полученные на различном удалении от центра лазерного воздействия. На вставке представлены относительные значения амплитуд КР-сигнала при 521 cm^{-1} , т.е. отношения сигнала КР модифицированного кремния к сигналу немодифицированного. Цветной вариант рисунка представлен в электронной версии статьи.

микромодификаций с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния (КР). Спектральные измерения были выполнены с использованием спектрометра Nicolet Almega XR с источником лазерного возбуждения 532 nm и мощностью до 20 mW . Для анализа использовались компоненты стоксова сдвига частот в диапазоне $250\text{--}600\text{ cm}^{-1}$ при спектральном разрешении 2 cm^{-1} .

Для моделирования фемтосекундного лазерного пробы использовались динамические скоростные уравнения. В рамках динамических скоростных уравнений концентрацию плотности плазмы ρ можно описать как [15]:

$$d\rho/dt = v_{fi}\rho_u + \gamma_u\xi\rho - \gamma_r\rho.$$

Здесь v_{fi} — скорость фотоионизации, γ_u — скорость поглощения фотонов электронами на уровне u , γ_r — скорость рекомбинации, а ξ можно рассматривать как $\xi = \text{erfc}(r) + 2r/\sqrt{\pi} \exp(-r^2)$, где $r = \sqrt{3E_c/2E_{kin}}$, E_c — критическая энергия, а E_{kin} — средняя кинетическая энергия электронов с температурой T , $E_{kin} = 3k_bT/2$, k_b — константа Больцмана. Подробнее данная модель

рассмотрена в [15]. В расчетах использовались параметры из работы [6].

При фокусировке интенсивного ультракороткого лазерного импульса на поверхность полупроводника происходит поглощение лазерного излучения за счет формирования электрон-дырочной плазмы с высокой температурой. При передаче энергии от плазмы к кристаллической решетке стартует сверхбыстрое плавление, а при достижении пороговых интенсивностей начинается абляция материала [16], после окончания лазерного воздействия температура решетки падает и происходит рекристаллизация материала [16]. Кроме того, в зависимости от режима воздействия могут образовываться новые полиморфные фазы [2]. В экспериментах были получены массивы микромодификаций при различных значениях плотности энергии (флюенса) и длительности лазерного импульса (рис. 1). Далее был проведен анализ полученных микромодификаций с помощью оптической микроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния. Как хорошо видно на изображении микромодификаций, полученных при различных параметрах лазерного

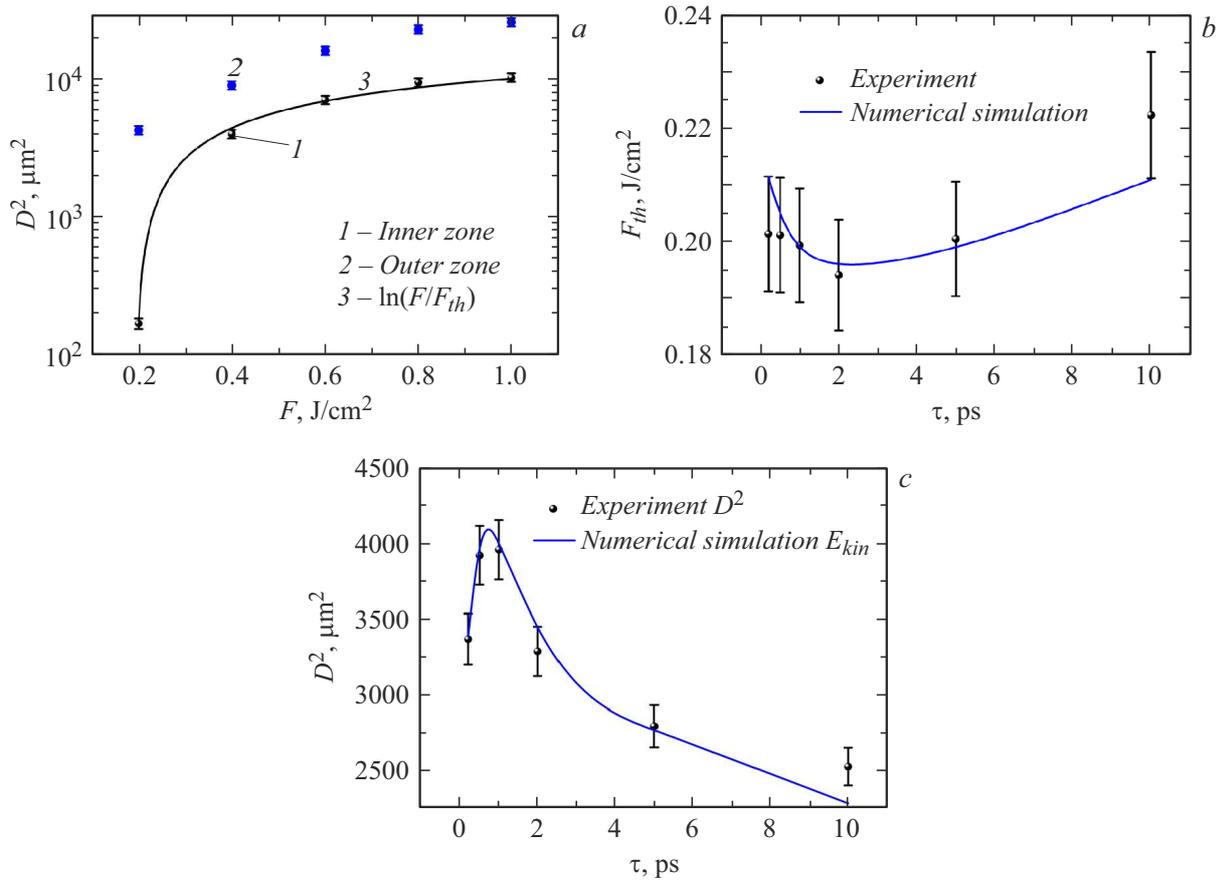


Рис. 2. *a* — зависимость квадрата диаметров микромодификаций от плотности энергии (флюенса) для центральной и периферийной области ($\tau = 500$ fs). Сплошной линией отмечена логарифмическая аппроксимация. *b* — зависимость порога образования микромодификации от длительности лазерного импульса. Сплошной линией показан результат численного моделирования. *c* — зависимость квадратов диаметров микромодификаций периферийной области от длительности лазерного импульса ($F \sim 0.4 \text{ J}/\text{cm}^2$). Сплошной линией показана полная кинетическая энергия плазмы, приведенная к значениям квадрата диаметра при 200 fs.

импульса (рис. 1, *a*), зависимость диаметра полученных микромодификаций немонотонная.

Рассмотрим топологию микромодификации: в ее средней части расположена центральная область, имеющая ярко выраженный черный цвет. В этой области на спектрах комбинационного рассеяния четко проявляется крыло $400\text{--}500 \text{ cm}^{-1}$, характерное для аморфного кремния, при этом общий интеграл КР-спектров в целом сохраняется. При этом амплитуда пика при 521 cm^{-1} значительно уменьшается (рис. 1), а амплитуда части спектра, характерного для аморфного кремния, увеличивается. Минимальная интенсивность КР-сигнала наблюдается на расстояниях $20\text{--}30 \mu\text{m}$ от центра кратера, что может быть вызвано увеличением рассеяния на границах. Вне кратера амплитуда КР-сигнала возвращается к исходной. По краям центральной области расположен внешний слой, который на оптических изображениях имеет ярко выраженный сине-фиолетовый оттенок (рис. 1, *b*). Это может быть обусловлено тем, что аморфный и микрокристаллический кремний имеет сдвинутый в видимую область спектр поглощения (по

сравнению с кристаллическим), а также образованием тонкой оксидной пленки, в результате чего при наблюдении под разными углами окраска слегка меняется [17]. Сравнивая амплитуду КР-сигнала при 521 cm^{-1} , можно видеть, что количество кристаллического кремния на периферии меньше, чем в центре (см. вставку на рис. 1, *c*). Вероятно, это вызвано различными скоростями релаксации температуры в центре и на краях микромодификации.

Аппроксимируя зависимость квадрата диаметра микромодификации на поверхности кремния от плотности энергии логарифмической функцией, можно определить пороговые значения для каждой длительности, как это указано выше (рис. 2, *a*). Полученные таким образом данные в пределах ошибки согласуются с энергиями, когда образование кратеров переставало визуально регистрироваться. Если зависимость квадрата диаметра центральной области от плотности энергии хорошо описывается логарифмической функцией (что согласуется с литературными данными, поскольку такая зависимость является следствием гауссова

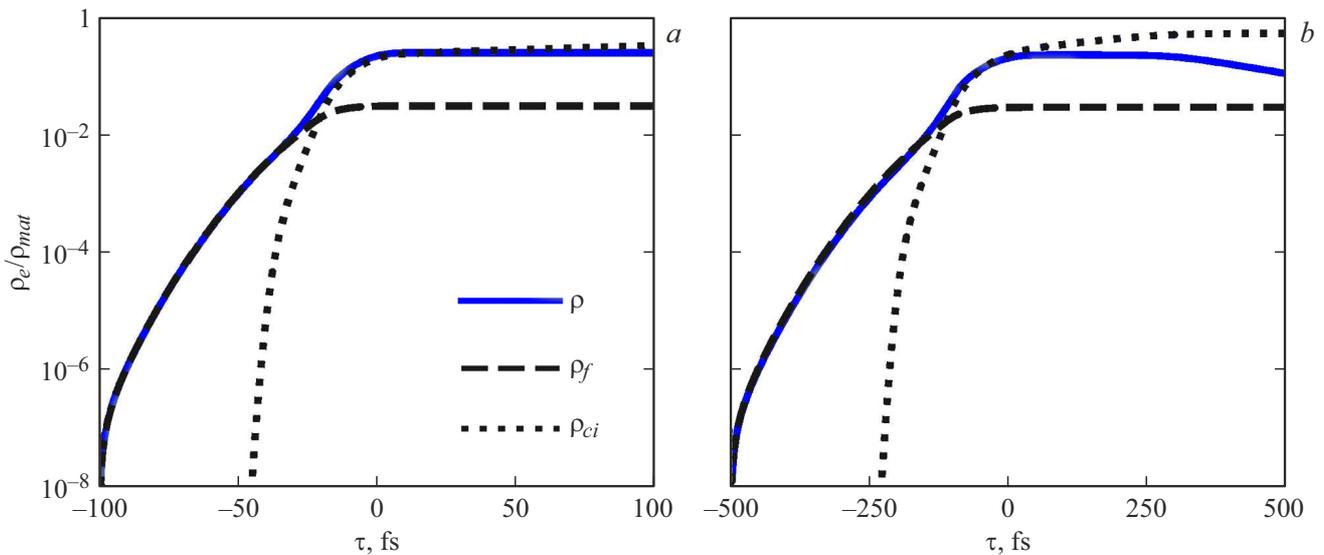


Рис. 3. Динамика изменения концентрации лазерно-индуцированной плазмы для длительности лазерного импульса 200 (а) и 1000 fs (b) при $F = 0.5 \text{ J/cm}^2$. Штриховой линией показан вклад фотоионизации (без рекомбинации), пунктирной — вклад лавинной ионизации (без рекомбинации), сплошной линией — суммарный с учетом рекомбинации.

профиля), то квадрат диаметра периферийной области с увеличением плотности энергии растет практически линейно. При этом в данной области структура кремния содержит меньше кристаллического кремния, что свидетельствует о том, что температура решетки как минимум превышала температуру плавления. Таким образом, можно предположить, что диаметр этой области определяется энергией, вложенной в решетку.

Чтобы лучше понять такую зависимость, необходимо рассмотреть динамику лазерно-индуцированной плазмы, так как энергия в решетку передается двухстадийно: сначала энергию лазерного импульса поглощает плазма, и лишь затем через электрон-фононное взаимодействие она передается в решетку. Поскольку в настоящей работе используются относительно длинные (более 200 fs) лазерные импульсы, лавинная ионизация играет существенную роль даже при небольших энергиях (рис. 3). Увеличение длительности лазерного импульса ведет к повышению эффективности лавинной ионизации. Однако, когда длительность лазерного импульса начинает превосходить время рекомбинации носителей в кремнии (порядка 1 ps), на заднем фронте лазерного импульса электронная концентрация уменьшается. Также следует отметить, что лавинная ионизация „запускается“ при наличии затравочных электронов, которые генерируются за счет фотоионизации (многофотонная и туннельная). Это ведет к тому, что в зависимости порога пробоя от длительности (рис. 2, b) наблюдается экстремум. Это связано с тем, что при $\sim 2 \text{ ps}$ достигается оптимальное соотношение между фотоионизацией и лавинной ионизацией: затравочных электронов еще генерируется достаточно,

в то время как лавинная ионизация крайне эффективна.

Также в рамках модели можно рассчитать суммарную кинетическую энергию плазмы, умножив концентрацию носителей заряда на их температуру. Зависимость данной энергии (умноженная на фиксированный коэффициент для удобства представления данных) показана на рис. 2, c. Как видно из рисунка, зависимость квадрата диаметра периферийной области от длительности лазерного импульса качественно совпадает с наблюдаемой экспериментально, что свидетельствует о том, что именно энергия, переданная от лазерного импульса в плазму, определяет температуру и область воздействия лазерного импульса.

Таким образом, было продемонстрировано, что варьирование длительности ультракоротких лазерных импульсов на длине волны 1030 nm при мягкой фокусировке ($\text{NA} = 0.1$) приводит к возникновению экстремума в зависимостях размера области лазерного воздействия и порога оптического пробоя от длительности ультракороткого лазерного импульса. Полученные результаты показывают, что лазерно-индуцированная микромодификация кремния включает две зоны: центральную, размер которой логарифмически зависит от энергии лазерного импульса E , и периферийную область, диаметр которой увеличивается пропорционально $E^{1/2}$. Наименьший порог пробоя и максимальный диаметр повреждения были достигнуты при длительности импульса в диапазоне 1–2 ps, что указывает на оптимальные условия для лазерной абляции в этом интервале. Анализ с использованием скоростных уравнений продемонстрировал, что такая зависимость обусловлена увеличением вклада лавин-

ной ионизации при увеличении длительности импульса от 200 fs до 2 ps.

Финансирование работы

Исследования поддержаны грантом РФФ 23-73-00039 в рамках проведения экспериментов по лазерному воздействию на поверхность кремния, а также его микроскопии. В рамках численного моделирования исследования поддержаны тематическим государственным заданием НИЦ „Курчатовский институт“ в части использования оборудования Центра коллективного пользования „Структурная диагностика материалов“ Курчатовского комплекса кристаллографии и фотоники НИЦ „Курчатовский институт“.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] H. Zhang, H. Liu, K. Wei, O.O. Kurakevych, Y. Le Godec, Z. Liu, J. Martin, M. Guerrette, G.S. Nolas, T.A. Strobel, *Phys. Rev. Lett.*, **118** (14), 146601 (2017). DOI: 10.1103/PhysRevLett.118.146601
- [2] S. Wippermann, Y. He, M. Vörös, G. Galli, *Appl. Phys. Rev.*, **3** (4), 040807 (2016). DOI: 10.1063/1.4961724
- [3] M.S. Kim, A.C. Assafrao, T. Scharf, A.J.H. Wachters, S.F. Pereira, H.P. Urbach, M. Brun, S. Olivier, S. Nicoletti, H.P. Herzig, *New J. Phys.*, **14**, 103024 (2012). DOI: 10.1088/1367-2630/14/10/103024
- [4] O. Tokel, A. Turnall, G. Makey, P. Elahi, T. Çolakoğlu, E. Ergeçen, Ö. Yavuz, R. Hübner, M. Zolfaghari Borra, I. Pavlov, A. Bek, R. Turan, D.K. Kesim, S. Tozburun, S. Ilday, F.Ö. Ilday, *Nat. Photon.*, **11** (10), 639 (2017). DOI: 10.1038/s41566-017-0004-4
- [5] M. Garcia-Lechuga, N. Casquero, J. Siegel, J. Solis, R. Clady, A. Wang, O. Utéza, D. Grojo, *Laser Photon. Rev.*, **18** (11), 2301327 (2024). DOI: 10.1002/lpor.202301327
- [6] E. Mareev, A. Pushkin, E. Migal, K. Lvov, S. Stremoukhov, F. Potemkin, *Sci. Rep.*, **12**, 7517 (2022). DOI: 10.1038/s41598-022-11501-4
- [7] K.V. Lvov, F.V. Potemkin, S.Y. Stremoukhov, *Mater. Today Commun.*, **35**, 105594 (2023). DOI: 10.1016/j.mtcomm.2023.105594
- [8] В.С. Попов, *УФН*, **174** (9), 921 (2004). DOI: 10.3367/UFNr.0174.200409a.0921 [V.S. Popov, *Phys. Usp.*, **47** (9), 855 (2004). DOI: 10.1070/PU2004v047n09ABEH001812].
- [9] E.I. Mareev, A.V. Pushkin, F.V. Potemkin, *J. Surf. Investig.*, **18** (Suppl. 1), S78 (2024). DOI: 10.1134/S1027451024701891
- [10] P. McKearney, S. Schäfer, X. Liu, S. Paulus, I. Lebershausen, B. Radfar, V. Vähänissi, H. Savin, S. Kontermann, *Adv. Photon. Res.*, **5** (6), 2300281 (2024). DOI: 10.1002/adpr.202300281
- [11] T. Takahashi, S. Tani, R. Kuroda, Y. Kobayashi, *Appl. Phys. A*, **126** (8), 581 (2020). DOI: 10.1007/s00339-020-03754-5
- [12] Н.А. Смирнов, С.И. Кудряшов, П.А. Данилов, А.А. Руденко, А.А. Ионин, А.А. Настулявичус, *Письма в ЖЭТФ*, **108** (5-6), 393 (2018). DOI: 10.1134/S0370274X18180054 [N.A. Smirnov, S.I. Kudryashov, P.A. Danilov, A.A. Rudenko, A.A. Ionin, A.A. Nastulyavichus, *JETP Lett.*, **108** (5-6), 368 (2018). DOI: 10.1134/S002136401818011X].
- [13] P. Allenspacher, B. Hüttner, W. Riede, *Proc. SPIE*, **4932**, 358 (2003). DOI: 10.1117/12.472053
- [14] J.M. Liu, *Opt. Lett.*, **7** (5), 196 (1982). DOI: 10.1364/ol.7.000196
- [15] J.L. Déziel, L.J. Dubé, C. Varin, *Phys. Rev. B*, **104** (4), 045201 (2021). DOI: 10.1103/PhysRevB.104.045201
- [16] J. Liu, M. Wu, Z. Sun, Q. Zhang, Y. Zhu, Y. Fu, *Appl. Surf. Sci.*, **661**, 160022 (2024). DOI: 10.1016/j.apsusc.2024.160022
- [17] A. Feltrin, R. Bartlomé, C. Battaglia, M. Boccard, G. Bugnon, P. Bühlmann, O. Cubero, M. Despeisse, D. Dominé, F.-J. Haug, F. Meillaud, X. Niquille, G. Parascandolo, T. Söderström, B. Strahm, V. Terrazzone, N. Wyrsh, C. Ballif, *Inform. MIDEM*, **39** (4), 231 (2009). [https://www.midem-drustvo.si/journal_papers/MIDEM_39\(2009\)4p231.pdf](https://www.midem-drustvo.si/journal_papers/MIDEM_39(2009)4p231.pdf)