

不同晶面单晶硅在飞秒激光作用下的行为特性

张欣, 黄婷*, 肖荣诗

北京工业大学激光工程研究院高功率激光先进制造实验室, 北京 100124

摘要 不同晶面单晶硅的物理性能和化学性能的微小差异会对微纳加工结果产生明显影响。利用电子背散射衍射(EBSD)技术,研究了不同晶面单晶硅在飞秒激光作用下的行为特性。结果表明,(111)面单晶硅在飞秒激光能量密度低于和高于破坏阈值时分别形成非晶区和刻蚀区,而(100)面单晶硅在不同能量飞秒激光的作用下只形成刻蚀区。飞秒激光在微纳加工领域得到广泛应用,对晶体材料的不同晶面在飞秒激光作用下的行为特性的研究有助于制造新型微纳器件。

关键词 激光制造; 飞秒激光; 晶粒取向; 电子背散射衍射; 单晶硅

中图分类号 TN249

文献标识码 A

doi: 10.3788/CJL201744.0102012

Behavior Characteristics of Different Crystal Surfaces of Monocrystal Silicon Under Femtosecond Laser Irradiation

Zhang Xin, Huang Ting, Xiao Rongshi

*High-Power Laser Advanced Manufacturing Laboratory, Institute of Laser Engineering,
Beijing University of Technology, Beijing 100124, China*

Abstract The tiny differences of physical performance and chemical performance among monocrystal silicons with various crystal surfaces have great effect on micronano processing results, and the behavior characteristics of different monocrystal silicon surfaces under femtosecond laser irradiation are studied by the electron backscatter diffraction (EBSD) technology. The results indicate that the amorphous region and the etching region are formed on the (111) surface of monocrystal silicon when the energy densities of femtosecond lasers are under and above the damage threshold. However, the etching region is formed only on the (111) surface of monocrystal silicon irradiated by femtosecond lasers with different energies. The femtosecond laser is widely used in micronano processing. The study of the behavior characteristics of different crystal surfaces irradiated by femtosecond laser is beneficial to fabricating novel micronano devices.

Key words laser manufacturing; femtosecond laser; crystal orientation; electron backscatter diffraction; monocrystal silicon

OCIS codes 140.3390; 320.2250; 160.6030

1 引言

飞秒激光具有极短的脉冲宽度(小于电子与晶格碰撞的弛豫时间)和极高的峰值功率,可以实现几乎无热影响的高精度微纳加工^[1-2]。例如,研究人员利用飞秒激光诱导形成周期性微纳结构以改变材料表面的吸光性^[3]和润湿性^[4],利用飞秒激光进行精细切割与打孔^[5]以及利用飞秒激光双光子吸收制造三维微纳米结构^[6-8]等。

收稿日期: 2016-09-27; **收到修改稿日期:** 2016-10-24

基金项目: 国家自然科学基金(51675013)、北京市自然科学基金(3152004)、北京市科技新星计划(Z141104001814109)

作者简介: 张欣(1991—),男,博士研究生,主要从事飞秒激光微加工方面的研究。

E-mail: zhangxin2014@emails.bjut.edu.cn

导师简介: 肖荣诗(1965—),男,博士,教授,博士生导师,主要从事激光与材料相互作用、先进材料激光加工、激光加工新工艺及外围技术等方面的研究。E-mail: rsxiao@bjut.edu.cn

* **通信联系人.** E-mail: huangting@bjut.edu.cn

晶体不同晶面的力学性能、电学性能、光学性能和化学性能等存在一定的差异,如半导体材料不同晶面的表面能不同,高表面能的晶面具有更强的氧化性和光催化性。Sun 等^[9]制备了 100%高表面能的(111)面二氧化钛微球,其光催化抗菌性能明显优于 P25 二氧化钛光催化剂。Wang 等^[10]通过提高溴化银纳米片高活性(111)面的比例,使其光催化活性较常规溴化银微球提高了三倍。硅(111)面原子密度大于(100)面,而悬挂键数小于(100)面,导致(111)面比(100)面的腐蚀速率慢数十倍,利用硅不同晶面腐蚀性的差异,可制备出多种表面微结构和微器件^[11-13]。

近年来,也有关于晶面取向对飞秒激光加工效果影响的报道^[14-16]。Römer 等^[14]观察到 800H 合金和 AISI 316 不锈钢在飞秒激光多脉冲作用下,不同晶面上形成的激光诱导周期表面结构(LIPSS)形貌不同; Crawford 等^[15]研究发现硅和锗在飞秒激光多脉冲的重复作用下,(111)面比(100)面更易形成圆锥形微结构。Sedao 等^[16]研究发现镍(213)和(215)面在飞秒脉冲激光作用下会形成 LIPSS,而(111)面却没有 LIPSS 的产生。可见,晶面性能的差异对飞秒激光微纳加工过程和加工效果具有很大影响。

目前,关于晶体不同晶面与飞秒激光相互作用的机制鲜有报道,揭示晶体材料不同晶面在飞秒激光作用下的行为特性及其机制,有望帮助人们充分利用晶体材料的各向异性和飞秒激光独特的时域和空域可控性来制造新型微/纳器件。选择(111)面和(100)面本征单晶硅作为研究对象,借助电子背散射衍射(EBSD)等手段,研究不同晶面单晶硅在飞秒激光单脉冲作用下的行为,并对其机理进行讨论。

2 实验条件

采用提拉法(CZ)制备(111)面和(100)面本征单晶硅样品(电阻率大于 $10^4 \Omega \cdot \text{cm}$),样品尺寸为 $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$,将样品表面抛光至镜面光泽后,利用超声在丙酮溶液中清洗镜面。实验装置示意图如图 1 所示,激光器为飞秒激光器(TruMicro 5000,通快公司),中心波长为 1030 nm,脉冲宽度为 $800 \pm 200 \text{ fs}$,最大单脉冲能量为 $200 \mu\text{J}$,激光器出射光斑直径为 5 mm。采用两片反射镜将激光束导入扫描振镜系统,经焦距 $f = 420 \text{ mm}$ 的透镜聚焦在样品表面,光斑直径约为 $110 \mu\text{m}$ 。实验时,激光重复频率设置为 200 kHz,振镜扫描速度设置为 2500 mm/s ,扫描间距为 $250 \mu\text{m}$,脉冲能量从 $10 \mu\text{J}$ 逐渐增加至 $180 \mu\text{J}$ 。

将经激光处理后的样品放入酒精溶液中进行超声清洗。采用 JSM-7001F 场发射扫描电镜(FESEM)观察样品表面形貌;采用 TSL OIM Data Collection 5 软件控制 EBSD 探头,采集样品表面的取向信息,扫描步长设置为 $1.2 \mu\text{m}$,使用 HKL Channel 5 软件处理 EBSD 数据;采用 Bruker 5010 能谱仪(EDS)进行成分分析。

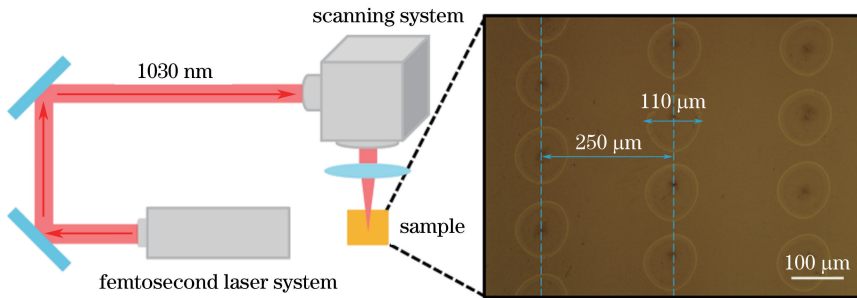


图 1 实验装置示意图

Fig. 1 Schematic of experimental setup

3 实验结果和分析

3.1 (111)面单晶硅在飞秒激光作用下的结果

(111)面单晶硅在不同能量飞秒激光单脉冲作用下的 FESEM 形貌和 EBSD 晶粒取向分布图(OIM)如图 2 所示。OIM 图中的插图提供了激光能量为 $10 \mu\text{J}$ 时材料的晶粒取向信息。OIM 图中颜色越接近插图中(111)角显示的蓝色区域,代表该区域晶粒取向越接近(111)方向;颜色越接近(100)角的红色,代表该区域晶粒取向越接近(100)方向。

由 FESEM 的结果可以看出,脉冲能量为 $10 \mu\text{J}$ 时,样品表面没有明显的变化;当脉冲能量为 $20 \mu\text{J}$ 时,

样品表面开始出现激光作用影响区；随着脉冲能量的增大，激光作用影响区面积增大；当脉冲能量大于 140 μJ ，激光作用影响区面积基本保持不变。

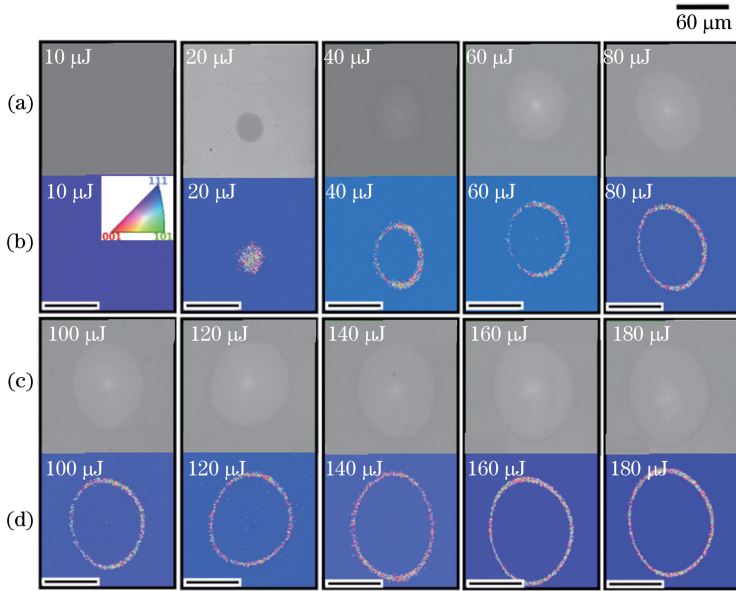


图 2 不同激光脉冲能量下硅(111)面的(a)(c) FESEM 形貌和(b)(d) OIM 图
 Fig. 2 (a)(c) FESEM morphologies and (b)(d) OIM images of Si (111) surface irradiated by femtosecond lasers with different pulse energies

从 OIM 图中可以看出，当脉冲能量为 10 μJ 时，整个区域均为(111)面单晶硅，飞秒激光对材料性能没有影响；当脉冲能量达到 20 μJ 时，OIM 图中显示出与(111)面单晶硅母材明显不同的区域，该区域正好对应 FESEM 图中可观察到的激光作用影响区；当脉冲能量为 40~180 μJ 时，OIM 图中的晶粒取向变化只存在于激光作用影响区的边缘，激光作用中心区域的晶粒取向与母材相同。

3.2 (100)面单晶硅在飞秒激光作用下的结果

(100)面单晶硅在飞秒激光单脉冲作用下的 FESEM 形貌和 OIM 图如图 3 所示。与(111)面结果类似，

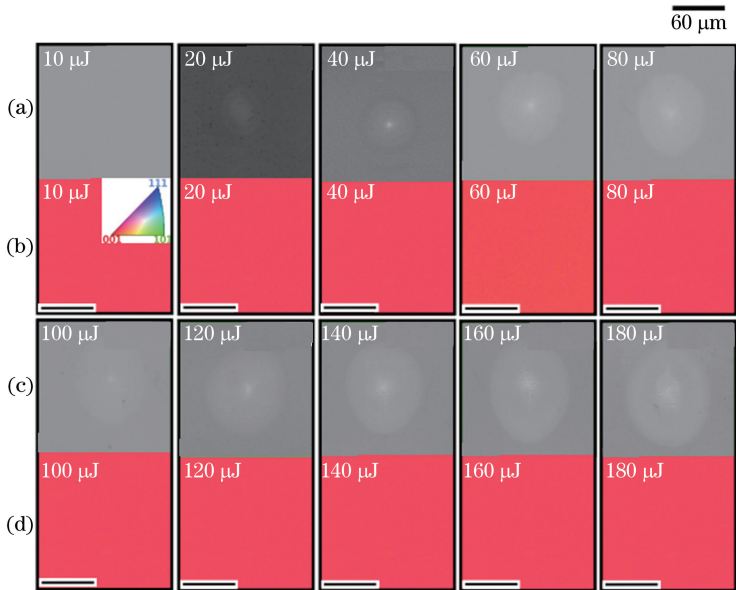


图 3 不同激光脉冲能量下硅(100)面的(a)(c) FESEM 形貌和(b)(d) OIM 图
 Fig. 3 (a)(c) FESEM morphologies and (b)(d) OIM images of Si (111) surface irradiated by femtosecond lasers with different pulse energies

当脉冲能量为 10 μJ 时, FESEM 形貌结果显示样品表面没有明显变化; 当脉冲能量从 20 μJ 开始逐渐增大时, 激光作用影响区的面积也逐渐增大, 当脉冲能量大于 140 μJ 时, 激光作用影响区基本保持不变。但是, (100) 面与 (111) 面单晶硅的 OIM 图存在明显差异。在本实验条件下, (100) 面单晶硅在飞秒激光作用下的晶粒取向没有发生改变, 与母材晶粒取向相同。

3.3 不同晶面单晶硅在飞秒激光作用下的差异分析

FESEM 结果显示, 飞秒激光与单晶硅作用时存在一个能量密度阈值。当激光能量密度小于该阈值时, 激光的作用对材料性质不会产生任何影响; 当激光能量密度超过该阈值时, 激光的作用导致材料性质被改变或破坏。由于实验中采用的飞秒激光的能量呈高斯分布, 随着脉冲能量的增加, 光斑中超过材料破坏阈值的区域面积也会增大, 这就是当飞秒激光作用单晶硅时, 其影响区面积随脉冲能量的增加而增大的原因。FESEM 结果同时也表明, (100) 面和 (111) 面单晶硅在飞秒激光作用下的破坏阈值大致相同。材料的破坏阈值可表示为^[17]

$$F = \frac{8E}{\pi\omega_0^2}, \quad (1)$$

式中 E 为单脉冲能量, ω_0 为光斑直径。由于本实验装置中存在约 20% 的能量损耗, 因此实际上本实验条件下单晶硅的破坏阈值约为 0.34 J/cm²。

由 OIM 图可知, 不同晶面的单晶硅与飞秒激光作用时存在明显的差异。(111) 面单晶硅在激光作用影响区边缘出现了晶粒取向变化。为了探讨 (111) 面单晶硅 OIM 图中取向改变区形成的原因, 将 (111) 面和 (100) 面的图像质量 (IQ) 进行对比, 如图 4 所示。IQ 图代表采集取向信息时的信号质量高低, 图像明暗对比越明显, 信号质量好, 并且颜色越趋向黑色, 代表取向信号质量越差, 黑色表示无法获得取向信息^[18-19]。

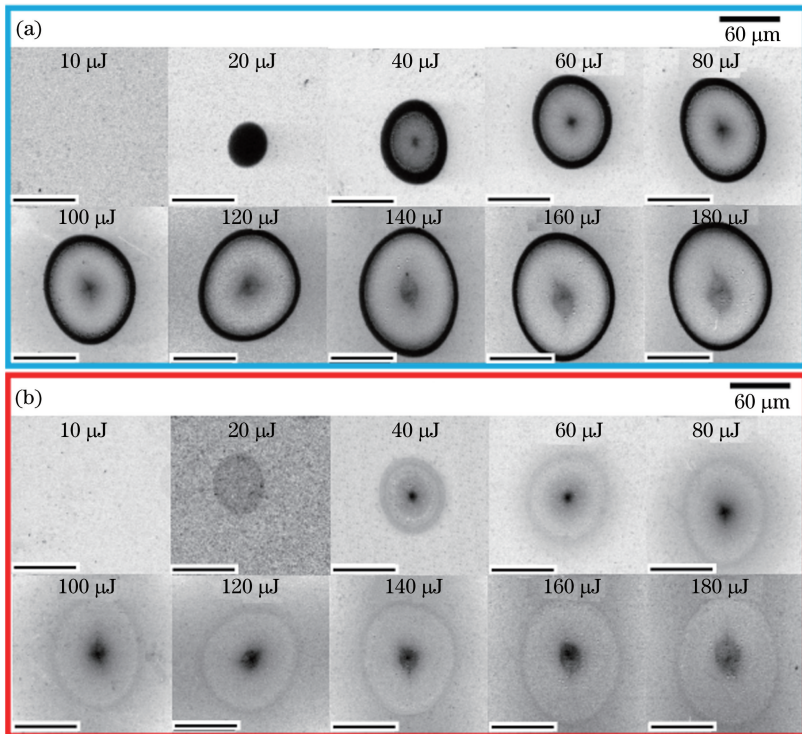


图 4 不同脉冲能量下单晶硅表面的 IQ 图。(a) (111) 面; (b) (100) 面

Fig. 4 IQ images of Si surfaces irradiated by femtosecond lasers with different pulse energies.

(a) (111) surface; (b) (100) surface

图 4(a) 为 (111) 面单晶硅受不同脉冲能量的激光作用后的 IQ 图。与图 2 对比可以发现, 信号丢失区正好对应 OIM 图中的取向变化区。因此, 取向变化并不是因为该区域发生了从单晶向多晶的转变, 信号丢失的原因可能为样品表面生成氧化物、表面不平整及单晶硅向非晶硅的转变。

由于 EBSD 技术是通过电子作用于材料晶格而衍射出的花样来获得晶体学信息, 如果材料表面形成氧

化物,会造成衍射花样的丢失。为了确定样品表面在飞秒激光作用下是否存在氧化现象,对所有样品进行了能谱分析,结果表明,激光作用区均只存在硅元素。图 5 为单晶硅(111)面在 $40 \mu\text{J}$ 单脉冲作用后的样品表面形貌及能谱分析结果,可以看出激光作用后样品表面未出现氧化现象。

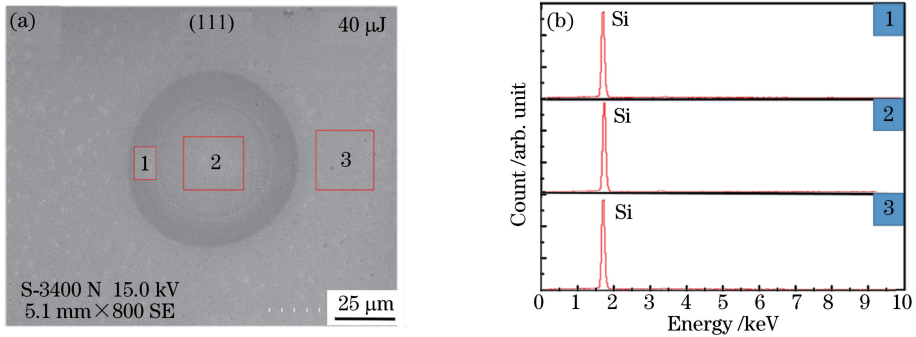


图 5 $40 \mu\text{J}$ 激光作用后的硅(111)面。(a) 样品表面形貌；(b) 样品不同区域的能谱

Fig. 5 Si (111) surface irradiated by femtosecond laser with pulse energy of $40 \mu\text{J}$. (a) Surface topography of sample; (b) energy spectra of samples

飞秒激光的作用会引起硅表面形貌的改变,当光斑中心能量较高、去除材料较多时,光斑中心 EBSD 信号的质量会下降。但是,对比图 4(a)、(b)中较大单脉冲能量作用后的硅(111)和(100)面,可以发现(100)面脉冲边缘区依然没有出现取向信息丢失的情况,说明激光脉冲作用导致的表面不平整并不是造成 EBSD 信号丢失的原因。

综上所述,(111)面单晶硅的激光作用影响区边缘出现的 OIM 图晶粒取向的改变和 IQ 图取向信号的丢失表明该区域发生了单晶硅向非晶硅的转变。

实验中采用的激光器的波长为 1030 nm,单光子能量为 1.21 eV。硅在 300 K 时的禁带宽度为 1.12 eV,即激光光子能量略高于硅的禁带宽度,因此当飞秒激光脉冲作用于硅表面时,硅中价带电子既可以通过多光子吸收激光能量^[20],也可以通过单光子吸收激光能量。当激光能量密度超过材料刻蚀阈值时,材料吸收激光能量,并以等离子体向外喷发的形式进行蚀除。等离子体的喷发几乎带走吸收的全部激光能量,使得激光作用区域内的温度骤然下降,几乎无热影响,从而使得表面材料去除后的新表层保持和母材相同的晶粒取向。当激光能量密度低于材料刻蚀阈值时,价带电子吸收的激光能量跃迁到导带变为自由电子,这些自由电子会吸收飞秒激光脉冲后续的能量,并将能量传递给声子(晶格)(响应时间约为几皮秒)。如果激光能量密度较高,电子与晶格碰撞会导致硅原子偏离原来的位置,造成原来有序的晶格结构被打乱,随后的快速冷却过程导致硅晶格呈现无序性,从而造成单晶硅的非晶化^[21-24]。如果激光能量密度较低,材料将不发生任何变化。由此可见,当具有足够能量的飞秒激光脉冲作用于单晶硅时,光斑中心高能量密度区域出现刻蚀现象,刻蚀后的表层保持和母材相同的晶粒取向;在光斑边缘低能量密度区域,激光的作用对材料不产生任何影响;在光斑中心高能量密度区域与光斑边缘低能量密度区域的中间区域,出现单晶硅的非晶化,从而导致 EBSD 信号发生改变。

飞秒激光脉冲作用下的(111)面和(100)面单晶硅的差异可能缘于两者原子排布不同。硅晶胞为金刚石结构,如图 6 所示,近似于由两个面心立方的晶格沿体对角线位移 $1/4$ 的长度而构成,带红色三角符号的原子构成硅晶胞的两个面心立方晶格中的一个。在 300 K 时,硅晶格常数 $a = 54.305 \text{ nm}$,硅原子半径 $r = 11.7 \text{ nm}$ 。对于(100)面单晶硅,相邻原子层面间距 $A_1 = a/4 = 13.6 \text{ nm}$ 。对于(111)面单晶硅,出现两个面间距,相距较近的两个面间距 $B = a\sqrt{3}/12 = 8.2 \text{ nm}$,此距离小于硅原子半径,因此两层原子几乎在一个面上构成一层密排面;相邻的密排面间距 $A_2 = a\sqrt{3}/4 = 23.1 \text{ nm}$,比(100)面原子层距离大,原子层之间结合力较弱,晶格缺陷易在面层间形成和扩展。当飞秒激光脉冲作用于材料表面时,(100)面和(111)面原子发生偏移,但(100)面原子层间距较小,面与面之间的作用力较强,相同能量密度作用下(100)面原子不易偏离原始位置,(100)面较小的层间距也有利于偏离原始位置的原子回到初始状态,而(111)面原子层间距大,导致原子偏移后不易回到初始状态。

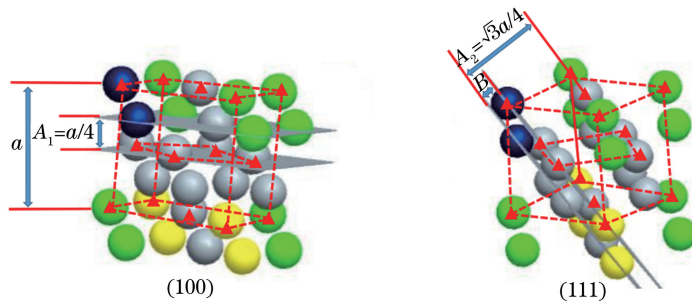


图 6 单晶硅(100)面和(111)面的原子分布示意图

Fig. 6 Atomic distribution diagrams of monocrystal Si (100) and (111) surfaces

4 结 论

研究了不同能量的飞秒激光对(111)面和(100)面本征单晶硅的作用。飞秒激光对单晶硅的破坏阈值约为 0.34 J/cm^2 ，当激光能量密度高于破坏阈值时，单晶硅(111)面和(100)面的飞秒激光影响区面积均随脉冲能量的增加而增大。此外，在相同飞秒激光作用下，单晶硅(111)面存在非晶区，而(100)面没有产生非晶区。较高的能量密度导致硅的刻蚀，而较低的能量密度和较快的冷却速度导致单晶硅转变为非晶硅。不同晶面在相同飞秒激光作用下产生的明显差异可能是由原子排布差异导致的，有待下一步的深入研究。

参 考 文 献

- [1] Fan P, Bai B, Long J, *et al.* Broadband high-performance infrared antireflection nanowires facily grown on ultrafast laser structured Cu surface[J]. *Nano Letters*, 2015, 15(9): 5988-5994.
- [2] Long J, Pan L, Fan P, *et al.* Cassie-state stability of metallic superhydrophobic surfaces with various micro/nanostructures produced by a femtosecond laser[J]. *Langmuir*, 2016, 32(4): 1065-1072.
- [3] Joglekar A P, Liu H, Meyhöfer E, *et al.* Optics at critical intensity: Applications to nanomorphing[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2004, 101(16): 5856-5861.
- [4] Kawata S, Sun H B, Tanaka T, *et al.* Finer features for functional microdevices[J]. *Nature*, 2001, 412(6848): 697-698.
- [5] Wu D, Wu S Z, Niu L G, *et al.* High numerical aperture microlens arrays of close packing [J]. *Applied Physics Letters*, 2010, 97(3): 031109.
- [6] Xia H, Wang J, Tian Y, *et al.* Ferrofluids for fabrication of remotely controllable micro-nanomachines by two-photon polymerization[J]. *Advanced Materials*, 2010, 22(29): 3204-3207.
- [7] Sugioka K, Cheng Y. Ultrafast lasers-reliable tools for advanced materials processing [J]. *Light: Science & Applications*, 2014, 3(4): e149.
- [8] Cheng J, Liu C, Shang S, *et al.* A review of ultrafast laser materials micromachining[J]. *Optics & Laser Technology*, 2013, 46: 88-102.
- [9] Sun L, Qin Y, Cao Q, *et al.* Novel photocatalytic antibacterial activity of TiO_2 microspheres exposing 100% reactive {111} facets[J]. *Chemical Communications*, 2011, 47(47): 12628-12630.
- [10] Wang H, Gao J, Guo T, *et al.* Facile synthesis of AgBr nanoplates with exposed {111} facets and enhanced photocatalytic properties[J]. *Chemical Communications*, 2012, 48(2): 275-277.
- [11] Kwak D, Kim J, Park S, *et al.* Why is (111) silicon a better mechanical material for MEMS: Torsion case[C]. *ASME 2003 International Mechanical Engineering Congress and Exposition*, 2003: 259-264.
- [12] Hua X S, Zhang Y J, Wang H W. The effect of texture unit shape on silicon surface on the absorption properties[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2010, 94(2): 258-262.
- [13] Pal P, Sato K. A comprehensive review on convex and concave corners in silicon bulk micromachining based on anisotropic wet chemical etching[J]. *Micro and Nano Systems Letters*, 2015, 3(1): 1-42.
- [14] Römer G, Huis A J, Meijer J, *et al.* On the formation of laser induced self-organizing nanostructures [J]. *CIRP Annals-Manufacturing Technology*, 2009, 58(1): 201-204.
- [15] Crawford T H R, Botton G A, Haugen H K. Crystalline orientation effects on conical structure formation in

- femtosecond laser irradiation of silicon and germanium[J]. Applied Surface Science, 2010, 256(6): 1749-1755.
- [16] Sedao X, Maurice C, Garrelie F, *et al.* Influence of crystal orientation on the formation of femtosecond laser-induced periodic surface structures and lattice defects accumulation[J]. Applied Physics Letters, 2014, 104(17): 171605.
- [17] Krüger J, Kautek W. Ultrashort pulse laser interaction with dielectrics and polymers[M]. Berlin: Springer Berlin Heidelberg, 2004: 247-290.
- [18] Wright S I, Nowell M M. EBSD image quality mapping[J]. Microscopy and Microanalysis, 2006, 12(1): 72-84.
- [19] Gimpel T, Höger I, Falk F, *et al.* Electron backscatter diffraction on femtosecond laser sulfur hyperdoped silicon[J]. Applied Physics Letters, 2012, 101(11): 111911.
- [20] Kaiser A, Rethfeld B, Vicanek M, *et al.* Microscopic processes in dielectrics under irradiation by subpicosecond laser pulses[J]. Physical Review B, 2000, 61(17): 11437.
- [21] Kiani A, Venkatakrishnan K, Tan B. Micro/nano scale amorphization of silicon by femtosecond laser irradiation[J]. Optics Express, 2009, 17(19): 16518-16526.
- [22] Jia J, Li M, Thompson C V. Amorphization of silicon by femtosecond laser pulses[J]. Applied Physics Letters, 2004, 84(16): 3205-3207.
- [23] Kiani A, Venkatakrishnan K, Tan B. Direct laser writing of amorphous silicon on Si-substrate induced by high repetition femtosecond pulses[J]. Journal of Applied Physics, 2010, 108(7): 074907.
- [24] Saring P, Baumann A L, Kontermann S, *et al.* Characterization of electrical contacts on silicon (100) after ablation and sulfur doping by femtosecond laser pulses[C]. Solid State Phenomena, 2014, 205: 358-363.