

飞秒激光在硅表面诱导微结构

王积翔 冉玲苓* 孔德贵 高扬 李彦超 吴文智 高亚臣 常青

(黑龙江大学电子工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150080)

摘要 利用飞秒激光直写加工平台,对飞秒激光脉冲与半导体硅材料相互作用进行了研究。在不同的激光功率和脉冲数作用下,通过定点辐照和扫描方式在硅表面进行微结构诱导。用扫描电子显微镜对表面诱导结构进行表征,实验发现激光功率和脉冲数影响诱导微结构的形貌和周期,并发现诱导得到的周期性条纹结构的取向与诱导激光的偏振方向有关,通过调整激光的偏振方向可以有效地控制结构的取向。通过扫描的方式,可以在硅材料表面制备排列规则的周期结构。依据实验结果,分析了脉冲数对周期性条纹结构周期变化的影响。研究结果为硅材料表面微结构加工提供了参考。

关键词 激光光学;飞秒激光;微结构;偏振

中图分类号 O437 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/AOS201434.s114002

Microstructures on the Surface of Si Induced by Femtosecond Laser

Wang Jixiang Ran Lingling Kong Degui Gao Yang Li Yanchao Wu Wenzhi
Gao Yachen Chang Qing

(College of Electronic Engineering, Heilongjiang University, Harbin, Heilongjiang 150080, China)

Abstract By using femtosecond laser direct writing platform, the interaction between femtosecond and semiconductor silicon material are studied. The formation of microstructure on silicon under fixed dot irradiation and scan with femtosecond laser pulse at different laser power and pulses is described. Scanning electron microscopy is used for observing the morphologies of the surface microstructure. It is experimentally demonstrated that the period and morphology of fabricated microstructures is effected by the laser power and pulse number. The orientation of the period stripe is effected by the polarization direction of the incident femtosecond laser. We can control the period stripe orientation by adjusting the polarization direction of the incident laser. Large area of microstructures can be induced on the surface of material by scanning. According to the experimental results, the effect of pulse number on period is analysed. The results provide a reference to the silicon surface microstructures processing.

Key words laser optics; femosecond laser; microstructure; polarization

OCIS codes 140.3390; 140.3610; 140.7090

1 引 言

激光可以在金属、电介质和半导体等材料上制备出周期性表面微结构^[1-4]。材料表面微结构的形貌和周期也因材料、光源和辐照参数的不同而多种多样。飞秒激光在材料表面制备出的微结构在很多方面都已经表现出潜在的应用性:对光吸收效率的

提高^[5-6]、对材料发光效率的增强^[7]、对材料光热转换效率的改善^[8]。同时飞秒激光制备材料表面微结构在光电子、热辐射源和生物光学器件等方面都将表现出一定的应用价值。本文利用飞秒激光直写加工平台,研究了飞秒激光脉冲与半导体硅材料的相互作用并分析了脉冲数对周期性条级结构周期变化

收稿日期: 2013-09-01; **收到修改稿日期**: 2013-10-01

基金项目: 国家自然科学基金(61108018,61275117,61204007)、中国博士后科学基金(2012M511002)、黑龙江省高校电子工程重点实验室开放课题、黑龙江省自然科学基金(F201431)

作者简介: 王积翔(1979—),男,硕士,讲师,主要从事飞秒激光微加工、光电控制等方面的研究。

E-mail: wangjixiang@163.com

* **通信联系人**。E-mail: ranlingling221@126.com

的影响。

2 实验结果与讨论

实验采用 Ti:Sapphire 激光系统输出激光的脉冲宽度为 120 fs, 中心波长为 800 nm, 重复频率为 1~1000 Hz, 脉冲能量在 0~600 mW 可调, 脉冲数目通过机械快门控制并通过物镜聚焦到样品表面。对 Si 进行了不同脉冲数目的定点辐照和扫线实验研究。实验均在大气中进行, 采用电荷耦合器件 (CCD) 实时观测实验过程。实验过程中和实验后分别采用 Nikon 光学显微镜与场发射扫描电镜 (SEM) 对飞秒激光作用样品表面进行微观形貌分析。

采用 5× 聚焦物镜, 将单脉冲能量为 18 μJ 的飞秒激光脉冲聚焦在样品表面, 图 1 给出了 2 个脉冲作用后的结果。从图 1 中可以观察到纳米粒子, 纳米粒子的直径在 50~100 nm。纳米粒子的形成经分析是由冲击波造成的^[9], 当作用在硅表面的飞秒激光能量高于硅的切削阈值时, 多光子离化和碰撞离化作用导致硅表面形成等离子体薄层, 后续的激光与表面等离子体相干, 电子能量突然释放会在激光辐照区域形成冲击波, 冲击波向各个方向传播, 向材料内部压缩固体硅, 向材料外部压缩空气, 热融化和爆炸性的沸腾同时发生在激光辐照区域, 高压的冲击波令融化的液体向周围喷溅^[10]。冲击波不断膨胀的过程中其波前的压力会逐渐减小至与周围气体压力一致, 这样空气会再次流回上述冲击波传输区, 在回流的过程中把一些已经冷却的纳米液滴拖

回激光辐照区域从而在激光辐照区域表面形成纳米粒子。

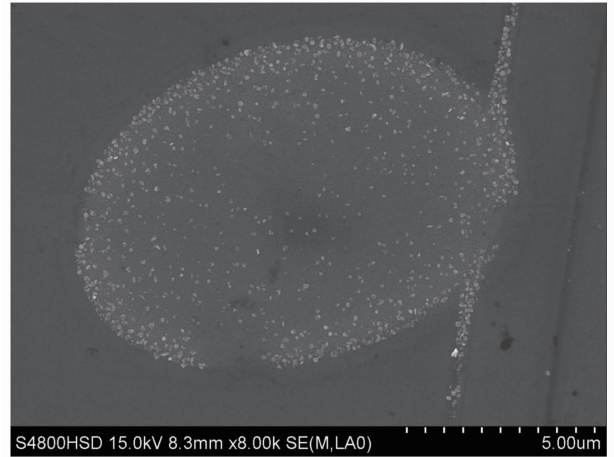


图 1 单脉冲能量为 18 μJ 条件下, 2 个脉冲诱导 Si 材料表面结构的扫描电镜图

Fig. 1 SEM images of the Si surface after irradiation with single pulse energy of 18 μJ with 2 pulses

当作用在硅表面的脉冲数目增加至 10, 可以在激光辐照区域清晰地观察到条纹结构, 如图 2(a) 所示, 同时也可以观察到纳米粒子。观察到的条纹结构周期大约为 710 nm, 其条纹走向垂直于辐照激光的偏振方向。这种条纹结构的典型特征是结构周期略小于入射激光波长。当辐照样品的激光能量密度在阈值附近或稍大于阈值时, 在样品表面可以诱导出形貌一致, 表面平整度较好的条纹周期性结构; 而当辐照样品的能量密度大于烧蚀阈值时, 诱导出的微结构部分会被破坏。

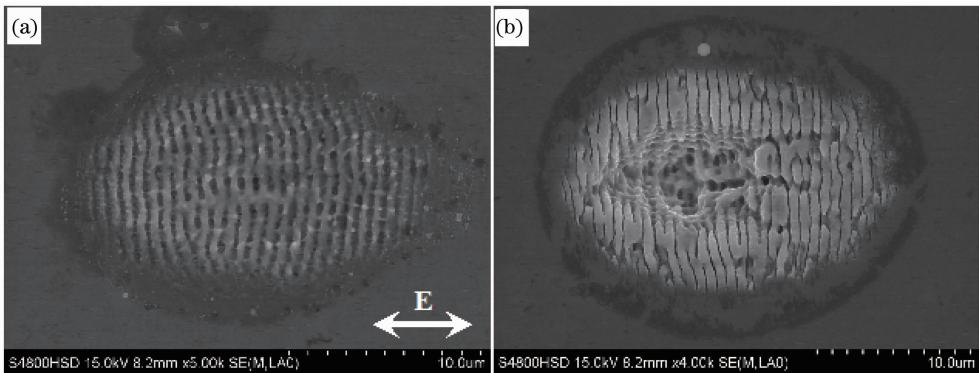


图 2 单脉冲能量为 18 μJ 条件下, 不同脉冲数目诱导 Si 材料表面结构的扫描电镜图片。(a) 10 个脉冲; (b) 100 个脉冲(入射激光束的偏振方向在图中用白色箭头标注)

Fig. 2 SEM images of the Si surface after irradiation with single pulse energy of 18 μJ with different pulse numbers.

(a) 10 pulses; (b) 100 pulses (direction of laser beam polarization is indicated by white arrows in the figure)

当作用在硅表面的脉冲数目增加至 100 时, 飞秒激光在硅材料表面诱导得到的结构如图 2(b) 所示, 从图中可以明显看出激光辐照区域的直径随着

作用脉冲数目的增加而增大, 而在激光辐照区域形成的条纹结构的周期随作用脉冲数目的增加也发生了变化, 条纹结构的周期减小至 660 nm。同时可以

明显地对比出不同脉冲数目作用后,形成的条纹结构的形貌发生了较大的变化。在激光辐照中心区域的微结构部分被破坏。随着入射激光脉冲数目的增多,条纹的周期没有明显的变化,但是条纹结构本身的形貌发生了较大的变化。如图 2(a)所示,当作用脉冲数目较少时,条纹结构类似正弦特征波纹,这种波纹存在明显的熔化特征,峰谷占空比基本为 1:1。当脉冲数目增加至 100 时,看到峰谷的占空比发生了明显的变化,谷部分只有很细的一条缝,并且明显的熔化特征基本消失了。

对固体材料表面进行微细扫描刻线是在其表面

制备微结构的另一种微加工方法。本文仍然采用与上述定点辐照相同的聚焦物镜和脉冲能量在不同的扫描速度下进行了飞秒激光在半导体硅表面扫描刻线研究。在实验中选用的扫描速度为 20,100,200,500 $\mu\text{m}/\text{s}$ 。如图 3(a)所示,在扫描速度为 500 $\mu\text{m}/\text{s}$ 时,在激光扫描区域得到了较均一的条纹结构。随着扫描速度的增加,在扫描中心区域逐渐出现破坏的结构,从图 3(b)中可以观察到这一趋势,直至中心区域出现明显的深沟结构如图 3(d)所示,这与定点辐照 100 个脉冲作用时辐照中心区域出现结构破坏的结果保持一致。

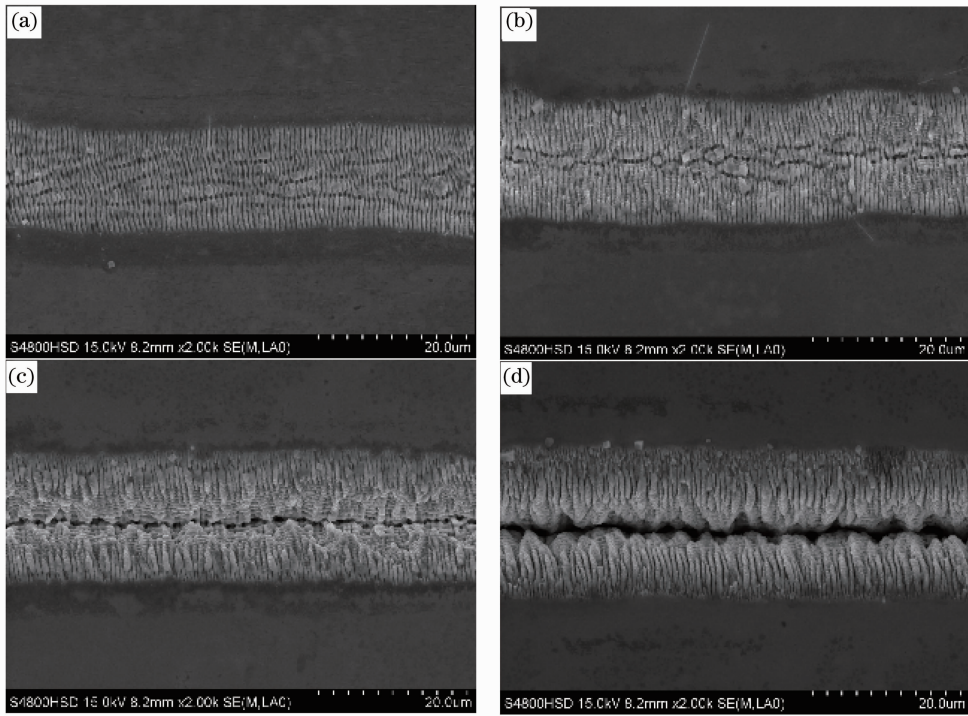


图 3 单脉冲能量为 18 μJ 条件下,不同扫描速度诱导材料表面结构的扫描电镜图。

(a) 500 $\mu\text{m}/\text{s}$; (b) 200 $\mu\text{m}/\text{s}$; (c) 100 $\mu\text{m}/\text{s}$; (d) 20 $\mu\text{m}/\text{s}$

Fig. 3 SEM images of the amorphous alloy sample irradiated by femtosecond laser pulses with single pulse energy of 18 μJ at various translation speeds. (a) 500 $\mu\text{m}/\text{s}$; (b) 200 $\mu\text{m}/\text{s}$; (c) 100 $\mu\text{m}/\text{s}$; (d) 20 $\mu\text{m}/\text{s}$

飞秒激光诱导材料表面微结构研究曾利用激光与表面等离子体相干理论来解释激光在金属、半导体和电解质表面形成条纹结构的现象。表面等离子体通常形成在自由电子丰富的金属表面,超短脉冲激光辐照半导体材料可以诱导半导体向金属转变,令固态半导体材料直接电离进入等离子体状态,飞秒激光辐照半导体激发的光学性质由材料中丰富的热电子决定,而不由固态的半导体本身性质决定。电子的激发和等离子体的形成以及等离子与激光的相互作用对激光诱导材料表面微结构起到了重要的作用。

实验中选用的激光脉冲能量略高于硅的切削阈值,在飞秒激光辐照区域材料发生熔化和切削,硅材料呈现金属行为。飞秒激光与金属材料相互作用过程中,材料处于激发态,电子密度的变化会导致介电系数的变化,一些研究结果发现周期性条纹结构的周期有所变化,周期不由常温下材料的参数决定而取决于材料处于激发态时的参数。文献[11]曾报道条纹的周期与辐照条件、材料特性存在关系。激光在金属表面诱导的结构周期的减小与材料与空气界面表面电磁波有效折射率的变化存在关系。

对于线偏振激光来说,入射激光与激发的表面

等离子体相干在材料表面诱导得到的表面光栅的周期被描述为^[11]

$$\Lambda = \frac{\lambda}{\eta \pm \sin \theta}, \quad (1)$$

式中 λ 为入射激光的波长, θ 为激光的入射角, $\eta = k_s/k_o$, η 为空气介质界面的表面电磁波有效折射率, 这里 k_s 为表面等离子体波波数不同于光波数 $k_o = \omega/c$, c 是真空中光速, 它们之间满足以下关系:

$$k_s = k_o \left(\frac{\epsilon_1 \epsilon_2}{\epsilon_1 + \epsilon_2} \right)^{1/2}, \quad (2)$$

式中 ϵ_1 材料的介电函数, ϵ_2 是空气的介电常数 ($\epsilon_2 = 1$)。对于表面电磁波要求:

$$\text{Re}(\epsilon_1) < 0, \quad |\epsilon_1| > |\epsilon_2|, \quad (3)$$

因此只有 $\text{Re}(\epsilon_1) < -1$ 的金属材料才能支持表面电磁波。

通过(1)式可以看出周期性条纹结构的尺寸可以通过调整入射激光的波长、入射角度, 以及有效折射率来实现。根据(2)式, 条纹周期主要取决于飞秒激光辐照材料表面时激发材料的介电常数的 ϵ_1 。考虑电子的碰撞吸收, 材料的介电常数可表示为

$$\epsilon = 1 - \frac{\omega_{pe}^2}{\omega(\omega + i\nu_e)}, \quad (4)$$

式中 $\omega_{pe}^2 = 4\pi n_e e^2/m_e = 5.64 \times 10^4 \sqrt{n_e}$, ω_{pe} 为等离子体的频率, ω 为入射激光的频率, ν_e 为电子总的弹性碰撞频率, n_e 为电子密度, e 为电子电荷, m_e 为电子有效质量。 ϵ 的实部可表示为

$$\epsilon'_1 = 1 - \frac{\omega_{pe}^2}{\omega^2 + \nu_e^2}. \quad (5)$$

这里假定电子总弹性碰撞频率 $\nu_e = \omega$, 在实验过程中随着应用脉冲数目的增多, 激光烧蚀区域的直径增大, 这样电子数密度减小, 从而等离子体的频率也会减小, 考虑(5)式相当于 ϵ 的实部增大, 这样通过(1)式计算得到的条纹结构周期随着应用脉冲数目的增多而减小, 这与实验结果是一致的。由此看来激光诱导材料表面结构的形成并不决定于材料常态的物理特性, 而由飞秒激光辐照材料后激发的新的特性决定。

为了分析入射激光偏振方向对激光诱导条纹结构的影响, 调整入射激光的偏振方向与原激光偏振方向成 30° 的夹角, 调整后在硅材料表面诱导得到的表面条纹结构如图 4 所示。图 4(a)、(b) 分别为辐照脉冲数为 10 和 100 的激光诱导的表面条纹结构。从图 4 中可以看出, 激光辐照后诱导的条纹结构在偏振方向调整后依然垂直于激光偏振方向。条纹结构的周期也与偏振方向调整前基本一致, 条纹的进化过程也保持不变, 在激光辐照区域也观察到了纳米粒子和碎片等结构。由此总结激光的偏振方向仅仅影响激光诱导条纹结构的方向。利用这一关系, 可以通过调节入射激光的偏振方向来控制条纹结构的取向。

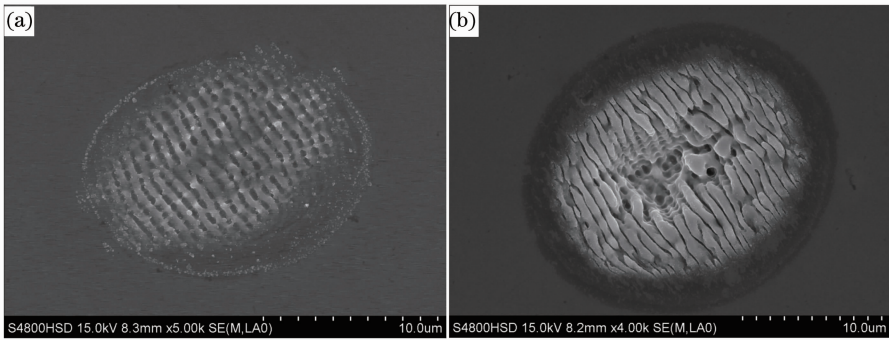


图 4 激光偏振方向改变 30° , 激光诱导条纹的扫描电镜图。(a) $N=10$; (b) $N=100$

Fig. 4 SEM images of the ripples induced by laser by adjusting the polarization direction to 30° . (a) $N=10$; (b) $N=100$

研究了高脉冲能量下飞秒激光诱导硅表面结构的变化情况, 当脉冲能量增大到 $55 \mu\text{J}$ 时, 入射脉冲数目大于 100, 可以在激光定点辐照区域周围观察到周期小于入射激光波长的条纹结构, 而在激光辐照区域中心形成了大周期结构。大周期结构的尺寸在 $1 \sim 2 \mu\text{m}$ 范围。从图 5(a)~(c) 可以观察到随着

脉冲数目的增加辐照区域的结构发生了明显的改变, 周期略小于入射激光波长的条纹结构逐渐消失, 大周期条纹结构由圆柱逐渐连接在一起有发展成圆环的趋势, 而辐照区域的中心已经明显的形成的深孔结构, 并且深孔的孔壁上可以观察到微结构。

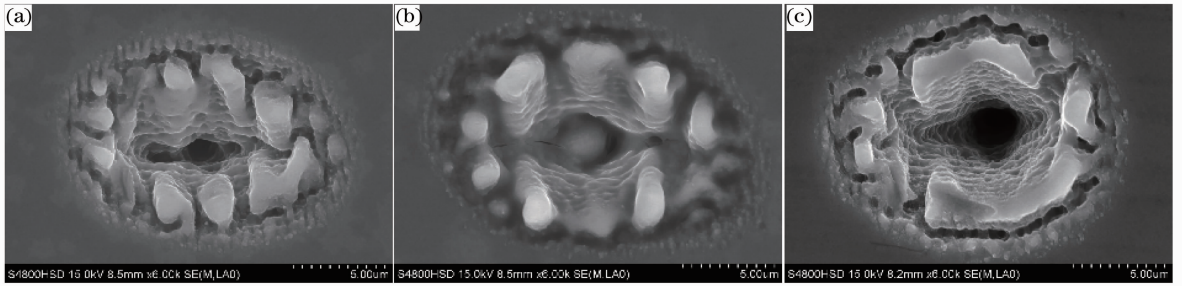


图 5 单脉冲能量为 $55 \mu\text{J}$ 条件下，不同脉冲数目诱导 Si 材料表面结构的扫描电镜图。

(a) 10 个脉冲；(b) 100 个脉冲；(c) 500 个脉冲

Fig. 5 SEM images of the Si surface after irradiation with single pulse energy of $55 \mu\text{J}$ with different pulse numbers. (a) 10 pulses; (b) 100 pulses; (c) 500 pulses

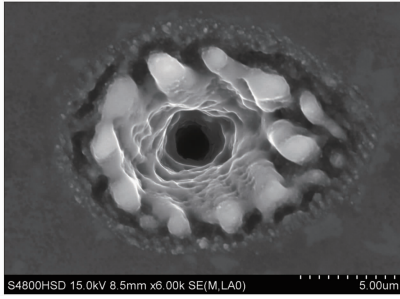


图 6 单脉冲能量为 $55 \mu\text{J}$ 条件下，激光偏振方向改变 30° ，激光诱导条纹的扫描电镜图

Fig. 6 SEM images of the Si surface after irradiation with pulse energy of $55 \mu\text{J}$ by adjusting the polarization direction to 30°

若改变入射激光的偏振方向，如图 6 所示，单脉冲能量为 $55 \mu\text{J}$ 条件下，激光偏振方向改变 30° ，诱导得到的结构除了方向也随着入射激光偏振方向的调整而发生了变化，结构的形貌和尺寸都与图 5(a) 保持一致。在此基础上还进行了线扫描的实验，如图 7 所示，与小能量的情况一样，随着扫描速度的增加，扫描区域形成结构的变化趋势基本不变。随着扫描速度的增加在扫描中心区域逐渐出现了深沟结构，同时在扫描区域形成的结构周期变化也与定点辐照是的变化趋势相同。

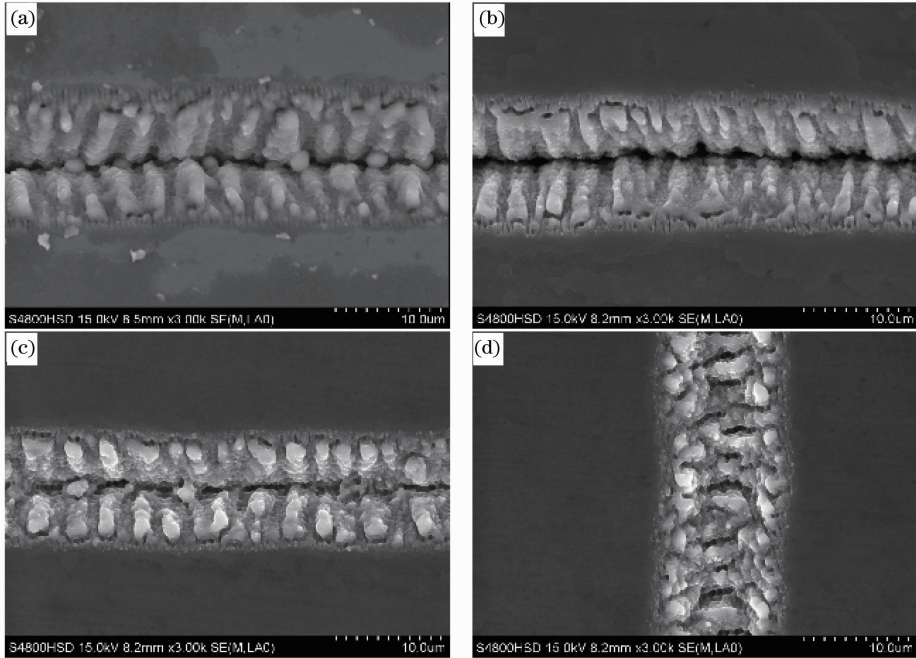


图 7 单脉冲能量为 $55 \mu\text{J}$ 条件下，不同扫描速度诱导材料表面结构的扫描电镜图。

(a) $20 \mu\text{m/s}$ ；(b) $100 \mu\text{m/s}$ ；(c) $200 \mu\text{m/s}$ ；(d) $200 \mu\text{m/s}$

Fig. 7 SEM images of the amorphous alloy sample irradiated by femtosecond laser pulses with single pulse energy of $18 \mu\text{J}$ at various translation speeds. (a) $20 \mu\text{m/s}$; (b) $100 \mu\text{m/s}$; (c) $200 \mu\text{m/s}$; (d) $200 \mu\text{m/s}$

3 结 论

采用飞秒激光微细加工系统对半导体 Si 材料表面进行定点辐照与线扫描,研究了飞秒激光在 Si 表面诱导纳米粒子和条纹结构的变化规律。研究结果表明,入射激光的偏振方向仅影响条纹的方向,应用的飞秒激光脉冲能量、脉冲数目均对诱导微结构的形貌有重要影响。条纹结构的周期小于入射激光波长,随着脉冲数目的增加周期逐渐减小。对这一现象进行机理分析,主要由于作用脉冲数目增多,激光烧蚀区域增大的同时电子数密度减小,最终入射激光与激发的表面等离子体相干在硅表面诱导得到的条纹周期减小。而纳米粒子结构的形成则归因于飞秒激光作用过程中冲击波的作用。飞秒激光诱导硅材料表面微结构的形成不决定于材料常态的物理特性而由飞秒激光辐照材料后激发的新的特性决定。

参 考 文 献

- 1 J Sipe, J Young, J Preston, *et al.*. Laser-induced periodic surface structure I. theory [J]. *Phys Rev B*, 1983, 27(2): 1141–1154.
- 2 Wu Tengfei, Zhou Changhe, Zhu Linwei. Periodic microstructures on chromium film induced by femtosecond laser [J]. *Chinese J Lasers*, 2010, 37(3): 722–725.
武腾飞, 周常河, 朱林伟. 飞秒激光诱导铬膜产生周期性微结构 [J]. *中国激光*, 2010, 37(3): 722–725.
- 3 Lingling Ran, Zhongyi Guo, Shiliang Qu. Self-organized periodic surface structures on ZnO induced by femtosecond laser [J]. *Appl*

- Phys A*, 2010, 100(2): 517–521.
- 4 Peng Yan, Wen Ya, Zhang Dongsheng, *et al.*. Effect of the relation between femtosecond laser power and pulse number for fabricating surface-microstructured silicon [J]. *Chinese J Lasers*, 2011, 38(12): 1203005.
彭 滢, 温 雅, 张冬生, 等. 飞秒激光功率与脉冲数的比例关系对制备硅表面微结构的影响 [J]. *中国激光*, 2011, 38(12): 1203005.
- 5 Liu Kui, Feng Guoying, Deng Guoliang, *et al.*. Difference in microstructures induced by femtosecond laser scanning on silicon surface at different temperatures [J]. *Chinese J Lasers*, 2012, 39(8): 0803003.
柳 岩, 冯国英, 邓国亮, 等. 飞秒激光扫描不同温度下的硅片诱导形成微结构的差别 [J]. *中国激光*, 2012, 39(8): 0803003.
- 6 A Y Vorobyev, A N Topkov, O V Gurin. Enhanced absorption of metals over ultrabroad electromagnetic spectrum [J]. *Appl Phys Lett*, 2009, 95(13): 121106.
- 7 A Y Vorobyev, V S Makin, C L Guo. Brighter light sources from black metal: significant increase in emission efficiency of incandescent light sources [J]. *Phys Rev Lett*, 2009, 102(23): 234301.
- 8 Taek Yong Hwang, A Y Vorobyev, Chunlei Guo. Enhanced efficiency of solar-driven thermoelectric generator with femtosecond laser-textured metals [J]. *Opt Express*, 2011, 19(S4): A824–A829.
- 9 N G Semaltianos, W Perrie, V Vishnyakov, *et al.*. Nanoparticle formation by the debris produced by femtosecond laser ablation of silicon in ambient air [J]. *Mater Lett*, 2008, 62(14): 2169–2174.
- 10 P Lorazo, L J Lewis, M Meunier. Thermodynamic pathways to melting, ablation, and solidification in absorbing solids under pulsed laser irradiation [J]. *Phys Rev B*, 2006, 73(13): 134108.
- 11 A Vorobyev, C Guo. Femtosecond laser structures of titanium implants [J]. *Appl Surf Sci*, 2007, 253(3): 7272–7280.

栏目编辑: 韩 峰