

飞秒激光诱导硅表面高频周期结构

李志明, 王玺, 聂劲松, 胡瑜泽

(国防科技大学 电子对抗学院, 安徽 合肥 230037)

摘要: 通过引入双温方程电子数密度模型, 德鲁德模型和波纹间隔理论 $\Lambda = \lambda/2\tilde{n}$, 得到高频波纹周期具有波长依赖性的特点, 分析了在辐射光通量接近损伤阈值时, 高频周期波纹在一定范围内接近 $\lambda/6 \sim \lambda/4$, 且随入射激光通量近似成正比。同时基于时域有限差分法(FDTD)的方法对飞秒激光辐照硅表面电场分布进行数值仿真, 在初始脉冲形成近波长波纹的情况下, 硅表面的电场再分布使得激光能量大多沉积在凹槽边缘, 产生高频周期性结构。在此基础上对初始凹槽深度和激发态下硅表面的光学性质(介电常数)进行分析, 得到了形成高频周期波纹的条件。该研究对于理解飞秒激光造成硅表面形成周期结构及其在加工硅材料领域具有重要的参考意义。

关键词: 双温方程; 高频周期性结构; 德鲁德模型; 二次谐波

中图分类号: TN244 **文献标志码:** A **DOI:** 10.3788/IRLA201847.0106003

High frequency femtosecond laser induced periodic spatial structure on silicon surface

Li Zhiming, Wang Xi, Nie Jinsong, Hu Yuze

(Electronic Warfare Institute, National University of Defense Technology, Hefei 230037, China)

Abstract: By introducing the electron density model of the two-temperature equation, the Drude model and the theory of $\Lambda = \lambda/2\tilde{n}$, it was found that the high frequency ripple period had the characteristics of wavelength dependence. It was analyzed that the high frequency period ripple was close to $\lambda/4 \sim \lambda/6$ in a certain range and was proportional to the incident laser fluence when the radiated light flux was close to the damage threshold. Besides, the electric field distribution on silicon surface irradiated by femtosecond laser was numerically simulated by FDTD method. The ripples formed by initial laser pulse on the silicon surface make most laser energy deposit on the edge of the groove, finally causing the generation of high-frequency periodic structure. What's more, through analyzing the initial groove depth and the optical properties (dielectric constant) of the excited silicon surface, the conditions for forming high-frequency periodic ripples were obtained. With the increase of dielectric constant which can be also expressed by the laser fluence, the surface morphology become more obvious. This study is of great significance for understanding the formation of high spatial frequency periodic structure of silicon surface caused by femtosecond laser and its application in the field of silicon materials processing.

Key words: two-temperature equation; HSFL; Drude model; second-harmonic

收稿日期: 2017-06-09; 修订日期: 2017-08-13

基金项目: 脉冲功率激光技术国家重点实验室基金(SKL2014ZR03)

作者简介: 李志明(1993-), 男, 硕士生, 主要从事激光与物质相互作用方面的研究。Email: 774762592@qq.com

通讯作者: 聂劲松(1971-), 男, 教授, 博士, 主要从事激光对抗应用方面的研究。Email: njs7001@sina.com

0 引言

飞秒激光因具有超短脉冲和超高功率等特点,在激光与物质的相互作用方面一直受到广泛的关注,自 1960 年硅表面周期性结构第一次被发现以来,飞秒激光诱导硅表面形成周期性结构成为一项突出的课题被研究^[1-2]。通常这种激光诱导表面周期性结构分为低频周期性结构(Low Frequency Laser Induced Periodic Spatial Structure, LSFL) 和 高频周期性结构(High Frequency Laser Induced Periodic Spatial Structure, HSFL),其中 HSFL 周期远小于入射光周期($\lambda/6 \sim \lambda/4$)^[3-4]。关于表面高频周期性结构的形成有很多理论解释,其中包括入射光与表面等离子体波(或是散射波)干涉^[5],孵化效应^[6]和二次谐波^[7]等。然而,直到现在对于 HSFL 的产生机理都没有明确的定义解释,根据前人的实验结果,发现模型 $\Lambda = \lambda/2\tilde{n}$ 很好地符合所测得的高频波纹周期^[8]。其次,通过德鲁德模型可以得到硅的折射率变化,发现高频波纹周期结构对入射波长有依赖性。在 2012 年, Yao 等人在金属表面利用 FDTD 的方法分析了初始凹槽结构对表面电场分布的影响,得到高频周期性波纹^[1]。在表面光栅结构上, Ming 等人发现表面周期性光栅凹槽对入射光与等离子体波具有促进耦合作用^[5]。同时在 2013 年, Zhang 等人在初始形成的凹槽结构下,基于电场的再分布模拟不同的微纳结构^[9]。2014 年,邵俊峰等人利用改进后的双温模型对飞秒激光烧蚀硅材料的热损伤与非热损伤进行了数值仿真,分析了单脉冲的损伤阈值及双脉冲的热累积效应,为电子及晶格温度的数值求解上提供了理论上的依据^[10]。

但关于具体形成高频周期波纹的机理,并未有相关文献进行详细介绍,特别是在最近几年在实验方面已有很多介绍,但在理论上很少说明。文中基于双温模型与德鲁德模型,计算得到了不同激光通量下的最大电子浓度,通过模型 $\Lambda = \lambda/2\tilde{n}$ 获得相应的激光通量与高频波纹周期的关系。同时引入电场再分布的概念,提供利用 FDTD 的方法,在初始形成的近波长波纹形貌上,讨论不同凹槽深度及介电常数对电场再分布的影响。又因为在高功率激光作用下,硅表面的光学性质会发生变化。因此探究了在硅表面的介电常数发生变化时,形成的凹槽对电场的再分布的影响,得到了形成高频周期波纹的机理及其条件。

1 高频波纹周期理论模型

在飞秒激光烧蚀硅材料中,能量沉积时间发生在流体动力学造成明显膨胀的时间之前,随后由于热与非热熔融两种机制造成表面结构发生变化。对于激光通量在熔融阈值附近,晶格在热过程中发生振动,并在几皮秒内发生熔化。但激光通量高于熔融阈值约两倍时,诱导激发产生的等离子体将在 1 ps 内导致固体向无序状态进行非热转变。在高重频脉冲下,连续脉冲之间的时间非常短以至于在下一个脉冲到达之前沉积的热量没有消散。因此,连续脉冲的能量大多聚焦在焦点附近。熔化后,残余的熔融层进行固化,液体在硅表面延伸并再次形成凝固层。而在第一个脉冲照射后,后续激光脉冲将作用在结构和性质改变后的硅材料上。这时硅的光学性质可由有效介电常数表示:

$$\epsilon_{Si} = \tilde{n}^2 = (\mathbf{n} + i\mathbf{k})^2 \quad (1)$$

式中: \mathbf{n} 为折射率; \mathbf{k} 为消光系数。硅的有效介电常数和折射率可以用德鲁德模型得到^[11]:

$$\epsilon_{Si}(N_e) = \epsilon_0 - \frac{W_p^2(N_e)}{w^2 \left(1 + i \frac{v}{w}\right)} \quad (2)$$

$$W_p = \sqrt{\frac{N(x, t) e^2}{m^*(x, t) \epsilon_0}} \quad (3)$$

$$\tilde{n} = \sqrt{\epsilon_0 - \frac{e^2 N_e}{\epsilon_0 m^* m w^2 \left(1 + i \frac{v}{w}\right)}} \quad (4)$$

式中: $w = \frac{2\pi c}{\lambda}$ 为入射激光角动量; W_p 为等离子体频率。图 1 为硅的有效折射率随电子密度而改变的示

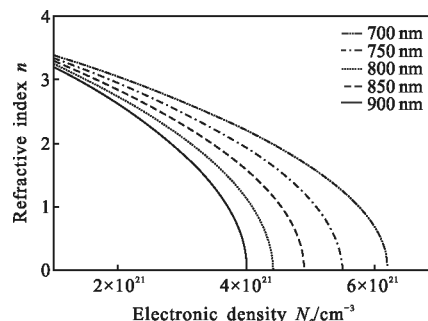


图 1 折射率在波长为 700、750、800、850、900 nm 随载流子浓度的演化图

Fig.1 Evolution of the refractive index n as a function of the carrier density at laser wavelengths of 700, 750, 800, 850, 900 nm

意图,随着电子浓度的增大,硅的有效折射率递减直至接近 0,且波长为 900 nm 时值最小。

将有效折射率带入模型 $\Lambda=\lambda/2\tilde{n}$,得到高频波纹周期随电子浓度的变化,如图 2 所示。在电子浓度接近损伤阈值浓度,波长为 800 nm 时,相应的波纹周期在范围 140~160 nm 递增。同时,随波长增加递增趋势越明显,说明高频周期性结构在低通量辐照下具有波长依赖性特点。

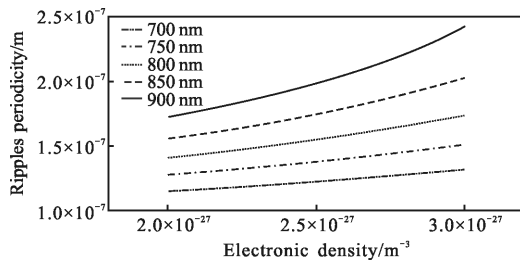


图 2 高频波纹周期随电子浓度的变化

Fig.2 HSFL as a function of electronic density

考虑到入射光通量的影响,基于双温方程,引入双光子吸收、电子扩散、俄歇复合等复杂过程,得到电子数密度方程^[12]:

$$\frac{\partial N_e}{\partial t} = \nabla \cdot (k_B T_e u_e \nabla N_e) + \frac{\sigma_1 I}{h\nu} + \frac{\sigma_2 I^2}{h\nu} - R_e \quad (5)$$

式中: R_e 为导带中自由电子由于俄歇复合损伤的电子率; $\frac{\sigma_1 I}{h\nu}$ 、 $\frac{\sigma_2 I^2}{h\nu}$ 分别为单光子和双光子吸收项; $u_e = e/(m_e v)$ 为载流子迁移率。自由载流子动量不仅会影响载流子扩散,能量弛豫,同时也会收到温度的影响。在公式(6)中,电子数密度受电子和晶格的温度影响,用偏微分方程描述:

$$C_e \frac{\partial T_e}{\partial t} = \nabla \cdot (k_e \nabla T_e) - \gamma(T_e - T_{Si}) + S(x, t) \quad (6)$$

$$C_{Si} \frac{\partial T_{Si}}{\partial t} = \nabla \cdot (k_{Si} \nabla T_{Si}) + \gamma(T_e - T_{Si}) \quad (7)$$

式中:关于电子-声子耦合系数为 $\gamma_2 = \frac{C_e}{\tau_y}$,自由载流子的特定热容为 $C_e = \frac{3}{2} k_B N_e$, $\tau_y = \tau_y^0 \left[1 + \left(\frac{N_e}{N_{th}} \right) \right]$, $N_{th} = 6.02 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 和 $\tau_y^0 = 240 \text{ fs}$,这里根据实际情况, τ_y 的值限制在 2 ps 内^[7],详细参数见参考文献[12],激光光源项为:

$$S(x, t) = \left[(h\nu - E_g) \frac{\sigma_1 I}{h\nu} + (h\nu - E_g) \frac{\sigma_2 I^2}{h\nu} + \sigma_{FCA} I \right] +$$

$$E_g R_e - \frac{3}{2} k_B T_e \frac{\partial N_e}{\partial t} \quad (8)$$

其中自由载流子吸收被忽略。图 3 为激光通量在 0.15~0.25 J/cm²(接近脉冲的损伤阈值)时,诱导的高频波纹周期变化曲线,连续脉冲形成的波纹周期接近 $\lambda/4 \sim \lambda/6$,且波纹周期随入射激光通量近似成正比。

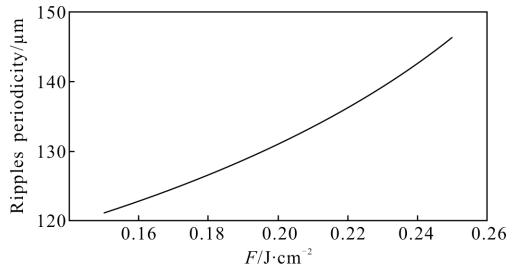


图 3 800 nm 波长下,高频波纹周期随入射光通量的演变

Fig.3 Evolution of HSFL with the laser fluence under the wavelength of 800 nm

2 基于 FDTD 模拟高频周期微纳结构的形成

当初始激光脉冲诱导硅表面形成近波长周期波纹后,后续的激光辐照硅表面的电场再分布使得能量主要沉积凹槽边缘,从而造成高频周期性波纹的产生,已有的工作表明:(1)波纹开始出现在主要由第一激光脉冲引起的表面缺陷处,并且随着照射的脉冲数目的增加而纵向地增长;(2)在连续脉冲照射之后,在演化过程中初始波纹位置保持不动。为了探究初始形成的低频周期波纹对后来 HSFL 形成的影响,建立了初始 FDTD 模型进行分析,首先提出初始飞秒脉冲激光光波与激发等离子体波(或散射波)干涉形成的初始波纹形貌。根据 Bonse 等人提出的 Sipe-Drude 模型^[13],当初始入射脉冲激光通量接近损伤阈值时,初始波纹周期接近入射光波长,基于此建立如图 4 所示的 FDTD 模型。

图 4(a)为三维硅表面初始凹槽模型,根据参考文献[14]中当初始脉冲略低于损伤阈值时,形成的凹槽宽度 d 接近 0.3 μm ,长度 L 根据激光光束半径和扫描参数进行选取,这里取 6 μm ,光束半径为 15 μm 。边界条件选取为完美边界条件,光源选择平面光束,强度归一化处理,FDTD 仿真计算时间精度为 0.1 fs,空间精度为 0.01 μm ,入射光波长取 800 nm,初始波纹周期选取近似等于入射光波长大小。在未激发态下,硅表面介电常数为 $\epsilon_{Si} = 13.64 + 0.048i$ 。在初

始脉冲造成的周期性波纹下，当激光能量低于损伤阈值，如图 5 所示，随着入射激光通量增加，初始波纹凹槽的深度 h 值变大。模型中初始形成的凹槽深度为 $0.15、0.3、0.5 \mu\text{m}$ ，电场逐渐分布在凹槽边缘，继而形成新的凹槽。同时在图 5(c)中可以发现在凹槽边缘最左右两处有近波长波纹周期的电场分布，这里可以用 Sipe 理论中入射光与表面散射波干涉形成近波长波纹解释^[15]。图 6 为 $x-z$ 轴平面上的光场分布，凹槽内电场强度随高度 h 的增大而减少反而在边缘上的电场强度增大，同样解释了在凹槽之间的部分能量汇聚再次形成新的沟槽从而形成高频周期性波纹。其次，在参考文献[9, 16-18]中的实验及

理论结果证明该模型的仿真合理性。

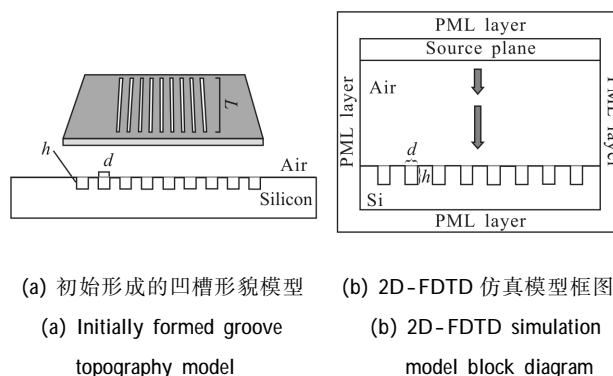


图 4 二维仿真模型

Fig.4 Two-dimensional simulation model

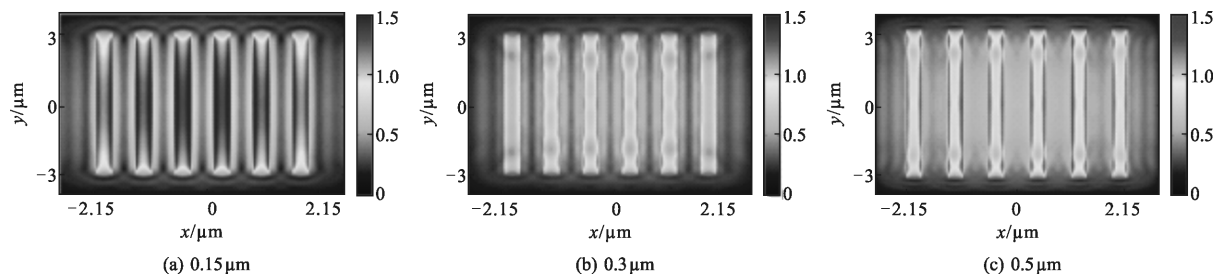


图 5 不同凹槽深度下初始表面结构上的电场分布

Fig.5 Electric field distribution on the initial surface structure under different groove depths

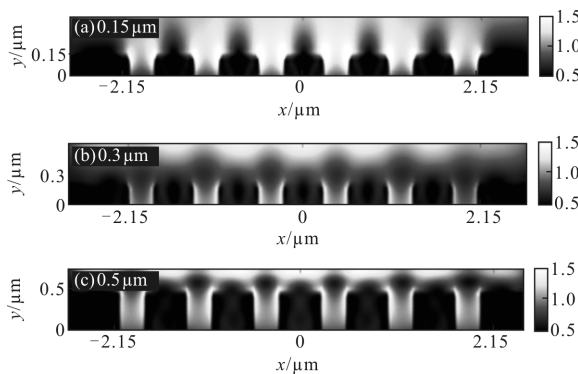


图 6 不同凹槽深度下初始表面结构上的电场分布截面图

Fig.6 Cross-section of electric field distribution on the initial surface structure under different groove depths

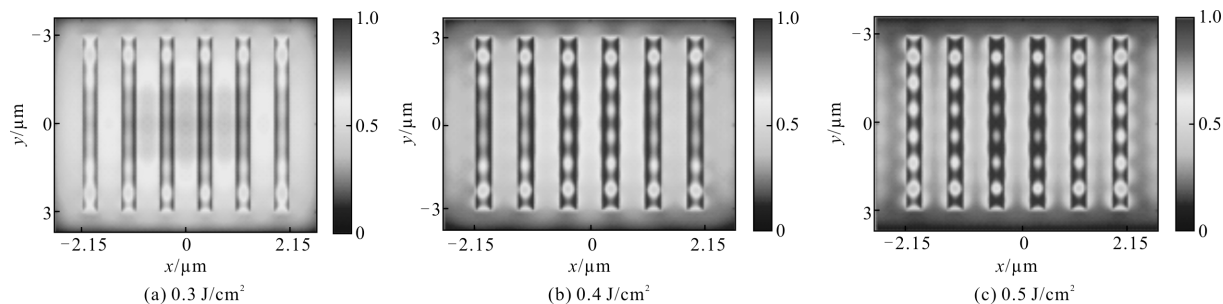


图 7 不同介电常数下初始表面结构上的电场分布

Fig.7 Electric field distribution on the initial surface structure under different dielectric constant

由于硅表面的电场分布取决于入射光同时与散射光和表面等离子波的作用结果，前者主要是由表面结构造成，后者则因为激发的高浓度电子密度。在高重频脉冲辐照下，表面产生的等离子体影响不能忽略，在 FDTD 仿真中，为了解决激发等离子体的影响，这里可以通过德鲁德模型计算激发态下硅的介电常数。如图 7 所示，凹槽深度 h 统一为 $0.3 \mu\text{m}$ ，计算激光入射通量为 $0.3、0.4、0.5 \text{ J/cm}^2$ 时硅的介电常数分别为 $4.77+3.47i、-1.13+5.75i、-8.50+8.59i$ ，定性分析入射硅表面激光通量的变化对电场分布的影响。由图 7(a)~(c)可以发现电场分布越来越集中在凹槽内部，并形成一种类似孔状结构的能量分布，在

凹槽边缘处的电场强度减弱。

在入射光通量低于产生等离子体阈值时,如图7(a)所示,凹槽边缘处的电场分布更加明显。而高于激发阈值时,高重频脉冲间硅表面产生的等离子体阻碍电场在凹槽之间的再分布,这也可与参考文献[19]中提到的形成高频周期性波纹的实验条件(高重频和低脉冲通量)相对应。

综上所述,高重频周期结构在低通量高频率脉冲激光烧蚀硅的二个阶段过程中形成:在第一阶段,由于激发的表面等离子体波(或散射波)与入射波之间干涉形成近波长波纹,入射光能量大部分集中在波纹中,导致波纹的伸长和加深。在第二阶段中,当波纹深度超过临界值时,由于电场的再分布使得电场强度集中在凹槽边缘而产生高周期性波纹结构。

3 结 论

基于双温方程,德鲁德模型和波纹间隔理论,得到激光通量对应硅的有效折射率,分析了不同激光通量下高频波纹的周期变化规律。研究发现:(1)仿真得到的高频周期结构具有波长依赖性的特点,且在一定范围内随着入射通量和激发电子成递增趋势;(2)通过FDTD的方法具体分析了高频周期波纹的形成过程,发现初始脉冲形成的波纹形貌对后续脉冲辐照硅表面时电场再分布具有调制作用,凹槽深度的增加使其边缘聚集的能量增多,产生新的凹槽,诱导高频周期波纹形成;(3)考虑到在高重频脉冲辐照下,电场的再分布受到硅表面的等离子体层影响对高频周期结构产生阻碍作用,激光通量应低于激发等离子体阈值。该研究对于高频低通量连续飞秒脉冲激光作用于硅产生一系列现象的解释具有参考价值。

参考文献:

[1] Yao J W, Zhang C Y, Liu H Yi, et al. High spatial frequency periodic structures induced on metal surface by femtosecond laser pulses[J]. *Opt Express*, 2012, 20(2): 905-911.

[2] Wu Dongjiang, Zhou Siyu, Yao Longyuan, et al. Simulation of micro-groove cross-section in femtosecond laser ablation of quartz glass [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2015, 44(8): 2243-2249. (in Chinese)

吴东江,周思雨,姚龙元,等.飞秒激光烧蚀石英玻璃微槽截面形状仿真[J].*红外与激光工程*, 2015, 44(8): 2243-2249.

[3] Dufft D, Rosenfeld A, Das S K, et al. Femtosecond laser-induced periodic surface structures revisited-a comparative study on ZnO [J]. *Journal of Applied Physics*, 2009, 105(3): 034908.

[4] Wang C, Huo H B, Johnson M, et al. The thresholds of surface nano-/micro-morphology modifications with femtosecond laser pulse irradiations [J]. *Nanotechnology*, 2010, 21: 075304.

[5] Huang M, Zhao F, Cheng Y, et al. Origin of laser-induced near-subwavelength ripples: interference between surface plasmons and incident laser [J]. *ACS Nano*, 2009, 3(12): 4062-4070.

[6] Liang F, Vallée R, Chin S L. Mechanism of nanograting formation on the surface of fused silica [J]. *Opt Express*, 2012, 20(4): 4389-4396.

[7] Borowiec A, Haugen H K. Subwavelength ripple formation on the surfaces of compound semiconductors irradiated with femtosecond laser pulses [J]. *Appl Phys Lett*, 2003, 82(25): 4462-4464.

[8] Jia T Q, Chen H X, Huang M, et al. Formation of nanogratings on the surface of a ZnSe crystal irradiated by femtosecond laser pulses[J]. *Phys Rev B*, 2005, 72: 125429.

[9] Zhang C Y, Yao J W, Li C Q, et al. Asymmetric femtosecond laser ablation of silicon surface governed by the evolution of surface nanostructures [J]. *Opt Express*, 2013, 21(4): 4439-4446.

[10] Shao Junfeng, Guo Jin, Wang Tingfeng. Theoretical research on dynamics of femto-second laser ablation crystal silicon[J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2014, 43(8): 2419-2424. (in Chinese)

邵俊峰,郭劲,王挺峰.飞秒激光与硅的相互作用过程理论研究[J].*红外与激光工程*, 2014, 43(8):2419-2424.

[11] Derrien T J -Y, Krüger J, Itina T E, et al. Rippled area formed by surface plasmon polaritons upon femtosecond laser double-pulse irradiation of silicon[J]. *Opt Express*, 2013, 21(24): 29643-29655.

[12] Bulgakova N M, Stoian R, Rosenfeld A, et al. A general continuum approach to describe fast electronic transport in pulsed laser irradiated materials: The problem of Coulomb explosion[J]. *Applied Physics*, 2005, 81(2): 345-356.

[13] Bonse J, Rosenfeld A, Krüger J. On the role of surface plasmon polaritons in the formation of laser-induced periodic surface structures upon irradiation of silicon by femtosecond-

- laser pulses [J]. *Journal of Applied Physics*, 2009, 106: 104910.
- [14] Zhang C Y, Yao J W, Liu H Y, et al. Colorizing silicon surface with regular nanohole arrays induced by femtosecond laser pulses[J]. *Optics Letters*, 2012, 37(6): 1106-1108.
- [15] Sipe J E, Young J F, Preston J S, et al. Laser-induced periodic surface structure [J]. *Theory Phys Rev B*, 1983, 27: 1141.
- [16] Jia X, Jia T Q, Peng N N, et al. Dynamics of femtosecond laser-induced periodic surface structures on silicon by high spatial and temporal resolution imaging [J]. *Journal of Applied Physics*, 2014, 115(14): 143102.
- [17] Huo Y, Jia T, Feng D, et al. Formation of high spatial frequency ripples in stainless steel irradiated by femtosecond laser pulses in water [J]. *Laser Physics*, 2013, 23 (5): 377-382.
- [18] Obara G, Shimizu H, Enami T, et al. Growth of high spatial frequency periodic ripple structures on SiC crystal surfaces irradiated with successive femtosecond laser pulses[J]. *Optics Express*, 2013, 21(22): 26323-26334.
- [19] Harzic R L, Stracke F, Zimmermann H. Formation mechanism of femtosecond laser-induced high spatial frequency ripples on semiconductors at low fluence and high repetition rate[J]. *Journal of Applied Physics*, 2013, 113:183503.