

## 1064 nm 纳秒脉冲激光诱导硅表面微结构研究\*

杨宏道 李晓红<sup>†</sup> 李国强 袁春华 唐多昌 徐琴 邱荣 王俊波

(西南科技大学理学院激光与光电子实验室, 极端条件物质特性实验室, 绵阳 621010)

(2010年3月17日收到; 2010年5月7日收到修改稿)

利用 Nd:YAG 纳秒激光(波长为 1064 nm)在不同气氛(空气、N<sub>2</sub>, 真空)中对单晶硅进行累积脉冲辐照, 研究了表面微结构的演化情况. 在激光辐照的初始阶段, 与 532 和 355 nm 纳秒脉冲激光在硅表面诱导出波纹结构不同, 1064 nm 脉冲激光诱导出了微孔结构和折断线结构, 并且硅的晶面取向不同, 相应的折断线结构也不同. 对于 Si(111) 面, 两条折线交角为 120° 或 60°, 形成网状; 而对于 Si(100) 面, 两条折断线正交, 从而将表面分成了 15—20 μm 的矩形块. 结果表明, 微孔结构的生长过程主要与相爆炸有关, 而折断线的形成主要是热应力作用的结果. 不同气氛对微结构形成的影响表明, 刻蚀率和生长率与微结构的形成有密切的关系.

**关键词:** 纳秒激光, 硅的微结构, 相爆炸, 热应力

**PACS:** 79.20.Eb, 61.72.uf, 68.37.-d

## 1. 引言

利用脉冲激光对固体材料进行表面修饰和改性<sup>[1-20]</sup>是近年来广泛研究的一个领域. 早期的研究主要是利用脉冲激光在相对较低的能量密度( $E_d < 1 \text{ J/cm}^2$ )下辐照材料表面, 可获得波纹状周期表面结构(Laser-Induced Periodic Surface Structures LIPSSs)<sup>[3]</sup>. 这种周期性结构已经在金属、陶瓷、聚合物和半导体材料<sup>[6-9]</sup>上得到了广泛的研究. 随着对脉冲激光诱导固体表面微结构研究的不断深入, Mazur 等<sup>[16-18]</sup>发现用能量密度在烧蚀机理范围内的激光照射硅, 累积一定的脉冲数可形成锥形尖峰结构. 硅的这种微结构以其优异的光电性能已成为下一代新型的光电材料<sup>[16-19]</sup>. 为了研究硅在激光脉冲的辐照下表面如何形成三维周期微结构, 我们利用 Nd:YAG 纳秒激光对硅做了研究<sup>[21]</sup>, 在 SF<sub>6</sub> 气氛或空气中激光脉冲累积辐照单晶硅均可产生锥形尖峰结构. 为了更详细地了解微结构的生长及环境条件的影响, 利用波长为 1064 nm 的 Nd:YAG 纳秒激光, 在不同气氛环境下对硅表面进行累积脉冲辐照, 研究了表面微结构的演化情况, 分析了不同晶面和气氛对微结构形成的影响.

## 2. 实验

实验采用单面抛光(100)和(111)取向的两种单晶硅片. 首先把硅片切成 1 cm × 1 cm 小片, 再将样品在丙酮和甲醇中分别超声清洗 15 min, 用氮气将硅片吹干, 然后将单晶硅样品固定在样品台上.

实验中采用脉冲持续时间 10 ns, 基频波长 1064 nm 的 Nd:YAG 纳秒脉冲激光器, 脉冲激光通过焦距为 25 cm 的聚焦透镜垂直入射到硅样品表面, 辐照脉冲数通过机械快门来控制. 纳秒激光脉冲的空间强度分布为近高斯型, 聚焦后辐照到样品上的光斑直径为 300—500 μm, 实验所采用的激光能量密度为 4.5 J/cm<sup>2</sup>, 激光辐照后的样品通过扫描电子显微镜(TM-1000 型 SEM, 日立公司)进行分析.

## 3. 实验结果及分析

## 3.1. 空气中的情况

图 1 为 1064 nm 脉冲激光在空气中作用于不同晶面取向于硅时表面的形貌. 可以看出, 脉冲数较少

\* 四川省教育厅科研基金(批准号:08ZB006, 09ZA128)、西南科技大学博士研究基金(批准号:06ZX7113)和四川省科技厅项目(批准号:07JY029-150)资助的课题.

<sup>†</sup> 通讯联系人. E-mail: li\_xh125@yahoo.com.cn

时(10个),1064 nm 激光在空气中(能量密度为  $4.5 \text{ J/cm}^2$ )辐照硅片时,硅表面出现了折断和微孔现象.对于 Si(111)面,两条折线相交为  $120^\circ$  或  $60^\circ$  形成网状(如图 1(a)所示);而对于 Si(100)面,两条折断线相交  $90^\circ$ ,形成格子状,从而将表面分成了  $15\text{--}20 \mu\text{m}$  的矩形块(如图 1(b)所示).折断线的出现与单晶硅的晶面取向有密切的关系.当材料表面

受到激光辐照时,光在一定深度内被吸收,且以热的形式向内扩散,使材料内部形成非均匀温度场.在激光加热形成的非均匀温度场和变形约束作用下,材料中便产生了热应力,即激光热应力<sup>[22]</sup>.因此可以认为这种折断线结构是激光脉冲在硅表面累积产生的热应力效应.

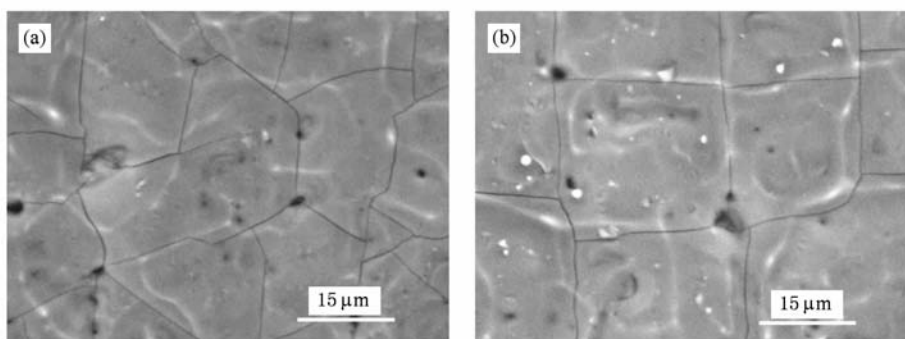


图1 1064 nm 脉冲激光在空气中作用不同晶向硅表面形成折断的形貌  $N=10$ . (a) Si(111)面, (b) Si(100)面

在我们前面的研究<sup>[23]</sup>中发现,脉冲激光的波长是 355 和 532 nm 时,在几个脉冲的作用下,硅表面出现的一般是波纹结构,而不是折断线结构.由于硅的禁带宽度为 1.1 eV,由  $h\nu = E_g$  可得出吸收光的截止波长( $\lambda = c/\nu$ ,  $c$  是光速)为  $1.127 \mu\text{m}$ .1064 nm 因为很接近截止波长,所以硅对 1064 nm 波长的

光吸收率很小,结合文献[17]可知,硅对 355,532,1064 nm 波长的光的吸收率依次减小.由此认为不同波长的脉冲激光与硅相互作用形成不同的结构与硅对各种波长的光的吸收率的差异有密切的关系.

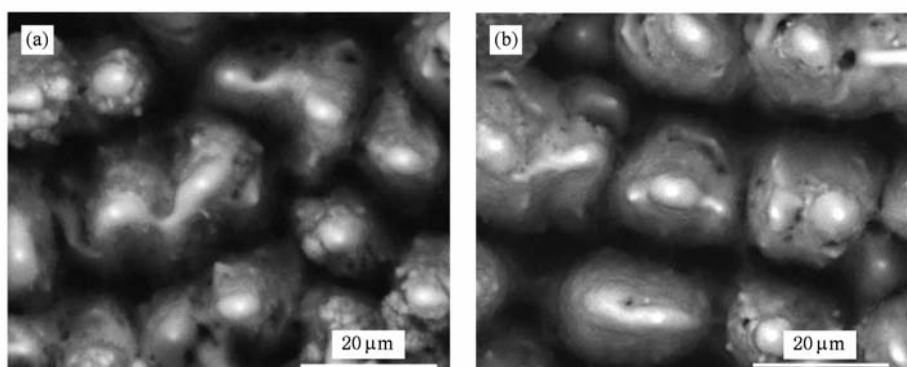


图2 1064 nm 脉冲激光在空气中作用不同晶向硅表面形成微结构的形貌  $N=2000$ . (a)为 Si(111)面, (b)为 Si(100)面

图2是1064 nm 脉冲激光对不同晶向的硅表面在空气中累积脉冲数达到2000时形成的微结构的形貌图.由图2(b)不难看出, Si(100)面形成的微结构排列较整齐;而 Si(111)面微结构的排列要凌乱一些(如图2(a)所示).这表明单晶硅在激光脉冲

累积作用下产生的微结构与晶面取向有关.

### 3.2. 氮气中的情况

图3为利用1064 nm 纳秒脉冲激光在氮气中辐照 Si(100)表面的形貌演化过程(激光能量密度为

4.5 J/cm<sup>2</sup>, 100 kPa). 当作用 10 个脉冲后, 硅表面开始变得粗糙 (图 3(a)), 同时有突起和微孔 (2—3 μm) 产生. 随着脉冲数的增加 (50 个), 突起更加明显, 微孔也更大更多 (图 3(b)). 当脉冲数增加到 100 个时, 相邻的微孔变大, 相连, 变成沟槽状 (图 3

(c)). 脉冲数达到 200 个时, 沟槽数量已变得非常多 (图 3(d)). 2000 个脉冲后, 辐照区域的中央便形成较钝的锥形微结构 (图 3(e)). 由其放大倍率的 SEM 图可知, 微结构的尺寸大小约为 20—30 μm, 数密度约为  $2.9 \times 10^4$  spike/cm<sup>2</sup>.

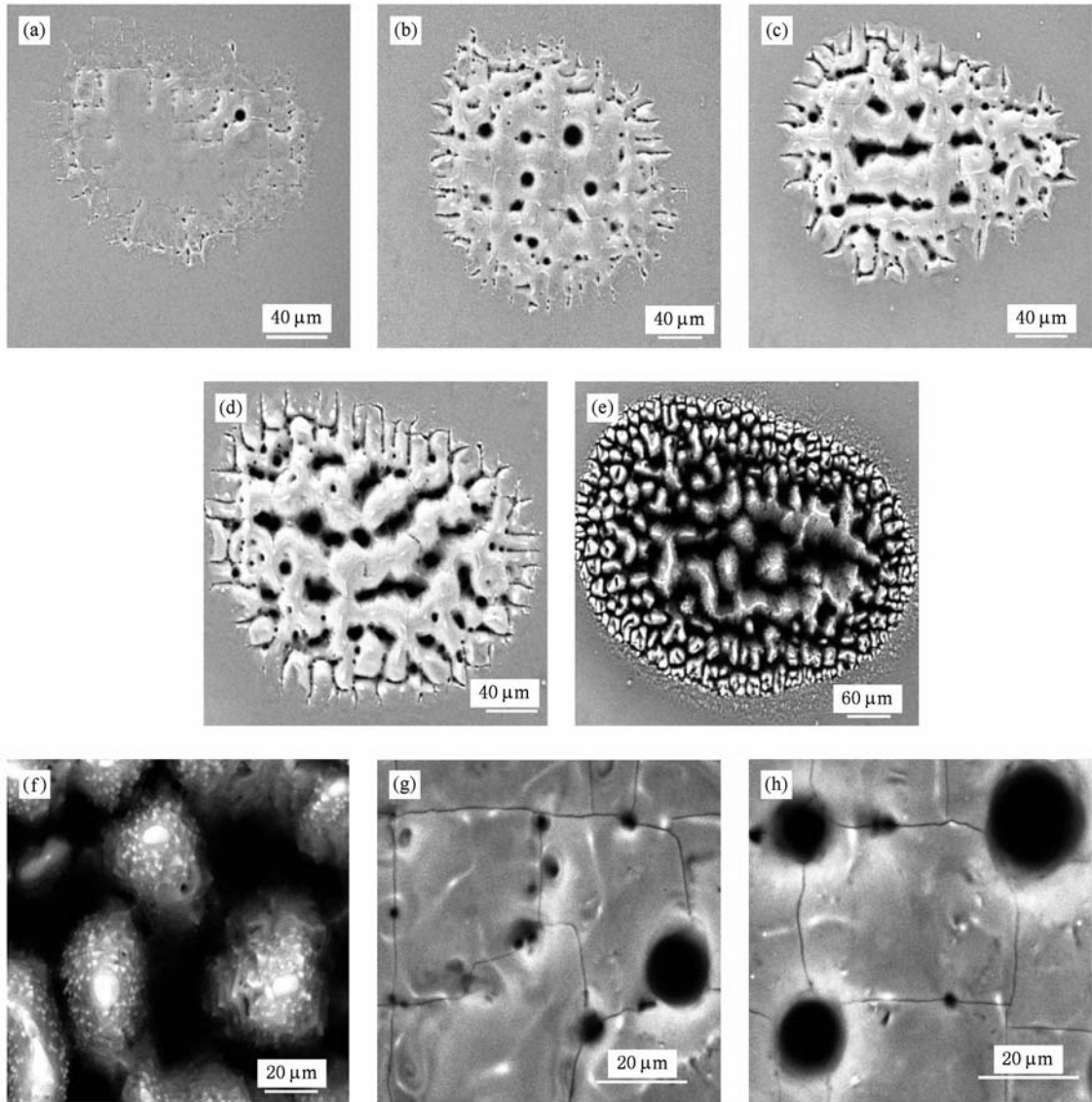


图 3 N<sub>2</sub> 环境中 1064 nm 脉冲激光作用下硅表面形貌的演化过程 (a)N = 10, (b)N = 50, (c)N = 100, (d)N = 200, (e)N = 2000, (f), (g), (h) 分别为 (e), (a) 及 (b) 的放大图

在激光辐照的初始阶段 (脉冲数为 10—50 个), 我们通过观察高倍率放大的 SEM 图 (图 3(g), (h)), 发现硅表面同样出现了大小不等的微孔和折断线, 并在其周围出现了颗粒状物质. 1972 年, Dabby 和 Paek<sup>[24]</sup> 用烧蚀理论来阐明液滴弹射机理的进程, 认为粒子的弹射和深微孔结构形成的可能机理是相爆炸 (爆炸性沸腾)<sup>[25]</sup>. 相爆炸的观点最

早是在与亚表面过热效应相关的激光烧蚀领域中出现的<sup>[26]</sup>. 当硅被波长 1064 nm 纳秒激光 (脉宽为 15 ns) 辐照后, 出现了微米量级的空洞、裂缝、被困气泡等现象, 通过分析温度—深度剖面图, 认为此过程中发生了相爆炸<sup>[27]</sup>, 并得出亚表面过热效应是相爆炸的必要条件. 与此同时, 在折断线上微孔出现的概率比较大, 这可能与此处硅的晶体缺陷有

关.因为在前面的论述中知道,硅受到热应力后会在解理面处断裂,则此处硅原子之间的作用力也较弱,所以在折断线附近出现微孔结构的概率也就会相对较大.因此,硅表面微孔和颗粒状物质的形成与相爆炸和亚表面过热效应有密切的关系.

### 3.3. 不同环境的比较

图4是1064 nm脉冲激光在各种不同气氛下作

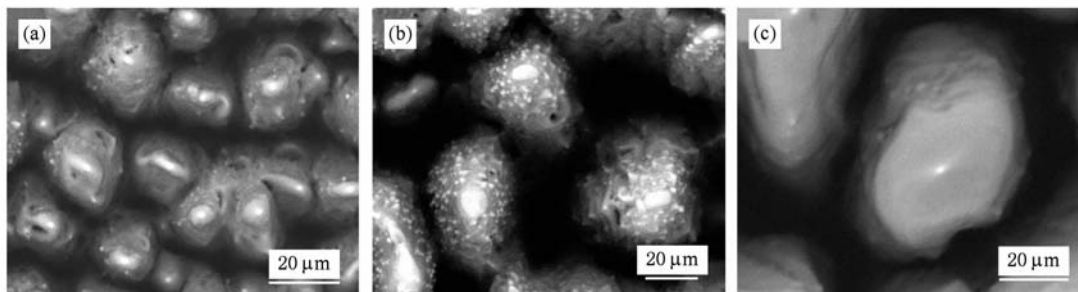


图4 1064 nm脉冲激光在各种不同气氛下作用于硅表面产生的微结构的SEM图 能量密度均为 $4.5 \text{ J/cm}^2$ ,  $N=2000$ , (a)空气, (b) $\text{N}_2$ , (c)真空

在本实验条件下,空气中由于氧的存在,因此其氧化性比氮气及真空中要强.氮气在常温常压下是比较稳定的气体,但是在纳秒激光辐照下,由于聚焦后的激光具有相当高的峰值功率,当激光辐照在硅表面时,会在较短的时间内使被辐照的区域处于高温高压环境下,而此时与被辐照表面接触的氮气也会处于该环境中.所以当氮气处于高温高压环境中时,就会表现出氧化性.由于真空中受环境气体的影响最小,即在激光辐照下真空环境表现出来的氧化性也应该比氮气环境小.而一般气体氧化性越强,则刻蚀率越大<sup>[10]</sup>.因此,空气、氮气、真空中硅的刻蚀率依次减小.接下来考虑气体环境对微结构生长率的影响,Lowndes等<sup>[10]</sup>认为若硅液滴保持的时间为200 ns,微结构在200个脉冲作用下其直径长大到20  $\mu\text{m}$ ,此时微结构的生长率则为100 nm/200 ns或0.5 m/s.即 $G_r = D/\tau N$ ,其中 $G_r$ 为生长率, $D$ 为微结构的直径, $N$ 为激光作用的脉冲数, $\tau$ 为硅液滴保持的时间.而由图4测得真空、 $\text{N}_2$ 、空气中的锥形微结构的直径依次约为44,24,20  $\mu\text{m}$ .因此便可得出锥形微结构的生长率分别为:0.11 m/s(真空

用于硅表面产生的微结构的SEM图.由图4可以看出,在真空、氮气或空气中均可形成锥形结构,但在真空中形成的较钝、且顶部光滑,在氮气中形成的较规则,而在空气环境下形成的则很不规则.同时可以看出,三种气氛下微结构的数密度有很大的不同.经过估算,空气、氮气和真空中硅的微结构数密度依次为 $1.5 \times 10^5$ ,  $3 \times 10^4$ 和 $1.8 \times 10^4 \text{ spike/cm}^2$ .

中),0.06 m/s( $\text{N}_2$ 中)和0.05 m/s(空气中).比较微结构的生长率,发现真空、 $\text{N}_2$ 和空气下生长率依次变小,与刻蚀率的变化截然相反.这是因为微结构的生长率主要是由形成的尺寸来表征的,而刻蚀率是由不同气氛环境来决定的.

## 4. 结 论

我们用波长1064 nm的Nd:YAG纳秒脉冲激光在一定能量密度和脉冲数下对单晶硅在空气、真空和 $\text{N}_2$ 环境下进行连续辐照,发现均可形成锥形微结构,并研究了影响微结构的若干因素.不同于532和355 nm波长激光辐照下硅表面出现的波纹结构,发现当脉冲数为10—50个时,1064 nm激光辐照硅表面出现了折线和微孔的结构,此过程中可能发生了相爆炸.对于折断线结构,主要是热应力作用导致的结果.最后,对比发现不同气氛对微结构形成有很大的影响,表明生长率和刻蚀率与微结构的形成有密切的关系.

- [1] Chen B, Yu B K, Yan X N, Qiu J R, Jiang X W, Zhu C S 2004 *Chin. Phys.* **13** 968
- [2] Li C B, Jia T Q, Sun H Y, Li X X, Xu S Z, Feng D H, Wang X F, Ge X C, Xu Z Z 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 217 (in Chinese) [李成斌、贾天卿、孙海轶、李晓溪、徐世珍、冯东海、王晓峰、葛晓春、徐至展 2006 物理学报 **55** 217]
- [3] Bimbaum M, Stocker T L 1966 *J. Appl. Phys.* **17** 461
- [4] Huang W Q, Xu L, Wang H X, Jin F, Wu K Y, Liu S R, Qin C J, Qin S J 2008 *Chin. Phys. B* **17** 1817
- [5] Zhao X H, Gao Y, Xu M J, Duan W T, Yu H W 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 5027 (in Chinese) [赵兴海、高杨、徐美健、段文涛、於海武 2008 物理学报 **57** 5027]
- [6] Young J F, Preston J S, van Driel H M, Sipe J E 1983 *Phys. Rev. B* **27** 1141
- [7] Faucets P M, Siegman A E 1982 *Appl. Phys. Lett.* **40** 824
- [8] Rudolph P, Kautek W 2004 *Thin Solid Films* **453** 537
- [9] Bolle M, Lazare S 1993 *Appl. Surf. Sci.* **69** 31
- [10] Lowndes D H, Fowlkes J D, Pedraza A J 2000 *Appl. Surf. Sci.* **154** 647
- [11] Wang R, Yang J J, Liang C Y, Wang H S, Han W, Yang Y 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 5429 (in Chinese) [王锐、杨建军、梁春永、王洪水、韩伟、杨阳 2009 物理学报 **58** 5429]
- [12] Yang Y, Wang C, Yang R D, Li L, Xiong F, Bao J M 2009 *Chin. Phys. B* **18** 4906
- [13] Hu H F, Wang X L, Li Z L, Zhang N, Cui H C 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 7662 [胡浩丰、王晓雷、李智磊、张楠、翟宏琛 2009 物理学报 **58** 7662]
- [14] Yang L, Wang Q Y 2009 *Chin. Phys. B* **18** 4292
- [15] Ran L L, Qu S L, Guo Z Y 2010 *Chin. Phys. B* **19** 034204
- [16] Younkin R, Carey J E, Mazur E, Levinson J A, Friend C M 2003 *J. Appl. Phys.* **93** 2626
- [17] Crouch C H, Carey J E, Shen M, Mazur E, Genin F Y 2004 *Appl. Phys. A* **79** 1635
- [18] Huang Z H, Carey J E, Liu M G, Guo X Y, Mazur E, Campbell J C 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 033506
- [19] Halbwax M, Sarnet T, Delaporte P H, Sentis M, Etienne H, Torregrosa F, Vervisch V, Perichaud I, Martinuzzi S 2008 *Thin Solid Films* **516** 6791
- [20] Xiong P X, Jia X, Jia T Q, Deng L, Feng D H, Sun Z R, Xu Z Z 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 311 (in Chinese) [熊平新、贾鑫、贾天卿、邓莉、冯东海、孙真荣、徐至展 2010 物理学报 **59** 311]
- [21] Yuan C H, Li X H, Tang D C, Yang H D 2010 *High Power Laser and Particle Beams* **22** 2 (in Chinese) [袁春华、李晓红、唐多昌、杨宏道 2010 强激光与粒子束 **22** 2]
- [22] Sun C W 2002 *Effect of Laser Irradiating* (Beijing: National Defense Industry Press) pp202 – 204 (in Chinese) [孙承伟 2002 激光辐照效应(北京:国防工业出版社)第 202—204 页]
- [23] Yuan C H, Li X H, Tang D C, Yang H D, Li G Q 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 7015 (in Chinese) [袁春华、李晓红、唐多昌、杨宏道、李国强 2010 物理学报 **59** 7015]
- [24] Dabby F W, Peak U C 1972 *IEEE Journal of Quantum Electronics* **QE-8** 106
- [25] Shen M Y, Crouch C H, Carey J E, Younkin R, Mazur E, Sheehy M, Friend C M 2003 *Appl. Phys. Lett.* **82** 1715
- [26] Gagliano F P, Paek U C 1974 *Appl. Opt.* **13** 274
- [27] Valentin C, Doina C 1999 *Appl. Surf. Sci.* **138** 218

## Silicon surface microstructures created by 1064 nm Nd: YAG nanosecond laser\*

Yang Hong-Dao Li Xiao-Hong<sup>†</sup> Li Guo-Qiang Yuan Chun-Hua Tang Duo-Chang  
Xu Qin Qiu Rong Wang Jun-Bo

(Laser and photoelectron Laboratory, School of Science, Laboratory of Matter Characteristic Research at Extreme Conditions,  
Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China)

(Received 17 March 2010; revised manuscript received 7 May 2010)

### Abstract

We investigated the evolution of surface microstructures created on single crystal silicon wafers by the cumulative Nd: YAG nanosecond laser pulses (wavelength 1064 nm) in different atmospheres ( $N_2$ , air and vacuum). Micropore structure and the fracture lines are formed after irradiation of a few laser pulses, compared with ripple structures created by laser pulses of wavelengths of 532 and 355 nm. The fracture line structure is different for (111) and (100) silicon. The fracture lines have  $60^\circ$  and  $120^\circ$  intersections for (111) silicon. For (100)-oriented silicon wafers, two sets of fracture lines intersect at  $90^\circ$  to form a grid that divides the surface into rectangular blocks with side length of from 15 to 20  $\mu\text{m}$ . We think that phase explosions are responsible for the growth of micropore structure. The fracture lines are mainly due to thermal stress. Finally, We studied the formation of microstructures under different atmospheres, and the results show that it is closely related to the etching and growth rate.

**Keywords:** nanosecond laser, microstructure of silicon, phase explosion, thermal stress

**PACS:** 79.20.Eb, 61.72.uf, 68.37.-d

---

\* Project supported by the Scientific Research Fund of Sichuan Provincial Education Department, China (Grant Nos. 08ZB006, 09ZA128), the Research Fund of Southwest University of Science and Technology, China (Grant No. 06ZX7113) and the Foundation of Science and Technology Department of Sichuan Province, China (Grant No. 07JY029-150).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: li\_xh1125@yahoo.com.cn