

Nd:YAG 纳秒激光诱导硅表面微结构的演化*

袁春华 李晓红[†] 唐多昌 杨宏道 李国强

(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)

(2009 年 12 月 10 日收到; 2010 年 1 月 7 日收到修改稿)

利用 Nd:YAG 纳秒激光(波长为 532 和 355 nm)对单晶硅在真空中进行了累积脉冲辐照,研究了表面微结构的演化情况. 在激光辐照的初始阶段, 532 和 355 nm 激光脉冲均在硅表面诱导出了波纹结构, 后者辐照硅表面后形成了近似同心但稍显混乱的环形波纹结构. 随着脉冲数的增加, 波纹结构逐渐演化成为一种类似珠形的凹凸结构, 最后形成准规则排列的微米量级锥形结构, 该微结构的生长依赖于表面张力波和结构自组织. 分析发现, 形成的交叉环形结构主要是在 355 nm 激光辐照硅的过程中, 表面张力波导致波纹结构部分叠加的结果.

关键词: 纳秒激光诱导, 硅, 表面微结构, 演化

PACC: 4255R, 4262A, 4265

1. 引 言

利用脉冲激光对固体材料进行表面修饰和改性^[1-18]是一个被广泛研究的领域. 早期的研究主要集中在利用脉冲激光在相对较低的能量密度($E_d < 1 \text{ J/cm}^2$)下辐照材料方面, 材料经激光辐照后能产生表面形貌的逐渐改变并形成激光诱导周期性表面结构^[6]. 这种周期性结构已经在金属、陶瓷、聚合物和半导体材料^[7-10]上被广泛研究. 随着研究的不断深入, 人们发现当辐照的激光能量密度高于材料烧蚀阈值时, 可在表面形成微米量级的锥形尖峰和柱形等结构^[11-13]. 这些微结构会产生一些奇特的性质^[14, 15], 可用于制备性能更好的结构和功能性器件^[16-18]. 硅是重要的半导体材料, 在微电子和光学领域具有广泛的应用前景. 例如利用脉冲激光辐照在硅表面已观察到了各种微米尺度的表面形貌^[6-8, 11-13]. Young 等^[7]和 Faucets^[8]等利用能量密度接近硅熔化阈值的纳秒激光辐照硅后, 表面产生了亚微米周期波纹结构(通常称为激光诱导周期性表面结构(LIPSS)). LIPSS 形成的机理已经较为清楚^[19], 其主要是由于入射光与表面散射波的相互作用或辐照残余场导致材料表面不同能量分布, 能量的空间调制导致材料的调制修饰. 对于垂直入射,

该周期近似等于入射激光波长. 尖峰微结构的形成机理却不完全清楚, 尤其是初始阶段形成空间周期大于辐照波长的波纹结构的机理. 由于初期形成的微结构会决定最终生成结构的形状、尺度和空间分布, 改善材料的光电性质, 从而提升光电器件的性能, 因此研究激光诱导初期微结构的演化及生长机理具有重要意义.

本文利用 YAG 纳秒激光的二次和三次谐波(532 和 355 nm)对单晶硅在真空中进行了累积脉冲辐照实验, 研究了不同辐照波长时微结构随脉冲数 N 的演化, 分析了该微结构的生长机理.

2. 实验方法

实验采用单面抛光(100)取向的单晶硅片, 硅片被切成 $1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$ 小片. 将硅样品在丙酮和甲醇中超声清洗 15 min, 然后用 N_2 气吹干, 最后将样品固定在真空室的样品台上. 把真空室抽到 $1 \times 10^{-2} \text{ Pa}$, 整个实验保持在该真空度下进行.

实验采用的激光系统是脉宽为 $\tau = 10 \text{ ns}$ 、中心波长为 1064 nm 的 Nd:YAG 纳秒脉冲激光器(二次谐波波长为 532 nm, 脉宽为 $\tau = 9 \text{ ns}$; 三次谐波波长为 355 nm, 脉宽为 $\tau = 8.5 \text{ ns}$, 最高重复频率为 10 Hz). 实验中分别采用 532 和 355 nm 波长进行实验, 能量密度分别为 3.5 和 3.3 J/cm^2 . 光束通过焦距为

* 四川省教育厅青年基金(批准号: 08ZB006)和西南科技大学博士研究基金(批准号: 06ZX7113)资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: li_xh1125@yahoo.com.cn

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控制.纳秒激光脉冲的空间强度分布为近 Gauss 型,聚焦后辐照到样品上的光斑直径约为 500 μm .辐照后的样品通过日立公司生产的 TM-1000 型扫描电子显微镜(SEM)进行了分析.

3. 实验结果与分析

3.1. 真空中 532 nm 激光诱导硅表面微结构的演化

图 1 为 532 nm 激光在 10^{-2} Pa 真空度下辐照硅

表面的形貌演化过程. 10 个激光脉冲后,硅表面已变得比较粗糙(图 1(a)和(b)). 累积 30 个脉冲后,激光作用区域出现了波纹状结构(图 1(c)). 辐照脉冲数增加为 100 个时,波纹结构更加明显,较明显的凹凸珠形区域出现(图 1(d)). 激光辐照的脉冲数为 200 个时,珠形结构面积增加,珠形变大,尺寸大小约为 10—20 μm (图 1(e)). 随着脉冲数的不断累积,脉冲数达到 2000 个时,已形成了大小约为 10—20 μm 的锥形微结构(图 1(f),图 1(g)和(h)为图 1(f)的较大倍数形貌图).

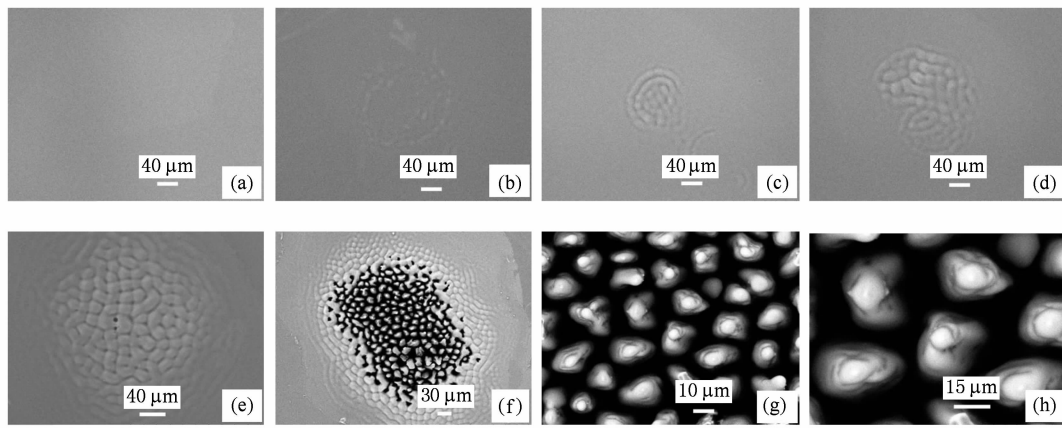


图 1 真空环境下,不同脉冲数的 532 nm 激光辐照硅表面形貌的演化过程($\tau = 9$ ns) (a) $N = 0$, (b) $N = 10$, (c) $N = 30$, (d) $N = 100$, (e) $N = 200$, (f) $N = 2000$, (g) $N = 2000$, (h) $N = 2000$

3.2. 真空中 355 nm 激光诱导硅表面微结构的演化

图 2 为 355 nm 激光在 10^{-2} Pa 真空度下辐照硅表面的形貌演化过程. 在硅表面辐照 10 个脉冲后,表面形成了两环相切的结构(图 2(a)). 作用 30 个

脉冲后,表面出现了近似同心但稍显混乱的环形波纹微结构图案,且有的环形相互交叉,随着脉冲数增加,环形图案增加(图 2(b)). 当作用 100 个激光脉冲后,环形增多且变大,环形与环形之间的交叉区域变大(图 2(c)). 脉冲数增加至 200 个时,最初

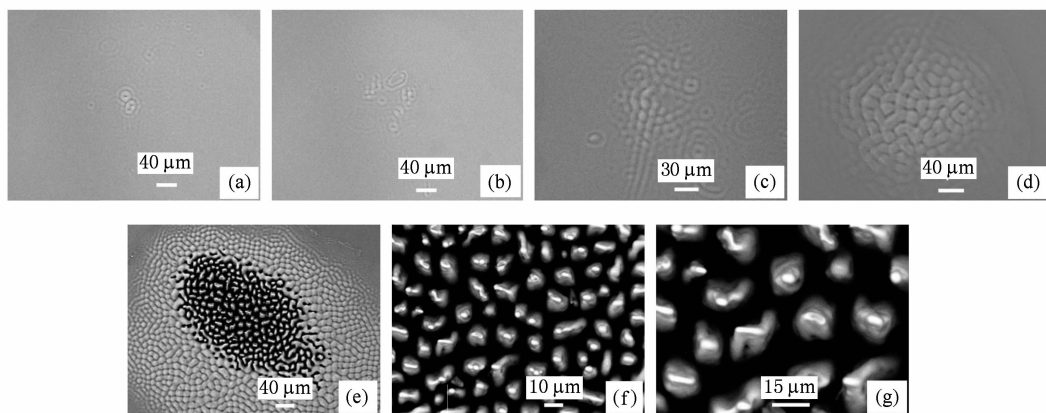


图 2 真空环境下,不同脉冲数的 355 nm 激光辐照硅表面形貌的演化过程($\tau = 8.5$ ns) (a) $N = 10$, (b) $N = 30$, (c) $N = 100$, (d) $N = 200$, (e) $N = 2000$, (f) $N = 2000$, (g) $N = 2000$

出现的环形图案已被彼此完全分开,出现了形成锥形微结构前期的珠形结构(图 2(d)).当累积激光脉冲数达到 2000 后,形成了大小约为 10—15 μm 的锥形微结构(图 2(e)),图 2(f)和(g)为图 2(e)的较大倍数形貌图).

脉冲激光辐照硅表面形成空间周期大于辐照波长的波纹结构的物理机理主要与液态硅表面张力波的形成有关.从实验结果(图 1 和 2)可以看出,辐照脉冲数在 200 个以内,硅表面形成了波纹结构. Pedraza 等^[20]认为这种波纹结构的形成涉及张力波,由来自材料表面垂直方向的蒸发材料流交替产生聚焦和散焦的等离子体压力的空间调制产生.形成的表面压力梯度驱使液体层从凹陷区域向凸起区域运动,张力波作用的过程会导致波的振幅增加,从而导致凹凸区域的出现.下面我们估算一下液态硅表面张力波的空间周期.对于无限大液体表面,浅层张力波色散关系由下式^[11]给出

$$\omega^2 = \frac{\sigma}{\rho} h k^4, \quad (1)$$

其中 ω , σ , h , ρ 和 k 分别为波的频率、表面张力系数、液体层厚度、液态硅质量密度和张力波波矢.将等式 $k = 2\pi/\lambda$ 和 $T = 2\pi/\omega$ (T 为液态硅寿命)代入(1)式,得张力波空间周期为

$$\lambda = \left[\frac{\sigma h}{\rho} \right]^{\frac{1}{4}} (2\pi T)^{\frac{1}{2}}. \quad (2)$$

由于张力波的周期不会超过液态硅的寿命,我们估计该寿命在 250—600 ns 之间^[21,22].硅表面的穿透深度可由 $\alpha^{-1} = \lambda/(4\pi\kappa)$ ^[23]求得,其中 $\kappa = 0.007$,对波长为 532 nm 激光有 $\alpha^{-1} = 7 \mu\text{m}$ (波长为 355 nm 激光,穿透深度为 $\alpha^{-1} = 5 \mu\text{m}$). Bloembergen^[22]认为在较低激光能量密度时,穿透深度为 $\alpha^{-1} = \sqrt{2D\tau}$,其中 $D = 0.7 \text{ cm}^2/\text{s}$ 为热扩散系数, $\tau = 9$ 或 8.5 ns (532 或 355 nm 激光)为脉宽,对两种波长计算得 $\alpha^{-1} = 1.2$ 或 $1 \mu\text{m}$.我们取液态硅厚度层 h 为穿透深度值,利用 T 和 h 的范围以及表面张力系数^[11] $\sigma = 850 \text{ mN/m}$ (1550 $^\circ\text{C}$),液态硅质量密度^[24] $\rho = 2.53 \text{ g/cm}^3$,代入(2)式估算得出,张力波空间周期在 $\lambda = 6$ —14 μm 之间(对于波长为 355 nm 激光,张力波空间周期在 5.6—12 μm 之间),观察到两种波长诱导的波纹结构周期部分在所对应的范围内.估算得到的张力波周期有部分小于实验结果,我们认为原因主要是硅熔化层在真空中的固化速度比在其他气体环境中(如空气,

SF_6 和 Cl_2)更慢,且真空的热传导比气体环境小,所以真空中熔融硅寿命比气体环境下更长.浅层液态硅的张力波色散关系表明,降低液体层的寿命也会减小张力波波长.用于计算张力波空间周期的液态硅寿命为气体环境下的值,小于真空中的液态硅寿命,所以计算得到的周期与实验结果相比部分偏小.另外,激光辐照后的硅液体层不可能为无限大,要更准确确定液态硅寿命,需考虑熔融硅层为有限大且波矢为驻波的张力波^[21]形式.

在辐照硅表面的过程中,激光导致的蒸发热以及来自固液界面的硅富集气泡的分解可以部分冷却硅表面,在硅熔融层通过热毛细作用力^[25]激发张力波.激光脉冲作用硅后,表面会在吸收激光能量后升温、熔化,使硅表面变粗糙(图 1(b)和图 2(a)).粗糙的表面导致激光能量被非均匀吸收^[7],结果导致表面温度非均匀分布,从而产生随机排列的硅富集气泡,气泡的蒸发和分解将导致熔化硅表面的热量被转移.液态硅表面张力会随温度的升高而减小^[26],周围热的液态硅流向较冷的区域移动,使表面变形^[25],这种变形能在液态硅表面激发环形表面张力波(图 2(a)和(b)).累积激光脉冲导致的波纹结构的重叠产生了随机分布的珠形结构(图 1(e)和图 2(d)),其中凹陷的区域发展成波谷,锥形会出现在波峰位置,表面经过熔化、蒸发、气化和再沉积^[27]最终使波纹结构演化成锥形.锥形与锥形之间的坑形成于表面起伏最小的地方,最高点则在激光的累积辐照下转变成了锥形(图 1(f)和图 2(e)).最终锥形的尺寸由 200 个脉冲后珠形结构的排列决定,该排列的出现则由液态硅表面张力波的空间周期决定^[11].因此波纹结构是锥形微结构形成的初始形态,其空间周期接近锥形微结构的周期,这一演化过程是微结构自组织的结果.

在 532 和 355 nm 激光辐照硅表面的初始阶段,发现 355 nm 激光在硅表面诱导出了环形且部分交叉的波纹结构(图 2(a)和(b)).形成该结构的原因主要是在 355 nm 激光作用硅的前期(100 个脉冲以内)过程中,表面张力波造成了波纹结构的部分叠加.从图 3 可以看出,355 nm 的光束中心强区相对 532 nm 有较大的上下波动,从而导致硅表面烧蚀形貌的部分交错.在本实验条件下,激光作用硅表面的过程中有等离子体产生.由于每个激光脉冲会产生等离子体,在等离子体扩张后,以强区为中心熔化且向外扩张的熔融硅层留在了表面,在第二个脉

冲到来前已固化^[25]. 前面脉冲辐照后在表面张力波的作用下使快速固化的熔融表面形成波纹结构,后

续脉冲诱导的波纹结构正好与已形成的环形部分叠加,最终形成了类似同心环形交叉的波纹结构.

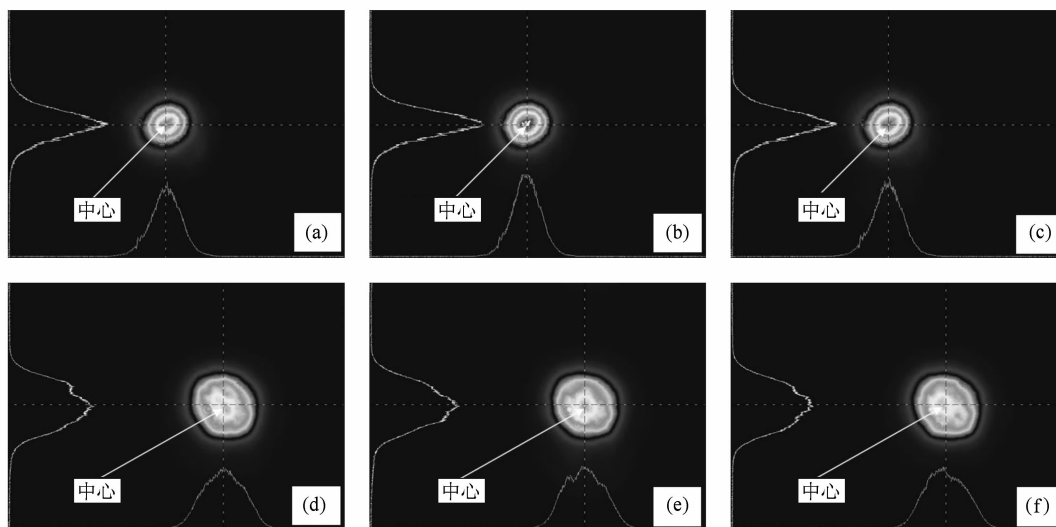


图3 532和355 nm纳秒激光脉冲光束质量图 (a),(b),(c)为532 nm激光的光束质量图;(d),(e),(f)为355 nm激光的光束质量图

4. 结 论

研究了利用 Nd:YAG 纳秒激光的二次和三次谐波(波长为 532 和 355 nm)在真空中对单晶硅进行累积脉冲辐照后的表面形貌演化,发现在辐照 200 个脉冲内,两种波长均在硅表面诱导形成了波纹结构. 355 nm 激光辐照后的硅表面出现了近似同

心但稍显混乱的环形波纹结构,并且有的环形相互交叉,该结构的形成是由表面张力波导致波纹结构部分叠加造成的. 随着辐照脉冲数的不断累积,波纹状结构会演化成一种类似珠形的凹凸结构. 在辐照脉冲数达到 2000 个后,硅表面会产生微米量级的锥形结构,分析认为,该结构的形成源于结构自组织和表面张力波.

- [1] Deng Y P, Jia T Q, Leng Y X, Lu H H, Li R X, Xu Z Z 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 2216 (in Chinese) [邓蕴沛、贾天卿、冷雨欣、陆海鹤、李儒新、徐至展 2004 物理学报 **53** 2216]
- [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] Yu B H, Dai N L, Wang Y, Li Y H, Ji L L, Zheng Q G, Lu P X 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 5821 (in Chinese) [余本海、戴能利、王英、李玉华、季玲玲、郑启光、陆培祥 2007 物理学报 **56** 5821]
- [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] Yang Y, Wang C, Yang R D, Li L, Xiong F, Bao J M 2009 *Chin. Phys. B* **18** 4906
- [6] Bimbaum M, Stocker T L 1966 *J. Appl. Phys.* **17** 461
- [7] Young J F, Preston J S, van Driel H M, Sipe J E 1983 *Phys. Rev. B* **27** 1141
- [8] Faucets P M, Siegman A E 1982 *Appl. Phys. Lett.* **40** 824
- [9] Rudolph P, Kautek W 2004 *Thin Solid Films* **453** 537
- [10] Bolle M, Lazare S 1993 *Appl. Surf. Sci.* **69** 31
- [11] Dolgaev S I, Lavrishev S V, Lyalin A A, Simakin A V, Voronov V V, Shafeev G A 2001 *Appl. Phys. A* **73** 177
- [12] Her T H, Finlay R J, Wu C, Deliwala S, Mazur E 1998 *Appl. Phys. Lett.* **73** 1673
- [13] Pedraza A J, Fowlkes J D, Lowndes D H 1999 *Appl. Phys. Lett.* **74** 2322
- [14] Younkin R, Carey J E, Mazur E, Levinson J A, Friend C M 2003 *J. Appl. Phys.* **93** 2626
- [15] Crouch C H, Carey J E, Shen M, Mazur E, Genin F Y 2004 *Appl. Phys. A* **79** 1635
- [16] Huang Z H, Carey J E, Liu M G, Guo X Y, Mazur E, Campbell J C 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 033506

- [17] Halbwaax M, Sarnet T, Delaporte P H, Sentis M, Etienne H, Torregrosa F, Vervisch V, Perichaud I, Martinuzzi S 2008 *Thin Solid Films* **516** 6791
- [18] 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]
- [19] Crawford T H R, Haugen H K 2007 *Appl. Surf. Sci.* **253** 4970
- [20] Pedraza A J, Fowlkes J D, Jesse S, Mao C, Lowndes D H 2000 *Appl. Surf. Sci.* **168** 251
- [21] Kolasinski K W 2007 *Curr. Opin. Solid St. M.* **11** 76
- [22] Bloembergen N 1979 *Am. Inst. Phys. Conf. Proc.* **50** 1
- [23] Shen M Y, Crouch C H, Carey J E, Younkin R, Mazur E, Sheehy M, Friend C M 2003 *Appl. Phys. Lett.* **82** 1715
- [24] D'Anna E, Luby S, Luches A, Majkova E, Martino M 1993 *Appl. Phys. A* **56** 429
- [25] Ben-Yakar A, Byer R L, Harkin A 2003 *Appl. Phys. Lett.* **83** 3030
- [26] Hardy S C 1984 *J. Cryst. Growth* **69** 456
- [27] Bassam M A, Parvin P, Sajad B, Moghimiet A, Coster H 2008 *Appl. Surf. Sci.* **254** 2621

Evolution of silicon surface microstructure induced by Nd:YAG nanosecond laser*

Yuan Chun-Hua Li Xiao-Hong[†] Tang Duo-Chang Yang Hong-Dao Li Guo-Qiang

(College of Science, Southwest University of Science and Technology, Laboratory of Matter Characteristic Research Under Extreme Condition,

Laser and Photoelectron Laboratory, Mianyang 621010, China)

(Received 10 December 2009; revised manuscript received 7 January 2010)

Abstract

We investigate the evolution of surface microstructure created on single crystal silicon wafer by irradiation of cumulative Nd:YAG nanosecond laser pulses (wavelength 532 or 355 nm) in vacuum. The wavy structures are formed on silicon surface by 532 or 355 nm laser on early stage of laser pulse irradiation, and nearly concentric but slightly disordered semi-circular rings are formed under 355 nm laser pulse irradiation. With the number of laser pulses increasing, the structures gradually evolved into the concave-convex structures which are similar to the beads. And finally quasi-ordered arrays of conical spikes are formed. The growth of these microstructures depends on the capillary waves and self-organization of structures. We find that the cross-ring structures are caused by the superposition of some wavy structures created by capillary waves in the process of 355 nm laser pulses irradiation.

Keywords: nanosecond laser inducing, silicon, surface microstructure, evolution

PACC: 4255R, 4262A, 4265

* Project supported by Foundation of Sichuan Educational Committee, China (Grant No. 08ZB006) and the Research Fund of Southwest University of Science and Technology, China (Grant No. 06ZX7113).

[†] Corresponding author. E-mail: li_xh1125@yahoo.com.cn