

飞秒激光与硅的相互作用过程理论研究

邵俊峰^{1,2}, 郭 劲¹, 王挺峰¹

(1. 中国科学院长春光学精密机械与物理研究所 激光与物质相互作用国家重点实验室, 长春 吉林 130033; 2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘 要: 理解超短激光与材料的相互作用过程与机理是开展超短激光加工等工程应用的基础。首先引入电子激发项、双光子吸收、俄歇复合项等改进双温,使其较准确地适应于飞秒激光与半导体硅材料的相互作用过程。然后,分析了热损伤效应和“非热”损伤效应的影响。最后,开展了双脉冲飞秒激光与硅的相互作用过程研究,并分析了电子密度、晶格温度对于损伤积累效应的影响。理论模型得到单脉冲激光损伤阈值为 0.25 J/cm^2 ,此时主要表现为热损伤;当入射能量密度大于 0.53 J/cm^2 时,主要表现为“非热”损伤。双脉冲激光作用表明,脉冲间隔不大于 100 ns (激光重频 10 MHz)表现出明显的热积累效应,并显著降低损伤阈值。此时,第一个脉冲造成的电子密度升高($\leq 10^{26}/\text{m}^3$)对损伤的贡献较小;而第一个脉冲引起的晶格温升将导致极高的电子激发以及晶格温升($\geq 800 \text{ K}$),对损伤起主要贡献作用。该研究对于激光微加工、激光防护等领域具有参考意义。

关键词: 双温模型; 非热损伤; 损伤积累; 飞秒激光; 单晶硅

中图分类号: TN249 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-2276(2014)08-2419-06

Theoretical research on dynamics of femto-second laser ablation crystal silicon

Shao Junfeng^{1,2}, Guo Jin¹, Wang Tingfeng¹

(1. State Key Laboratory of Laser Interaction with Matter Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Science, Changchun 130033, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: It is the foundation for engineering, such as laser micromachining etc., of understanding ultrafast laser interaction with materials. Firstly, it was introduced with band electron excitation, Auger recombination effect and two photon excitation etc. to modify present two-temperature model to adapt for the femto-second laser interaction with silicon. Then, the damage threshold was calculated. Thermal and non-thermal damage contributions were analyzed. Finally, two-pulse laser interaction with silicon was discussed. Also, Certain important parameters such as electron density and lattice temperature influence for heat accumulation effect were compared. The laser damage fluence is about 0.25 J/cm^2 . At this fluence level, thermal contribution dominates damage process, which is identical to experimental findings. With a fluence more than 0.53 J/cm^2 non thermal damage mechanism prevails. With two pulses shooting,

收稿日期: 2013-12-07; 修订日期: 2014-01-06

基金项目: 激光与物质相互作用国家重点实验室自主基金课题(SKLLIM-1303)

作者简介: 邵俊峰(1984-), 男, 助理研究员, 博士生, 主要从事激光辐照效应方面的研究。Email: shaojunfeng1984@163.com

导师简介: 郭劲(1964-), 男, 研究员, 博士生导师, 主要从事光电对抗、激光应用技术方面的研究。Email: guojin@ciomp.ac.cn

the heat accumulation effect is predicted, which shows that a time span between two pulses smaller than 100 ns (corresponding to 10 MHz repetition rate) cannot be ignored and it can reduce the damage threshold significantly. It is identified an electron density after the first pulse (lower than $10^{26}/\text{m}^3$) does not significantly change the heating process. However, the lattice temperature after the first pulse (higher than 800 K) can cause serious electron excitation. This research is probably valuable in laser micromachining and laser protection applications.

Key words: two-temperature model; non-thermal damage; damage accumulation; femtosecond laser; crystalline silicon

0 引言

硅基材料在可见光、近红外波段光电成像具有广泛的应用。脉冲激光易于造成膜系的损伤,可以表现为热效应、力学效应以及电场效应等^[1-3]。在超短脉冲激光与硅材料的相互作用研究领域, Fedosejevs 等人^[4]利用双温方程和分子动力学方法研究了半导体和金属在超短脉冲激光损伤阈值附近的温度变化; Crawford 等人^[2]研究了超短脉冲激光照射金属、氧化层和硅组成的多层膜的损伤过程,通过横截面检测发现处于内部的硅已经损伤而表面的保护层金属完好无损; Rublack 等人^[3]采用 20 fs~2 ps 之间的脉冲激光照射表面镀有不同透明材料的硅片,利用光谱分析、原子力显微镜等研究其损伤机制,表明损伤机制源于超短脉冲激光在硅层表面区域产生电子空穴等离子体。

然而,现有的研究主要集中于脉冲宽度、非热损伤过程等研究^[4],对于初始参数条件影响(脉冲宽度、电子浓度、初始晶格温度)和多个脉冲积累影响的报道极少。在激光微加工、激光防护领域,这些因素均能够对损伤过程和机理产生重要的影响。文中采用双温模型理论方法开展激光波长 800 nm 飞秒激光的脉冲激光与硅的相互作用过程研究,获得了损伤阈值,并研究了多种脉冲宽度皮秒激光损伤硅材料的光与电子作用过程(能带吸收、双光子吸收和电子散射吸收)以及电子声子能量转移过程。该研究对激光应用领域具有指导意义。

1 超短脉冲激光与硅相互作用模型

超短脉冲激光与硅的相互作用涉及电子的光电激发(带间吸收、双光子吸收)、电子散射界面吸收和

电子向晶格能量弛豫等主要物理过程。目前较准确的理论方法为“双温模型”。双温模型适用范围为超快激光与自由电子气及晶格构成的金属之间的相互作用,其主要物理过程为激光与自由电子之间迅速完成能量交换,交换时间较短(为飞秒量级)。但自由电子到晶格(声子)的能量弛豫时间较长,一般需要若干皮秒才能达到平衡。双温模型在激光烧蚀各种金属材料的理论研究中取得了成功^[5]。经典双温模型用于研究激光与金属(由电子气和晶格构成)的热动力学过程,不能直接用于分析激光与半导体材料的相互作用。文中在双温模型的基础上引入电子激发、双光子吸收、电子扩散、俄歇复合等物理过程建立超短脉冲与半导体相互作用的理论模型^[6],能够分析激光与半导体材料相互作用中的电子密度、温度以及晶格温度演化特性,进而理解电子密度、晶格热振动对损伤过程的影响。考虑能量守恒、热扩散及激光吸收,电子和晶格动力学方程为(分别描述(1)晶格温度、(2)电子浓度、(3)电子能量和(4)飞秒激光光强的衰减):

$$\rho C_L \frac{\partial T(x,t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[k_L \frac{\partial T(x,t)}{\partial x} \right] + \frac{3k_B n(x,t) \rho C_L}{3k_B n(x,t) + \rho C_L} \frac{T_C(x,t) - T(x,t)}{\tau_E} \quad (1)$$

$$\frac{\partial n(x,t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[D_\alpha \frac{\partial n(x,t)}{\partial x} \right] + \alpha_L \frac{I(x,t)}{hf} + \beta \frac{I(x,t)^2}{2hf} - \frac{n(x,t)}{\tau_R} \quad (2)$$

$$\frac{\partial U_C(x,t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[\frac{U_C(x,t)}{n(x,t)} D_\alpha \frac{\partial n(x,t)}{\partial t} \right] + \left(\frac{hf - E_g}{hf} \alpha_L + \frac{2hf - E_g}{2hf} \beta I(x,t) + \alpha_{FCA} \right) I(x,t) + E_g \frac{n(x,t)}{\tau_R} - \frac{3k_B n(x,t) \rho C_L}{3k_B n(x,t) + \rho C_L} \frac{T_C(x,t) - T(x,t)}{\tau_E} \quad (3)$$

$$\frac{\partial I(x,t)}{\partial x} = -(\alpha_L + \beta I(x,t) + \alpha_{FCA})gI(x,t) \quad (4)$$

式中： C_L 为晶格热容； k_B 为玻耳兹曼常数； τ_E 为能量驰豫时间； ρ 为密度； α_L 为线性吸收系数； β 为双光子吸收系数； U_C 为电子内能； τ_R 为复合时间； α_{FCA} 表示自由电子吸收系数； E_g 为禁带宽度； k_L 为晶格热导率； n 为电子浓度^[6]。

利用非线性偏微分方程组(公式(1)~(4))求解波长 800 nm、脉冲宽度 100 fs 的单脉冲激光与硅材料的相互作用过程，飞秒激光采用高斯光束波形：

$$I(t) = (\phi / \sigma \sqrt{2\pi}) \exp(-(t-t_0)^2 / 2\sigma^2) \quad (5)$$

式中： ϕ 为激光能量密度(J/m²)； σ 与激光脉冲宽度 τ_p 相关，即 $\tau_p = 2\sqrt{2\ln 2}\sigma$ ； t_0 为延时。初始条件均选为 $t_0 = 5\tau_p$ ，从而可避免起点处激光波形起始点的影响。初始条件下，电子和晶格温度均设为 300 K，电子密度为 $1.5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ 。并采用 Neumann 边界条件：在位置 0 和位置 L 处，电子和晶格温度的梯度均为零。

偏微分方程组(公式(1)~(4))为刚性方程组(Stiff Equations)，不能采用常规显式 Runge-Kutta 微分方程算法，可采用基于数值微分方程(NDFs)进行计算^[7]，计算精度保证优于 10^{-3} ，并采用不同步长计算验证，保证计算结果收敛。

2 结果与分析

2.1 单脉冲激光损伤

根据上述改进双温模型得到硅材料的损伤阈值为 0.25 J/cm^2 ，与实验值 $0.15 \sim 0.27 \text{ J/cm}^2$ 相符程度较好^[6,8]。此时，电子密度峰值达到 $4 \times 10^{27} / \text{cm}^3$ ，而电子温升峰值达到 12000 K，晶格温度为 1 685 K(硅熔点)。表面电子和晶格温度随时间的演化如图 1 所示。电子和晶格温升表现出完全不同的演化趋势：电子温度在激光入射后随即提高，然后在入射激光结束时，温度演化进入下降通道(图 2 中实线)；而此时晶格的温度才开始缓慢上升，这是由电子向晶格驰豫时间特性 τ_E 决定的(图 3 中短划线)， τ_E 的时间尺度约为若干皮秒。

下面利用 Korfiatis 等人提出的非热损伤理论框架探讨飞秒激光损伤单晶硅的热损伤和“非热”损伤机理^[5]。Korfiatis 认为半导体材料的损伤可由两种贡献得到：(1) 热损伤。即晶格温度达到熔点；(2) 非热

损伤。一般认为当共价键键长增加 15% 时材料即会熔化^[9]，因为电子-空穴对激发非热损伤发生在一定比例共价键“冷”断裂的情况。更一般的情况下，损伤由热损伤和非热损伤共同构成，并定义 T_m 为损伤等效温度^[5]：

$$\rho C_L (T_m - T_0) = \rho C_L (T - T_0) + n E_g \quad (6)$$

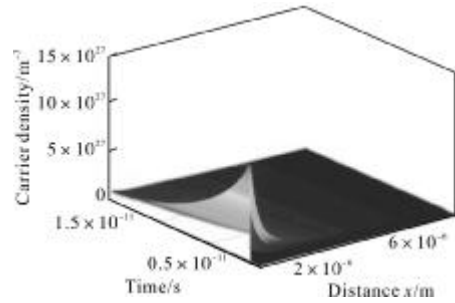


图 1 激发电子密度时间演化过程

Fig.1 Excited carrier density evolution

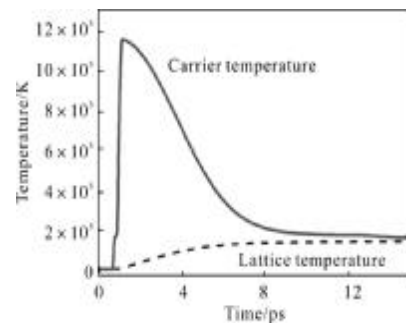


图 2 表面电子和晶格温度时间演化过程

Fig.2 Carrier and lattice temperature evolution on silicon surface

公式(6)中的参数符号与公式(1)~(4)有相同意义。公式右边第一项表示热损伤的贡献，第二项表示非热损伤的贡献，即可由激发的“电子-空穴对”密度 n 与激发的半导体能带之积来表示破坏共价键所需要的能量。公式(6)表明硅的损伤阈值(损伤定义为熔点^[5])是温度和电子密度的函数。也就是说，随着电子密度的提高，硅的熔点不断下降。目前较公认的理论认为：当电子密度达到 $2 \times 10^{28} / \text{cm}^3$ 时，硅甚至能够在常温 300 K 发生非热损伤^[10]。

随时间演化的热损伤部分贡献和非热损伤贡献量如图 3 所示。其中，热损伤部分(短划线)随着时间增加而不断增加，而非热损伤部分(实线)随着激光脉冲峰值达到极值之后逐步衰减。由于电子密度、电子温度升高由脉冲激光引入，当激光脉冲结束后(1.1 ps)，

电子密度就从极值点开始下降并出现拐点。当入射激光能量密度为 0.25 J/cm^2 时,在 6.6 ps (图 3 垂直点划线)总贡献量达到公式(7)定义的临界条件(对应总能量密度 $2.86 \times 10^9 \text{ J/m}^3$, 见图 3 水平“点-短划”线)。此极值点表明,激光入射的能量经由电子向晶格转移完成,晶格温度也就达到了极大值,随着时间的推移将通过热传导方式逐步降低。此时非热损伤的比例约为 8.6% ,热损伤的比例高达 91.4% 。因此,在该入射激光能量密度条件下(0.25 J/cm^2),对于 100 fs 脉宽的激光脉冲,热损伤仍然占主要部分。这一理论结果得到了实验证明^[11]:轻微损伤时($0.13 \sim 0.3 \text{ J/cm}^2$),由于热效应形约 $0.5 \mu\text{m}$ 高的“探针凸起”,因此热损伤效应仍然发挥很大作用。

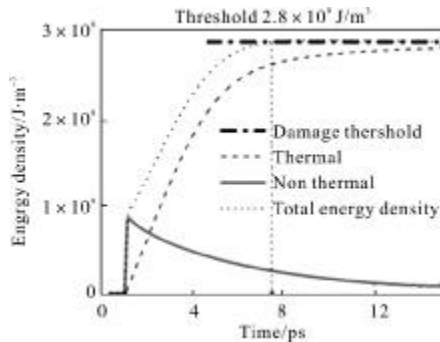


图 3 热损伤与非热损伤时间演化过程

Fig.3 Thermal and non thermal damage evolution

随着入射激光能量密度的提高,非热损伤的贡献越来越大(见图 4 空心圆点实线)。当能量密度提高一倍(0.5 J/cm^2),热损伤贡献达到 47.9% ,相应的热损伤贡献比例降为 52.1% 。当激光能量密度达到 0.53 J/cm^2 以上时,材料损伤由非热过程主导(占比 100%),与参考文献[12]实验值 $F_p=0.4 \text{ J/cm}^2$ (激光脉冲宽度 83 fs ,波长 800 nm)相当,此时实验上非热损伤表现为激光入射后材料表面反射率的迅速提高,

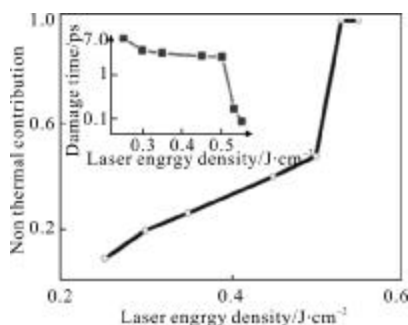


图 4 非热损伤贡献、损伤时间与激光能量密度关系

Fig.4 Non thermal contribution(damage time) vs. energy density

并形成一短暂存在的“非热”液相组分^[12]。考虑到脉宽不同的影响,两者之间的误差仅约为 14.7% 。激光能量密度为 0.50 J/cm^2 时,非热损伤贡献率出现了明显拐点,是由电子密度造成的非热损伤贡献量迅速增大造成的,根源在于非线性特性(主要为双光子吸收)。双光子吸收系数正比于 I^2 ,只有当激光能量密度足够大时,非热损伤的贡献才迅速提高。

另外一个能够反映非热损伤贡献随着入射激光能量密度提高而不断提高的重要参数是损伤时间(见图 4 中附小图)。在激光能量密度仅为 0.25 J/cm^2 时,损伤时间约为 6.6 ps 。随着入射飞秒激光能量密度的提高,损伤所需的时间逐步缩短,能量密度提高一倍时(0.50 J/cm^2)损伤时间缩短为 2.4 ps 。能量密度进一步提高 ($\geq 0.53 \text{ J/cm}^2$),损伤所需的时间严重变短,出现了明显拐点,从最初的热损伤特征时间 6.6 ps 变为 $90 \text{ fs} \sim 170 \text{ fs}$ 。拐点特性表明,当入射激光能量密度 $\geq 0.53 \text{ J/cm}^2$ 时非热损伤占据了主导地位。

值得指出的是,此时双光子吸收对非热损伤的贡献占重要地位(其与单光子吸收之比由 β/α_1 决定,见公式(4))。这也体现出飞秒激光具有超高峰值功率、易产生双光子吸收的特性。

利用该模型得到 $100, 200, 300 \text{ fs}$ 损伤阈值分别为 $0.25, 0.308, 0.338 \text{ J/cm}^2$,并均表现出热损伤特性,可按典型的热损伤阈值与脉宽关系进行拟合^[5]:

$$F_{th} \propto \tau_p^x \quad (7)$$

可得 $x \approx 0.26$ 。因此,对于相同波段激光,脉宽越长损伤阈值越大,但可以看出明显偏离傅里叶热力学的理论值($x=0.5$),这也说明了与纯热损伤的区别(非热损伤占一定比例)。

2.2 双脉冲损伤

下面详细讨论双脉冲激光损伤过程。入射到硅靶面的激光能量密度选为 0.14 J/cm^2 (约为损伤阈值一半)。电子密度、电子温度以及晶格温度的演化如图 5 所示。图中 $1 \sim 100 \text{ ns}$ 之间部分均省略,只保留激光入射时的演化过程。

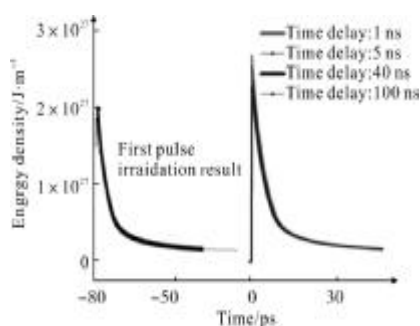
第一个脉冲导致电子密度迅速升高到 $2 \times 10^{27} \text{ m}^{-3}$,其时间尺度小于 100 fs ,并且在几十个皮秒时间内迅速降低(在 1 ns 之后远远小于 10^{26} m^{-3})。第二个激光脉冲到达后,电子密度升高的更大,如图 5(a)所示,并且不同的时间间隔对应不同的电子密度峰值。两个脉冲的时间间隔越长,积累效应相对变弱。即使时间

尺度为 100 ns, 积累效应仍很明显。电子温度的演化特性与电子密度类似, 如图 5(b) 所示。第一个脉冲导致电子温升到 8 000 K, 脉冲时间间隔为 1 ns 时, 第二个脉冲导致电子温升 10 000 K。脉冲间隔越宽, 电子温升积累越低。当脉冲时间间隔达到 100 ns 时, 第二个脉冲造成的电子温升仍可达到 8 500 K。晶格温度演化如图 5(c) 所示, 第一个脉冲在几十个皮秒内导致晶格温升至 750 K。脉冲时间间隔小于 100 ns 时, 第二个脉冲造成了非常明显的温升。在脉冲间隔为 1 ns 时, 晶格温升至 1 200 K; 在脉冲间隔为

100 ns 时, 晶格温升至 820 K。在第一个脉冲入射晶格极值点约为 750 K, 在第二个脉冲来临之前显著下降。随着时间间隔缩短, 脉冲间隔 100~1 ns, 晶格温度降至 300~500 K。第二个脉冲入射后, 晶格温度分别升至极值温度(820~1 200 K)。该极值温度表示了热积累与脉冲间隔的关系, 说明多脉冲入射具有积累特性。

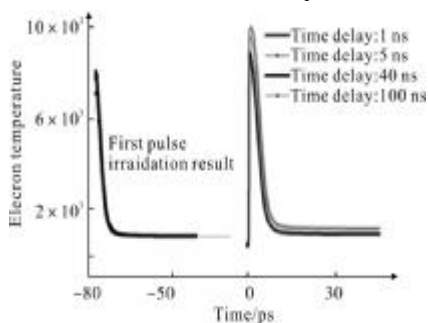
需要分析导致电子密度、电子温度以及晶格温度积累的原因。第二个激光脉冲的积累效应受到时间间隔的影响, 其原因可能与第一个激光脉冲作用之后的电子密度或者晶格温度密切相关, 需要分析这两个因素的影响。通过确定一个变量(如晶格温度)尝试变化另一个变量(如电子密度), 能够分析对积累效应的影响。下面就利用这个方面研究电子密度和晶格温度对积累效应的影响。

第一个脉冲之后电子密度远远小于 $10^{26}/\text{m}^3$ 。进一步分析了初始电子密度 $1.5 \times 10^{16} \sim 1.5 \times 10^{26}/\text{m}^3$ 对温升的影响, 发现最终晶格温升仅为 20 K, 如图 6 所示。图 6(小图)还给出了电子温度、密度时间演化规律, 表明没有显著增大趋势, 因此与初始电子密度的相关性非常小。这说明在第一个脉冲之后(此时电子密度小于 $10^{26}/\text{m}^3$) 初始电子密度对积累效应的影响较小。



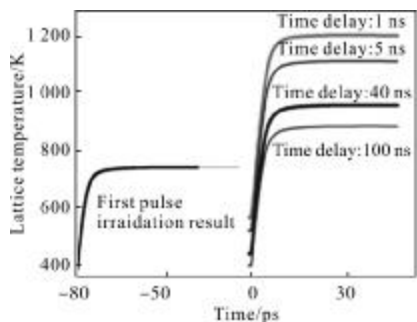
(a) 电子密度

(a) Electron density



(b) 电子温度

(b) Electron temperature



(c) 晶格温度

(c) Lattice temperature

图 5 双脉冲飞秒激光入射后硅表面物理参数的演化

Fig.5 Silicon surface physical parameters evolutions with double pulses irradiation

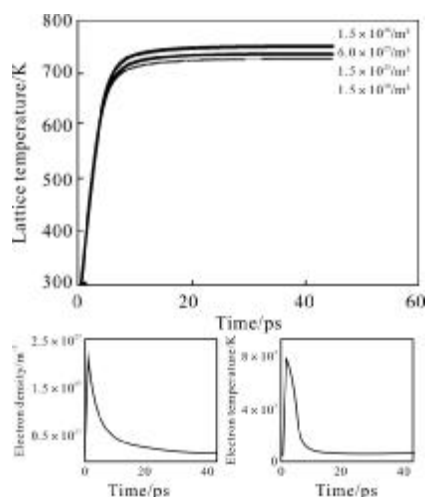


图 6 不同初始电子密度条件下的硅表面晶格温度演化过程

Fig.6 Lattice temperature evolution on silicon surface with varied initial electron densities

对于晶格温度的影响方面, 图 7 给出了不同脉冲时间间隔条件下的晶格温度。第一个脉冲之后晶格温度为 391~561 K(间隔 ≥ 1 ns), 如表 1 所示。电子密度峰值变化增大到约 $2.5 \times 10^{27}/\text{m}^3$ 。因此, 对于积累效应, 初始电子密度影响较小, 而初始晶格温度影响

至关重要。双脉冲辐照的结果也显示：脉冲间隔从 1、5、40 ns 逐步增至 100 ns，第一个脉冲造成的晶格温升分别为 400、450、520、600 K。较短的时间间隔导致硅材料内部沿 Z 轴方向(即激光入射方向)的散热较小,从而解释了热积累效应。定量上看,脉冲间隔 100 ns(对应激光重频 10 MHz)仍然具有显著的热积累效应。这一结果说明了使用 10 MHz 以上的飞秒激光热积累效应。

如图 7 所示, 第一个激光脉冲作用后的电子密

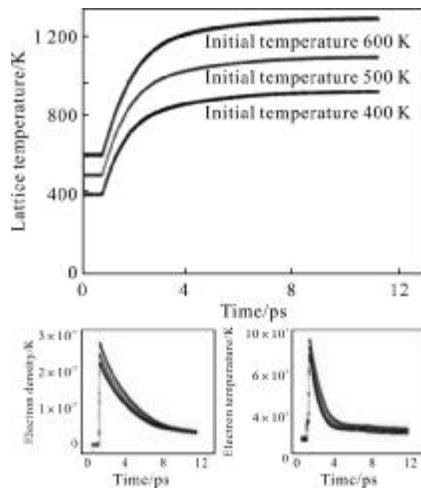


图 7 不同初始晶格温度条件下的硅表面晶格温度演化过程

Fig.7 Lattice temperature evolution on silicon surface with varied initial lattice temperature

表 1 不同时间间隔下的表面晶格温度(单位: K)

Tab.1 Surface Lattice temperature at varied time delay (Unit:K)

Time delay / ns	1	5	50	100
After first pulse	561	515	433	391
After second pulse	1 201	1 111	957	883

度小于 $10^{26}/\text{m}^3$, 不会改变热演化过程。然而, 第一个激光脉冲造成晶格温度达到 391 K, 导致极高的电子激发以及晶格温升。因此, 脉冲间隔 100 ns (对应激光重频 10 MHz) 仍然具有显著的热积累效应, 并且能够显著降低损伤阈值。

3 结论

开展了飞秒激光与硅的相互作用理论研究, 探讨了不同入射能量密度条件下的损伤机理(热损伤和“非热”损伤), 得到 800 nm、100 fs 单脉冲激光的热损

伤阈值 $0.25 \text{ J}/\text{cm}^2$, “非热”损伤阈值 $0.53 \text{ J}/\text{cm}^2$, 还得到 100~300 fs, 损伤阈值与脉冲宽度的损伤特性: $F_{th} \propto \tau_p^{0.26}$ 。分析了双脉冲飞秒激光与硅的作用过程, 预测了飞秒激光积累损伤效应, 探讨了初始电子密度、初始晶格温度等因素对积累效应的影响。该研究对于激光应用领域具有参考意义。

参考文献:

- [1] Fedosejevs R, Kirkwood S E, Hohenstein R. Femtosecond interaction processes near threshold: damage and ablation [C] //SPIE, 2007, 6403 (02): 1-10.
- [2] Crawford T H, Yamanaka J, Hsu E M, et al. High-resolution observations of an amorphous layer and subsurface damage formed by femtosecond laser irradiation of silicon[J]. Applied Physics, 2008, 103(053104): 1-7.
- [3] Rublack T, Hartnauer S, Mergner M, et al. Mechanism of selective removal of transparent layers on semiconductors using ultrashort laser pulses[C]//SPIE, 2012, 8247(0Z): 1-10.
- [4] Zhao Gang. Thermal damage of solid-state materials by femto-second laser [D]. Chengdu: Sichuan University, 2007. (in Chinese)
- [5] Korfiatis D P, Thoma K A, Vardaxoglou J C. Conditions for femtosecond laser melting of silicon [J]. Applied Physics, 2007, 40: 6803-6808.
- [6] Borowiec A, Mackenzie M. Transmission and scanning electron microscopy studies of single femtosecond laser-pulse ablation of silicon[J]. Appl Phys A, 2003, 76: 201-207.
- [7] Phinney L M, Tien C L. Electronic desorption of surface species using short-pulse lasers [J]. ASME J Heat Transfer, 1998, 120: 765-771.
- [8] Bonse J, Baudach S, Krüger J, et al. Femtosecond laser ablation of silicon -modification thresholds and morphology [J]. Appl Phys, 2002, 74 (1): 19-25.
- [9] Jeschke H O, Garcia M E, Lenzner M, et al. Laser ablation thresholds of silicon for different pulse durations: theory and experiment[J]. Appl Surf Sci, 2002, 197: 839-844.
- [10] Stampfli P, Bennemann K H. Theory for the instability of the diamond structure of Si, Ge, and C induced by a dense electron-hole plasma[J]. Phys Rev, 1990, 42: 7163-7173.
- [11] Zhang Hao, Oosten D, Krol D M, et al. Saturation effects in femtosecond laser ablation of silicon -on -insulator [J]. Applied Physics Letters, 2011, 99: 231108(1-3).
- [12] Choi T Y, Grigoropoulos C P. Observation of femtosecond laser-induced ablation in crystalline silicon [J]. J Heat Transfer, 2004, 126(5): 723-725.