



超快激光诱导单晶硅瞬态光学性质演化机理

廖小杰 林素颖 韩冰

Evolution mechanism of transient optical properties of ultrafast laser-induced monocrystalline silicon

Liao Xiaojie, Lin Suying, Han Bing

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.3788/IRLA20210907>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

长脉冲激光辐照单晶硅的热损伤

Thermal damage of monocrystalline silicon irradiated by long pulse laser

红外与激光工程. 2020, 49(3): 0305002–0305002–9 <https://doi.org/10.3788/IRLA202049.0305002>

使用太赫兹快速探测器测量硅少数载流子寿命

Measurement of minority carrier lifetime in silicon by high speed terahertz detector

红外与激光工程. 2019, 48(9): 919003–0919003(6) <https://doi.org/10.3788/IRLA201948.0919003>

组合激光辐照单晶硅的热作用数值分析

Numerical analysis on thermal function of single crystal silicon irradiated by combined laser

红外与激光工程. 2018, 47(11): 1106011–1106011(8) <https://doi.org/10.3788/IRLA201847.1106011>

脉冲激光沉积法制备红外光学SiC薄膜特性研究

Research on infrared optical properties of SiC films by pulsed laser deposition

红外与激光工程. 2019, 48(7): 742003–0742003(5) <https://doi.org/10.3788/IRLA201948.0742003>

飞秒激光诱导硅表面高频周期结构

High frequency femtosecond laser induced periodic spatial structure on silicon surface

红外与激光工程. 2018, 47(1): 106003–0106003(6) <https://doi.org/10.3788/IRLA201847.0106003>

灰霾期间硫酸盐包裹沙尘气溶胶粒子的光学特性研究

Study on the optical properties of sulfate coated dust aerosol particles during haze episodes

红外与激光工程. 2021, 50(11): 20210052–1–20210052–9 <https://doi.org/10.3788/IRLA20210052>

超快激光诱导单晶硅瞬态光学性质演化机理

廖小杰, 林素颖, 韩冰

(南京理工大学 电子工程与光电技术学院, 江苏 南京 210094)

摘要: 研究了从亚皮秒到皮秒范围内的不同脉宽和不同能量密度的激光作用下单晶硅材料表面瞬态光学性质的演化规律。这项工作基于考虑了相变潜热的双温方程、载流子数密度模型, 通过计算激光辐照过程中的载流子温度、晶格温度和激发态载流子数密度和介电常数, 模拟了光子到电子以及电子到声子的能量传递过程, 最终得到了单晶硅表面折射率和消光系数的变化结果。有助于揭示亚皮秒到皮秒脉冲宽度范围的超短脉冲激光辐照下, 单晶硅材料瞬态光学性质的演化机理。理论结果表明, 若单个激光脉冲无法使单晶硅熔化, 则不同的激光能量密度和不同的激光脉宽对最小折射率的影响非常有限, 在 $0.3\sim 0.4\text{ J/cm}^2$ 的激光能量密度范围内, 每 0.01 J/cm^2 的能量密度改变引起的最小折射率变化率小于 0.5% 。若单个激光脉冲能使单晶硅熔化, 则不同能量密度和不同脉宽的激光对硅表面的折射率和消光系数有不同程度的影响。该研究结果可为基于超短脉冲激光的单晶硅材料加工和表面改性提供一定的理论指导。

关键词: 光学性质; 相变; 单晶硅; 载流子数密度

中图分类号: TN249 **文献标志码:** A **DOI:** 10.3788/IRLA20210907

Evolution mechanism of transient optical properties of ultrafast laser-induced monocrystalline silicon

Liao Xiaojie, Lin Suying, Han Bing

(School of Electronic and Optical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

Abstract: The evolution pattern of the transient optical properties on the surface of monocrystalline silicon materials under the action of lasers with different pulse widths and different energy densities in the sub-picosecond to picosecond range was studied. This research was based on a dual temperature equation, carrier number density model, that considered the latent heat of phase transition. The carrier temperature, lattice temperature, permittivity, and the number density of excited carriers during laser irradiation were calculated, energy transfers processes from photons to electrons and electrons to phonons was simulated. In the end, the variation results of refractive index and extinction coefficient of the monocrystalline silicon surface were obtained. This result helps to reveal the evolution mechanism of the transient optical properties of monocrystalline silicon materials under the irradiation of ultrashort pulse lasers in the sub-picosecond to picosecond pulse width range. Theoretical calculations show that if a single laser pulse cannot melt monocrystalline silicon, the effects of different laser energy densities and laser pulse widths on the minimum refractive index and extinction coefficient are minimal. In the laser energy density range from 0.3 J/cm^2 to 0.4 J/cm^2 , the minimum refractive index change is less than 0.5% per 0.01 J/cm^2 change in energy density. Suppose a single laser pulse can melt monocrystalline silicon. In that case, different laser energy densities and pulse widths have different degrees of influence on the

收稿日期: 2021-11-25; 修订日期: 2022-01-24

作者简介: 廖小杰, 男, 硕士生, 主要从事激光与物质相互作用方面的研究。

导师简介: 韩冰, 女, 副教授, 博士, 主要从事激光与物质相互作用、激光空泡动力学、激光微纳制造方面的研究。

silicon surface's refractive index and extinction coefficient. This research results can provide some theoretical guidance for the processing and surface modification of monocrystalline silicon materials based on ultrashort pulse laser.

Key words: optical properties; phase change; monocrystalline silicon; carrier number density

0 引言

自 1960 年世界上第一台激光器诞生后, 在科研工作者们的不断努力和尝试下, 激光器的激光质量不断优化, 激光脉冲宽度越来越小, 同时峰值功率越来越大。超快激光器的出现及推广为纳米制造技术提供了加工范围广、加工材料热影响小、微纳加工步骤简单的高精度加工方法^[1-5]。硅作为典型的红外窗口材料, 国内外学者在激光与单晶硅材料相互作用领域进行了大量研究。如: Nejadmalayeri 等人用飞秒激光器在硅材料上写入波导, 首次用飞秒激光脉冲直接在晶体硅上刻录低损耗的光波导, 该成果对硅基光子器件的发展具有一定的指导意义^[6]。Kaemmer 等人用皮秒激光脉冲直接在硅中写入单模波导, 发现了硅表面的波导结构是多脉冲累积作用的结果^[7]。Wang 等人用纳秒激光器在硅上横向写入了波导, 与传统的书写方法相比, 该方法极大地减少了不对称波导轮廓的形成^[8]。Zazo 等人研究了在深紫外波长的准分子激光在硅表面形成的周期性表面结构, 发现了暴露在低激光通量下的硅表面区域具有微孔和纳米孔的特征^[9]。Gao 等人用脉宽为 8 ps、波长为 532 nm 的激光器在硅表面诱导产生了周期大小约为 528.5 nm 的激光诱导周期性表面结构 (LIPSS), 对基于皮秒激光的单晶硅表面改性领域有重要意义^[10]。Ji 等人通过使用皮秒激光辐照和化学蚀刻的方法制备了反射率小于 6% 且疏水性良好的硅表面, 为低成本制取减反射结构提供了可行方法^[11]。

激光与硅表面相互作用不同于其他传统机械加工方法以及化学加工方法, 激光与硅相互作用结果不仅依赖于激光光源参数的变化, 同时还依赖于硅表面的光学性质的变化。因此在激光与硅相互作用的过程中, 硅表面的光学性质变化趋势的研究尤为必要, 此前的研究集中在激光引起的硅表面光学性质发生的永久性变化。文中旨在探究激光入射时硅表面产生的瞬态光学性质的变化过程。

晶体的物态变化对激光入射过程中其表面的光学性质有显著的影响, 因此对单晶硅表面的相变激光

能量密度阈值的计算至关重要。考虑到晶体相变过程的时间约在 10~100 ps 之间, 且亚皮秒激光和皮秒激光的脉宽与相变过程的时长接近, 因此需要考虑单晶硅相变前后的电子热容、晶格热容等变化, 还应在双温方程中引入相变潜热项用以模拟相变过程中晶格势能的变化^[12]。文中基于双温方程、载流子数密度模型以及 Drude 模型, 探究了不同能量密度和不同脉冲宽度的亚皮秒到皮秒范围的单脉冲激光辐照单晶硅材料时其表面的瞬态光学性质的演化机理。

1 基于双温方程的载流子数密度模型

文中希望通过数值计算的方法探究不同脉宽和不同能量密度的激光作用于硅表面时其光学性质的变化。激光与靶材作用过程中存在电子-晶格弛豫现象, 该弛豫时间约为 1 ps, 因此对于超短脉冲激光而言需要使用双温方程区分电子温度与晶格温度。对金属靶材而言, 在激光辐照的过程中, 电子通过逆韧致辐射的方式吸收光子能量。电子获得能量后将其传递给声子, 引起晶格势能的增加。而激光与半导体靶材作用的过程中, 激光首先激发电子空穴对, 由这些载流子代替金属中的电子的作用, 作为吸收激光能量的载体将能量转移至晶格中, 在此基础上考虑了载流子数密度并得到适用于半导体靶材的双温方程组, 如公式 (1) 所示^[12-16]:

$$\begin{aligned} C_C \frac{\partial T_C}{\partial t} &= \nabla \cdot (K_C \nabla T_C) - \frac{C_C}{\tau_e} (T_C - T_L) + S \\ C_L \frac{\partial T_L}{\partial t} &= \nabla \cdot (K_L \nabla T_L) + \frac{C_C}{\tau_e} (T_C - T_L) \\ \frac{\partial N}{\partial t} &= \frac{\alpha}{h\nu} \Omega I + \frac{\beta}{2h\nu} \Omega^2 I^2 - \gamma N^3 + \theta N - \nabla \cdot J \\ S &= (\alpha + \theta N_C) \Omega + \beta I^2 \Omega^2 - \frac{\partial N}{\partial t} (E_g + 3k_B T_C) - \\ &N \frac{\partial E_g}{\partial T_L} \frac{\partial T_L}{\partial t} - \nabla \cdot ((E_g + 4k_B T_C) J) \end{aligned} \quad (1)$$

式中: C_C 、 C_L 分别为载流子热容和晶格热容; K_C 、 K_L 分别为载流子导热系数和晶格导热系数; τ_e 为电子-晶格能量弛豫时间; S 为热源项, 整合了激光能量

的输入以及电离和复合过程的能量变化; N 为载流子数密度; α 为单光子吸收系数; β 为双光子吸收系数; h 为普朗克常量; ν 为光波频率; $\Omega = 1 - R$, R 为靶材对激光的反射率; θ 为碰撞电离系数; γ 为俄歇复合系数; J 为载流子电流矢量; Θ 为自由载流子截面面积; k_B 为玻耳兹曼常数; E_g 为带隙宽度。

由于相变发生在 10~100 ps 范围内, 在模拟皮秒激光及脉宽大于皮秒量级的激光入射过程中, 当硅的晶格温度达到熔点和沸点温度时需要考虑硅的相变过程。由于晶格温度的变化直接影响到计算模型中载流子数密度的变化, 需要建立贴近实际情况的晶格温度变化模型。综上所述, 对于亚皮秒和皮秒激光需要对晶格温度项进行相变修正, 如公式 (2) 所示:

$$C_L^{eq} \frac{\partial T_L}{\partial t} = \nabla \cdot (K_L \nabla T_L) + \frac{C_C}{\tau_e} (T_C - T_L) \quad (2)$$

公式 (1) 中的 C_L 被修正为等效热容 C_L^{eq} , C_L^{eq} 由公式 (3) 描述:

$$\begin{aligned} C_L^{eq} &= C_L \pm L_m \delta(T_L - T_m) \pm L_v \delta(T_L - T_v) \\ \delta(T_L - T_m) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi\Delta}} e^{-\left[\frac{(T_L - T_m)^2}{2\Delta^2}\right]} \\ \delta(T_L - T_v) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi\Delta}} e^{-\left[\frac{(T_L - T_v)^2}{2\Delta^2}\right]} \end{aligned} \quad (3)$$

式中: L_m 为熔化潜热的数值; δ 为用于表示相变平稳过渡的一个函数; L_m 和 L_v 前和的正负号取由吸放热过程决定; Δ 在 10~100 K 之间, 取决于温度梯度^[12]。

介电常数和电子数密度的关系如公式 (4) 所示:

$$\begin{aligned} \epsilon_{Si} &= \epsilon_{Si}^0 - \frac{W_p}{\omega^2 \left(1 + i \frac{\nu}{\omega}\right)} \\ W_p &= \sqrt{\frac{Ne^2}{m^* \epsilon_0}} \end{aligned} \quad (4)$$

式中: ϵ_{Si}^0 为硅在未激发状态下的初始介电常数; W_p 为等离子体频率; ν 表示载流子弛豫时间; ω 为入射光的角频率, $\omega = 2\pi c/\lambda$; N 为电子数密度; e 为电子的电量; m^* 为载流子光学有效质量; ϵ_0 为真空介电常数。

此时硅的复折射率可以由公式 (5) 表示:

$$\begin{aligned} \tilde{n} &= \sqrt{\epsilon_{Si}} = \sqrt{\epsilon_{Si}^0 - \frac{W_p}{\omega^2 \left(1 + i \frac{\nu}{\omega}\right)}} = n + ik \\ R &= \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \end{aligned} \quad (5)$$

其中, 复折射率 \tilde{n} 的实部为折射率 n , 虚部为消光系数 k , 由 n 和 k 可以计算出反射率 R 的值, 反射率的改变直接反馈到公式 (1) 中, 影响激光辐照过程中单晶硅表面对激光能量的吸收。

趋肤深度的表达式如公式 (6) 所示:

$$d = \frac{\lambda_0}{4\pi k} \quad (6)$$

式中: d 为趋肤深度; λ_0 为入射光在真空中的波长。

2 双温方程求解与载流子数密度计算

假定仿真对象是在洁净的大气环境中进行的, 由于超短脉冲激光的脉宽远小于材料与外界的热传递时间, 边界条件及初始条件如公式 (7) 所示:

$$\begin{aligned} \frac{\partial T_C}{\partial x} \Big|_{x=0} &= \frac{\partial T_C}{\partial x} \Big|_{x=r} = \frac{\partial T_L}{\partial x} \Big|_{x=0} = \frac{\partial T_L}{\partial x} \Big|_{x=r} = 0 \\ T_C &= T_L = 300 \text{ K} \end{aligned} \quad (7)$$

$$N = 10^{18} \text{ m}^{-3}$$

单晶硅的模型参数汇总见表 1, 供后续章节使用。

表 1 单晶硅的模型参数

Tab.1 Model parameters of monocrystalline silicon

Quantity	Symbol	Value
Electron-hole pair heat conductivity ^[16]	$K_C/W \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$	$7.1 \times 10^{-3} T_C^{-0.5552}$
Lattice heat conductivity ^[16]	$K_L/W \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$	$1.585 \times 10^5 T_L^{-1.23}$
Carrier heat conductivity ^[16]	$C_C/J \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{K})^{-1}$	$3Nk_B$
Lattice heat capacity ^[16]	$C_L/J \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{K})^{-1}$	$1.978 \times 10^6 + 354 T_L - 3.68 \times 10^6 / T_L^2$
Auger recombination coefficient ^[16]	$\gamma/\text{m}^6 \cdot \text{s}^{-1}$	3.8×10^{-43}
Ambipolar diffusion coefficient	$D/\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	$(300 \times 1.8 \times 10^{-3}) / T_L$
Impact ionization coefficient ^[16]	θ/s^{-1}	$3.6 \times 10^{10} \exp(-1.5 E_g / (k_B T_C))$
Effective electron mass ^[14]	m^*/kg	$9.1 \times 10^{-31} (0.15 + 3.1 \times 10^{-5} T_C)$

续表 1

Continued Tab.1

Quantity	Symbol	Value
Energy relaxation time ^[16]	τ_e/s	$0.5 \times 10^{-12} \{1 + [N/(2 \times 10^{27})]^2\}$
Interband absorption (532 nm) ^[17]	α/m^{-1}	$5.02 \times 10^5 \exp(T_L/430)$
Two-photon absorption (532 nm) ^[18]	$\beta/s \cdot m \cdot J^{-1}$	0
Free-carrier absorption cross section (532 nm) ^[19]	θ/m^2	0
Interband absorption (800 nm) ^[16]	α/m^{-1}	$1.12 \times 10^5 \exp(T_L/430)$
Two-photon absorption (800 nm) ^[16]	$\beta/s \cdot m \cdot J^{-1}$	9×10^{-11}
Free-carrier absorption cross section (800 nm) ^[16]	θ/m^2	$2.9 \times 10^{-22} (T_L/300)$
Latent heat of melting ^[16]	$L_m/J \cdot m^{-2}$	4206×10^6
Latent heat of evaporation ^[16]	$L_v/J \cdot m^{-2}$	32020×10^6
Electron heat capacity ^[16]	$C_e/J \cdot (m^3 \cdot K)^{-1}$	$100T_e$
Lattice heat capacity ^[16]	$C_l/J \cdot (m^3 \cdot K)^{-1}$	$1.06 \times 10^6 \times (3.005 - 2.629 \times 10^{-4} T)$
Electron heat conductivity ^[16]	$K_e/W \cdot (m \cdot K)^{-1}$	67

2.1 不同能量密度的亚皮秒和皮秒激光辐照下硅表面温度的计算

在脉宽为 430 fs、波长为 800 nm 的亚皮秒激光作用下, 载流子温度随时间的变化如图 1(a) 所示。由该图可知, 在 0~700 fs 的时间内激光脉冲输入的能量非常小, 而电子温度快速上升。这种现象产生的原因是 0 时刻时, 被激发的载流子数密度非常小, 此时载流子系统的热容非常小, 微小能量的注入会引起明显的温升。可以观察到 0~700 fs 内的载流子温升曲线几乎完全重合, 随后当激发的载流子数密度升高后, 载流子系统向电子系统传递能量的速度增加, 则载流子系统的温升速度降低。激光的高斯脉冲在约 1 ps 时刻快速上升, 此时注入载流子系统的能量大量增加, 载流子系统的温升速度增加, 温升曲线的斜率大幅增加。图 1(a) 中激光脉冲能量下降到接近 50% 时载流子温度达到峰值, 可能的原因是载流子被激光大量激发后, 由于载流子系统的总热容与载流子数密度成正相关, 则整个载流子系统的热容快速增大, 导致载流子系统的温升速度下降。同时载流子数密度的增加导致载流子系统向晶格系统传递能量的速度大大提升, 促成了载流子系统温度拐点的出现。由图 1(b) 可知, 当载流子温度接近峰值时, 晶格温度开始快速上升, 直至与载流子系统的温度达到平衡时稳定。该亚皮秒激光使硅的晶格温度达到熔点 1687 K 的激光能量阈值约为

0.355 J/cm²。

在脉宽为 8 ps、波长为 532 nm 的皮秒激光作用下, 载流子温度随时间的变化如图 1(c) 所示, 晶格温度的变化如图 1(d) 所示。可以看出, 皮秒激光作用时载流子温度出现了两个峰的现象, 该现象有别于亚皮秒只出现单个峰值的现象。以激光能量密度为 0.35 J/cm²、波长为 800 nm 的激光为例, 如图 2 所示, 当激光脉宽被增加到约 700 fs 时电子温度在 1~1.6 ps 的范围内大致稳定, 随着激光脉宽的增大, 电子温度逐渐显露出两个峰的形貌, 此前也有类似的报道^[20-21]。图 1(d) 为晶格温度在皮秒脉冲作用下的温度变化情况, 可以清晰地观察到, 在约 20 ps 时, 不同能量密度的激光脉冲作用下晶格温度开始有明显的差异, 其中在熔点 1687 K 和沸点 3514 K 附近的两段“平台”表示的分别是固液相变和液气相变过程。在该模型计算下, 达到熔点时的能量阈值约为 0.3 J/cm², 达到沸点时的能量阈值约为 0.405 J/cm²。

结合图 1(b) 和图 1(d) 可以发现, 当晶格温度达到熔点之前, 其晶格温度随时间的进行而平滑上升, 但当晶格温度接近熔点时其温升斜率会急剧降低至接近零的水平, 因此会出现类似平台状的图样, 即图 1(d) 中的 26~27.5 ps 及 27.5~30 ps 中对应的相对稳定的晶格温度。当晶格积累的能量超过相变潜热后, 晶格斜率又会增大, 这与晶体相变的过程相一致。若没有采用等效热容 C_L^{eq} 计算, 则晶格温度会一直平滑

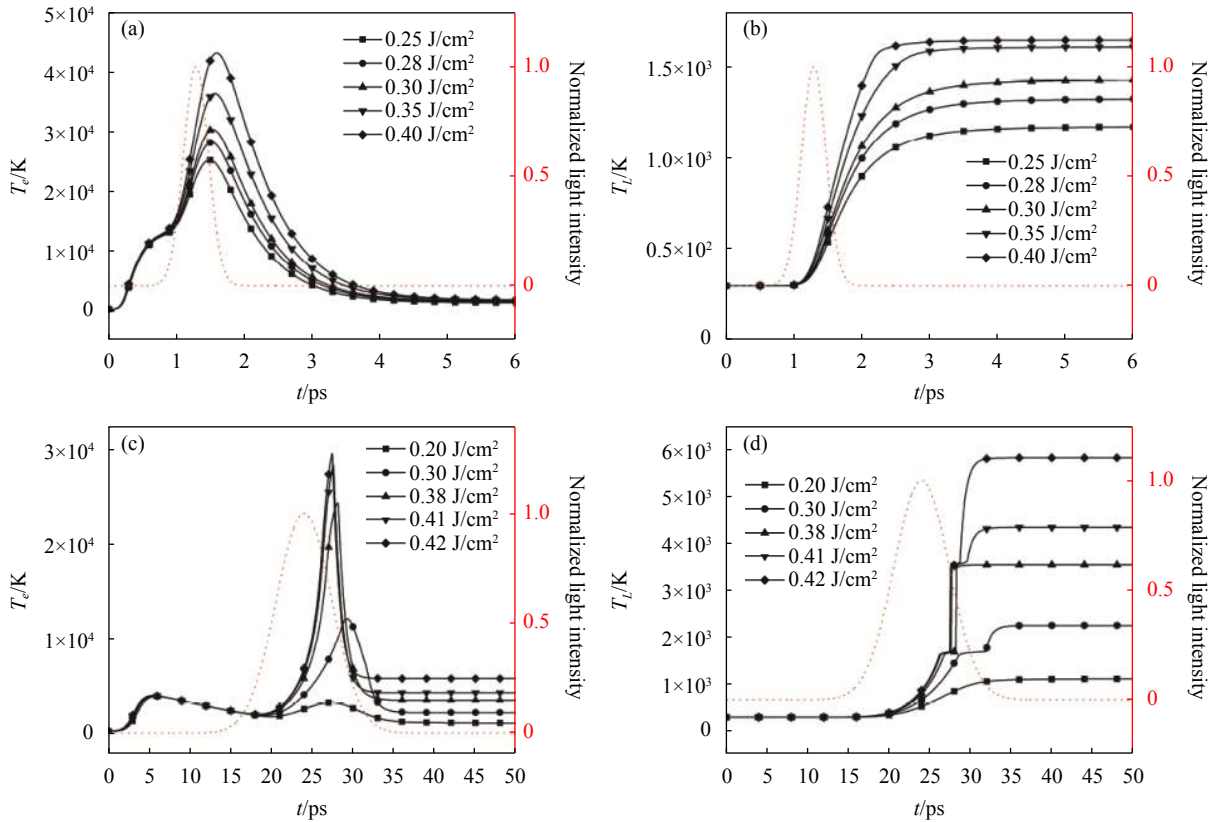


图 1 能量密度为 0.25、0.28、0.30、0.35、0.40 J/cm²，脉宽为 430 fs 的亚皮秒激光辐照下，(a) 电子温度随时间的变化及 (b) 晶格温度随时间的变化；能量密度为 0.20、0.30、0.38、0.41、0.42 J/cm²，脉宽为 8 ps 的皮秒激光辐照下，(c) 电子温度随时间的变化及 (d) 晶格温度随时间的变化
 Fig.1 Variation of electron temperature with time (a) and lattice temperature with time (b) under subpicosecond laser irradiation with energy density of 0.25, 0.28, 0.30, 0.35, 0.40 J/cm² and pulse width of 430 fs; Variation of electron temperature with time (c) and lattice temperature with time (d) under picosecond laser irradiation with energy density of 0.20, 0.30, 0.38, 0.41, 0.42 J/cm² of 8 ps

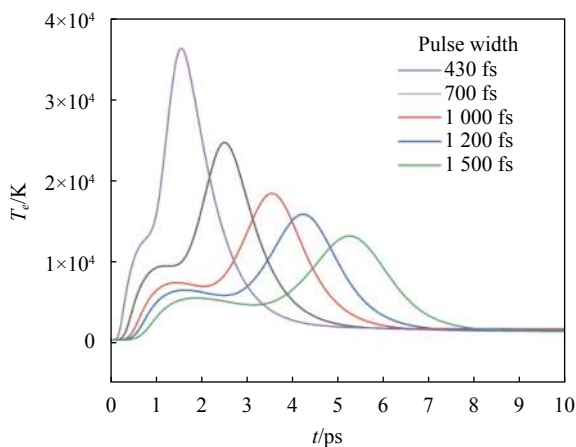


图 2 在脉宽分别为 430、700、1000、1200、1500 fs，能量密度为 0.35 J/cm² 的激光辐照下电子温度随时间的变化
 Fig.2 Variation of electron temperature with time under laser irradiation with pulse width of 430, 700, 1000, 1200, 1500 fs and energy density of 0.35 J/cm²

地上升至更高的水平，不会出现平台状的图样，不符合实际晶体相变的规律。

2.2 不同能量密度的亚皮秒和皮秒激光辐照下硅表面光学特性的计算

以脉宽为 8 ps、波长为 532 nm、激光脉冲能量密度为 0.28 J/cm² 的皮秒激光为例，在单脉冲激光的作用下，单晶硅表面介电常数随时间的变化如图 3 所示。由 2.1 节可知，激光辐照单晶硅表面时激发了大量载流子。由公式 (4) 可知，载流子数密度决定了介电常数的数值，电子数密度在单脉冲激光辐照过程中先增大后减小，最终导致介电常数的实部先减小后增大，而介电常数的虚部随着电子数密度的增加而增大，因此介电常数虚部先增大后减小。

图 4(a) 为脉宽分别为 430 fs 和 8 ps 的激光辐照下，随着激光脉冲能量密度的变化引起电子密度变化以及介电常数实部的变化。随着入射激光能量密度

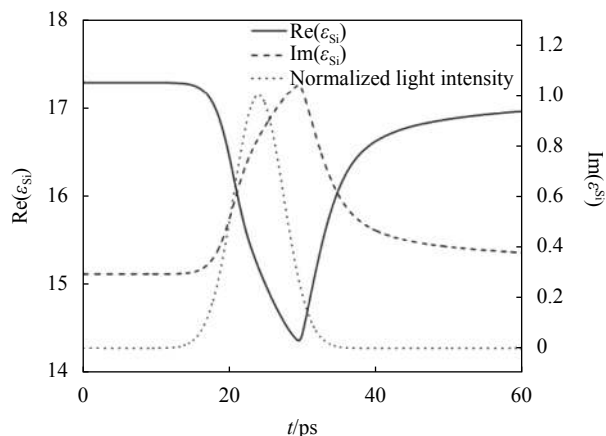


图 3 脉宽为 8 ps、脉冲能量密度为 0.28 J/cm² 的脉冲作用下介电常数实部数值和虚部数值随时间的变化

Fig.3 Variation of real and imaginary parts of dielectric constant with time under the action of pulse width of 8 ps and pulse energy density of 0.28 J/cm²

的增大,硅表面被激发的电子数密度也不断增大。值得注意的是:皮秒激光作用时,在电子数密度增大的过程中,当激光脉冲能量密度约为 0.31 J/cm² 时,电子数密度会出现了一个陡增的现象,而亚皮秒激光作用时对应的电子数密度则线性地缓慢增大。引起这个现象的原因是 0.31 J/cm² 恰好超过硅在该皮秒激光辐照下达到熔点的能量密度阈值。硅在熔化后可以当做具有四个传导电子的金属看待,负责传递激光能量的载体系统由载流子系统转变为电子系统,熔化后的电子热容大幅上升,从载流子热容 $C_c = 3Nk_B$ 转变为

电子热容 $C_e = 100T_e$, 计算表明此时的电子热容约为载流子热容的 2.4 倍。电子-晶格耦合系数等于电子热容与电子-晶格能量弛豫时间的比,即 $G = C_e/\tau_e$ (熔化后 C_c 由 C_e 代替), 电子热容的大幅增加导致电子晶格耦合系数大幅增大,则电子系统中的能量快速传递给晶格系统,致使晶格温度显著上升。由表 1 可知,单光子吸收系数与晶格温度呈正相关,晶格温度的快速上升引起了单光子吸收系数的上升,因此单晶硅表面对激光能量的吸收速率增加,从而激发出更多的电子。而当亚皮秒激光的能量密度改变时,其对应的介电常数的变化一直很缓慢,是因为亚皮秒激光的脉宽极小,在相变完成前脉冲几乎结束,光强已经可以忽略不计,则亚皮秒激光无法像皮秒激光一样在硅熔化后继续输入大量能量。由公式 (4) 可知,电子数密度的改变会引起介电常数的变化,电子数密度稳定则介电常数稳定。图 4(a) 中介电常数实部随着电子数密度的增大而减小,其保持电荷的能力下降,当介电常数不断减小直至接近零时可以认为此时的硅是介电常数趋近零的材料 (ENZ), 此时材料的非线性光学效应会显著增强^[22]。由图 4 可知,折射率与介电常数实部的变化趋势相一致。联系图 3 可知,单晶硅表面的折射率受某一激光脉冲辐照时,在时间轴上会出现一个极小值,消光系数则相反,会出现一个极大值。因此,当横向比较不同的激光入射时,为方便起见,以折射率随时间演化达到的极小值的变化来表征

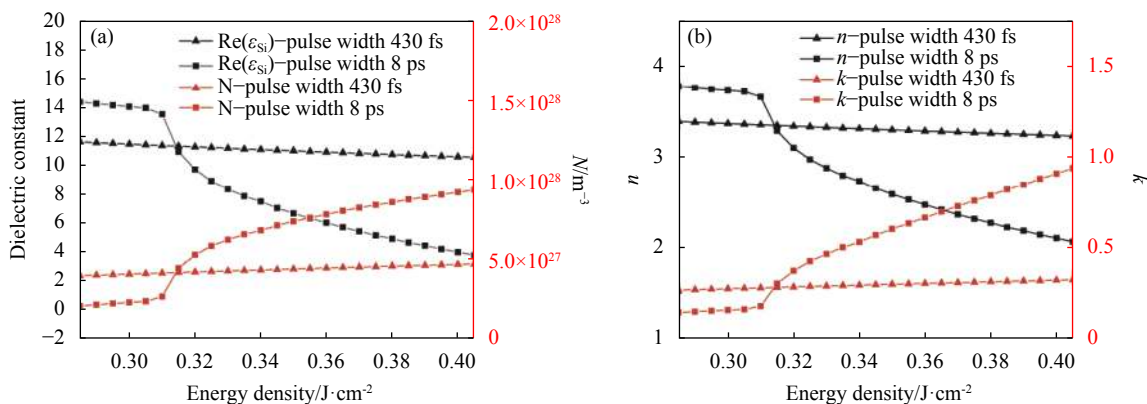


图 4 脉宽分别为 430 fs 和 8 ps 的激光辐照下, (a) 单晶硅表面载流子数密度和介电常数实部随入射激光能量密度的变化; (b) 单晶硅表面折射率和消光系数随入射激光能量密度的变化

Fig.4 Under laser irradiation with pulse width of 430 fs and 8 ps respectively, (a) change of peak carrier number density and the real part of peak dielectric constant on monocrystalline silicon surface with the change of incident laser energy density; (b) Change of peak refractive index and peak extinction coefficient on monocrystalline silicon surface with the change of incident laser energy density

不同激光光源辐照时对折射率的影响,同理,以消光系数极大值的变化表征不同激光光源对消光系数的影响,下文简称最小折射率和最大消光系数。

从图 4(b)中可以得出,在 0.3~0.4 J/cm² 的范围内,亚皮秒激光的激光能量密度每改变 0.01 J/cm²,最小折射率的变化率小于 0.5%。自由载流子的俄歇复合过程是导致这一现象产生的主要原因,俄歇复合是一种非辐射复合。由公式 (1) 可知,在单光子吸收项中激光能量密度对电子数密度的时间偏导数的贡献是线性的,俄歇复合项能够促使电子数密度的减少,即对电子数密度的时间偏导的贡献是一个负数,俄歇复合项与电子数密度的三次方成正比。因此,当激发的电子数密度越大时俄歇复合作用越明显,能够显著地抑制电子数密度的增大,从而抑制介电常数的变化,最终导致折射率 n 相对稳定。此外,最大消光系数 k 与电子数密度的变化趋势相似,随着激光脉冲能量密度的增加而增加,则其对应的趋肤深度 d 也越来越小,可以减小到亚纳米乃至纳米量级。

2.3 两个典型能量密度下不同脉宽的激光辐照单晶硅表面光学特性的计算

为了探究不同脉宽的激光作用下硅的折射率和消光系数的变化,分别模拟在 0.28 J/cm² 和 0.31 J/cm² 的激光能量密度下用不同脉宽的 532 nm 波长的单脉冲激光辐照硅表面,其最小折射率与最大消光系数的变化过程,如图 5 所示。激光的脉冲宽度从 100 fs 增加到 40 ps,图 5 中激光能量密度为 0.28 J/cm² 时对应的最小折射率随激光脉宽的增加而增加,由于该能量密度不足以使硅表面的晶格温度达到熔点温度,无法激发大量的电子。由上文讨论可知,电子数密度决定了介电常数,若未激发大量的电子,则介电常数改变量小,折射率和消光系数的变化不明显。脉宽的增大导致功率密度减小,激发的电子数密度降低,引起最小折射率的增大及最大消光系数的减小。当激光能量密度为 0.31 J/cm² 时,在 7.5~100 ps 以及大于 28 ps 的脉宽范围内单晶硅表面最小折射率与激光能量密度为 0.28 J/cm² 时相似。但是超过 7.5 ps 后硅的最小折射率明显下降,最大消光系数明显上升。产生这种现象的原因是硅完成相变过程需要十到数十皮秒的时间,若脉宽足够大,相变完成时脉冲尚未完全结束^[23]。此时半导体被等效为具有自由电子的金属,半

导体体系向金属体系转变。熔化后的电子热容远高于熔化前的载流子热容,电子-晶格耦合系数等于电子热容与电子-晶格能量弛豫时间的比,即 $G = C_e/\tau_e$ (熔化后 C_c 由 C_e 代替),电子热容的大幅增加导致了电子晶格耦合系数大幅增大,则电子系统中的能量快速地传递给晶格系统,致使晶格温度显著上升。由于电子的单光子吸收系数与晶格温度呈正相关,晶格温度的上升引起了单光子吸收系数的上升,上述条件对电子数密度的增加起到促进作用,最终引起折射率明显下降和消光系数明显上升。而当激光脉宽过大时,由于激光功率密度过低,无法激发大量的电子,导致单晶硅表面最小折射率和最大消光系数相对稳定。当脉冲宽度过小时,脉冲在相变过程完成前已经结束,同样也无法激发大量的电子,最终也导致折射率和消光系数相对稳定,与 2.1 节中得出的结论相符。

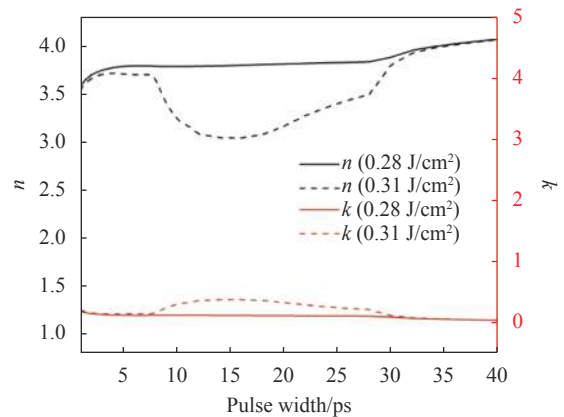


图 5 能量密度分别为 0.28 J/cm² 和 0.31 J/cm² 时硅表面折射率和消光系数随脉宽的变化

Fig.5 Changes of refractive index and extinction coefficient of silicon surface with pulse width when energy density is 0.28 J/cm² and 0.31 J/cm², respectively

3 结 论

文中基于考虑了相变潜热的双温模型,计算了不同脉宽、不同能量密度的单脉冲激光作用下硅表面的电子温度、晶格温度以及被激发的载流子数密度的变化,最终计算得到硅表面的光学参数变化。研究结果表明:当能量密度一定时,亚皮秒激光辐照下单晶硅表面的电子温度高于皮秒激光辐照下单晶硅表面的电子温度,而晶格温度反之。探究激光与单晶硅相互

作用时,不能将激光脉宽和激光能量密度的变化直接等价于激光功率密度的变化,应当分为以下两种情况。(1)单个激光脉冲无法使单晶硅熔化时,不同能量密度和不同脉宽的激光对单晶硅表面最小折射率和最大消光系数的影响非常有限。单晶硅表面的最小折射率随激光能量密度的增加而缓慢减小,最大消光系数则缓慢增加。(2)单个激光脉冲能使单晶硅熔化时,皮秒激光的能量密度变化对最小折射率和最大消光系数有显著的影响,亚皮秒则无明显的影响。在脉宽约为 7.5~28 ps 范围内的激光辐照下,单晶硅表面的最小折射率随激光能量密度的增加而迅速减小,最大消光系数迅速增加。在这个脉宽范围之外的激光辐照下,单晶硅表面的最小折射率随激光能量密度的增加而缓慢减小,最大消光系数则缓慢增加。

参考文献:

- [1] Zhao Wanqin, Mei Xuesong, Wang Wenjun. Ultrashort pulse laser drilling of micro-holes (part 2)—experimental study [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2019, 48(2): 0242001. (in Chinese)
- [2] Zhang Jiaru, Guan Yingchun. Current status and research progress of surface functional microstructure of biomedical materials prepared by ultrafast laser [J]. *Chinese Optics*, 2019, 12(2): 199-213. (in Chinese)
- [3] Zhang Guodong, Cheng Guanghua, Zhang Wei. Research progress of ultrafast laser selective welding technology [J]. *Chinese Optics*, 2020, 13(6): 1209-1223. (in Chinese)
- [4] Su Yahui, Qin Tiantian, Xu Bing, et al. Fabrication and imaging of patterned microlens by femtosecond laser two-photon polymerization [J]. *Optics and Precision Engineering*, 2020, 28(12): 2629-2635. (in Chinese)
- [5] Miao Fei, Zhang Ling, Feng Dejun, et al. Long period fiber gratings were fabricated by 800 nm femtosecond laser [J]. *Optics and Precision Engineering*, 2012, 20(4): 685-691. (in Chinese)
- [6] Nejadmalayeri A H, Herman P R, Burghoff J, et al. Inscription of optical waveguides in crystalline silicon by mid-infrared femtosecond laser pulses [J]. *Optics Letters*, 2005, 30(9): 964-966.
- [7] Kaemmer H, Mattheus G, Nolte S, et al. In-volume structuring of silicon using picosecond laser pulses [J]. *Applied Physics A*, 2018, 124(4): 302.
- [8] Wang X, Yu X, Berg M, et al. Nanosecond laser writing of straight and curved waveguides in silicon with shaped beams [J]. *Journal of Laser Applications*, 2020, 32(2): 022002.
- [9] Zazo R, Solis J, Sanchez-Gil J A, et al. Deep UV laser induced periodic surface structures on silicon formed by self-organization of nanoparticles [J]. *Applied Surface Science*, 2020, 520: 146307.
- [10] Gao Y F, Yu C Y, Han B, et al. Picosecond laser-induced periodic surface structures (LIPSS) on crystalline silicon [J]. *Surfaces and Interfaces*, 2020, 19: 100538.
- [11] Ji L, Lv X, Wu Y, et al. Hydrophobic light-trapping structures fabricated on silicon surfaces by picosecond laser texturing and chemical etching [J]. *Journal of Photonics for Energy*, 2015, 5(1): 053094.
- [12] Taylor L L, Scott R E, Jie Q. Integrating two-temperature and classical heat accumulation models to predict femtosecond laser processing of silicon [J]. *Optical Materials Express*, 2018, 8(3): 648.
- [13] Tsibidis G D, Stratakis E, Aifantis K E. Thermoplastic deformation of silicon surfaces induced by ultrashort pulsed lasers in submelting conditions [J]. *Journal of Applied Physics*, 2012, 111(5): 701.
- [14] Li Zhiming, Nie Jinsong, Hu Yuze, et al. Heat accumulation effect of high frequency femtosecond laser on silicon ablation [J]. *Laser & Infrared*, 2017, 47(4): 410-415. (in Chinese)
- [15] Mao S S, Mao X L, Greif R, et al. Simulation of infrared picosecond laser-induced electron emission from semiconductors [J]. *Applied Surface Science*, 1998, 127-129: 206-211.
- [16] Tsibidis G D, Barberoglou M, Loukakos P A, et al. Dynamics of ripple formation on silicon surfaces by ultrashort laser pulses in subablation conditions [J]. *Physical Review B*, 2012, 86: 115316.
- [17] Jellison G E. Optical absorption of silicon between 1.6 and 4.7 eV at elevated temperatures [J]. *Applied Physics Letters*, 1982, 41(2): 180-182.
- [18] Boggess T, Bohnert K M, Mansour K, et al. Simultaneous measurement of the two-photon coefficient and free-carrier cross section above the bandgap of crystalline silicon [J]. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 1986, 22(2): 360-368.
- [19] Svantesson K G, Nilsson N G. Determination of the temperature-dependence of the free carrier and interband absorption in silicon AT 1.06 MU-M [J]. *Journal of Physics C*

- Solid State Physics*, 1979, 12(18): 3837-3842.
- [20] Shao J, Jin G, Wang T. Theoretical research on damage mechanism of ultrafast laser ablation crystal silicon [C]// International Symposium on Photoelectronic Detection and Imaging 2013: High Power Lasers and Applications. International Society for Optics and Photonics, 2013.
- [21] Felice G, Jijil J N, Rosalba F, et al. Analysis of nascent silicon phase-change gratings induced by femtosecond laser irradiation in vacuum [J]. *Scientific Reports*, 2018, 8(1): 12498.
- [22] Mahmoud A M, Liberal I, Engheta N, et al. Dipole-dipole interactions mediated by epsilon-and-mu-near-zero waveguide supercoupling [J]. *Optical Materials Express*, 2017, 7(2): 415-424.
- [23] Derrien J Y, Bulgakova N M. Modeling of silicon in femtosecond laser-induced modification regimes: Accounting for ambipolar diffusion [C]// Society of Photo-optical Instrumentation Engineers. International Society for Optics and Photonics, 2017.