Письма в ЖЭТФ, том 121, вып. 9, с. 737 – 741

Аморфизация кремния под воздействием ультракоротких лазерных импульсов среднего ИК диапазона

Н. И. Буслеев[1], П. П. Пахольчук, Н. А. Смирнов

Физический институт им. П. Н. Лебедева, 119991 Москва, Россия

Поступила в редакцию 19 марта 2025 г.
После переработки 1 апреля 2025 г.
Принята к публикации 1 апреля 2025 г.

Проведено экспериментальное исследование процесса аморфизации поверхности пластины кристаллического кремния Si(111) толщиной 380 мкм под воздействием ультракоротких лазерных импульсов (длительность – 150 фс) среднего инфракрасного диапазона (4.0–5.4 мкм) с варьируемой плотностью энергии и экспозицией. Для данного спектрального диапазона были измерены пороговые значения поверхностной плотности энергии для аморфизации кремния. Была установлена зависимость объемной доли и толщины аморфной фазы материала от поверхностной плотности энергии и количества импульсов лазерного излучения для длины волны 5000 нм.

DOI: 10.31857/S0370274X25050058, EDN: YZMZCO

1. Введение. Последние достижения в области лазерных технологий в сочетании со сложными способами управления оптическим пучком позволили лазерной обработке стать неотъемлемой частью многих промышленных производственных процессов [1]. Обычно эта обработка включает в себя удаление материала с помощью лазерного излучения, известное как лазерная абляция [2]. Лазерная абляция осуществляется при определенном пороговом значении поверхностной плотности энергии падающего лазерного излучения. Однако при значениях поверхностной плотности энергии ниже порога абляции могут происходить различные явления, специфичные для обрабатываемого материала, каждое со своим собственным пороговым значением поверхностной плотности энергии. Эти явления могут включать структурные или химические изменения, вызванные такими процессами, как плавление [2, 3], окисление [4] и рекристаллизация [5, 6]. Многие из этих неабляционных эффектов активно исследуются и уже нашли применение в таких областях, как оптическое хранение данных [7, 8].

Кремний является важным материалом в микроэлектронике, фотовольтаике и фотонике. Для его широкого применения в данных сферах необходима разработка методов, позволяющих управлять его функциональными свойствами. Так, модификация кремния на масштабе порядка сотен нанометров позволяет локально изменять его показатель преломления [9], а создание структур субволновых масштабов позволяет создавать фотонные кристаллы для применения в инфракрасном (ИК) диапазоне, где кремний является прозрачным [10]. Как правило, для модификации кремния для задач фотоники используются литографические методы. Однако прямая лазерная запись, которая позволяет осуществлять модификацию кристаллического кремния с высокой точностью, со временем стала перспективной альтернативой.

Взаимодействие интенсивных пико- и фемтосекундных лазерных импульсов с полупроводниками приводит к сильному оптическому возбуждению электронов и может привести к дестабилизации структуры решетки на временном масштабе менее 1 пс [3, 11–14]. Для кремния этот эффект проявляется при плотности носителей заряда в зоне проводимости $\sim 10^{22}$ см$^{-3}$, что соответствует $\sim 10\,\%$ от полной заселенности валентной зоны [15, 16], при значениях поверхностной плотности энергии лазерного излучения выше порога абляции [17]. Если оптическое возбуждение слабее, плавление зависит от электрон-фононного рассеивания и поэтому происходит на более длительном временном масштабе порядка пикосекунд после воздействия лазерного импульса. Плавление полупроводников под воздействием лазерного излучения обычно проявляется в виде гетерогенной нуклеации с последующим возвращением в твердую фазу [18, 19]. В зависимости от скорости преобразования в твердую фазу вещество затвердевает как монокристалл, поликристалл или принимает аморфное состояние, если у атомов недостаточно времени для формирования решетки [20]. Последние несколь-

[1]e-mail: busleevni@lebedev.ru

ко десятилетий интенсивно изучались фазовые переходы в кремнии, вызванные воздействием лазерного излучения, в целях использования лазеров для устранения дефектов на поверхностях кристаллических полупроводников – процесса, известного как лазерный отжиг [21, 22]. Лазерный отжиг является хорошо зарекомендовавшей себя технологией, используемой для поверхностной кристаллизации аморфного кремния с помощью импульсных лазеров с длительностью импульса наносекундного масштаба [23]. При этом процесс аморфизации кристаллического кремния может быть достигнут с помощью пикосекундных и фемтосекундных лазеров [24]. В этом случае чрезвычайно быстрое охлаждение, которое происходит после плавления, подавляет рекристаллизацию материала.

Контролируемая аморфизация является важным процессом для кремниевой фотоники из-за возможности создания поверхностных волноводов. Это обусловлено более высоким показателем преломления аморфного кремния по сравнению с кристаллическим [25], а также прозрачностью обеих фаз в телекоммуникационном диапазоне длин волн. Прямая лазерная запись поверхностных структур из аморфного кремния позволит простым способом создавать волноводы в виде областей с более высоким показателем преломления [26]. Основной трудностью в решении данной задачи является получение аморфного слоя достаточной толщины. Было показано, что в зависимости от параметров используемого лазерного излучения и ориентации поверхности кремния, толщина аморфного слоя может достигать значений порядка 60–120 нм [24, 26–28]. Для возможного достижения большей толщины аморфного слоя необходимо исследование взаимодействия лазерного излучения с кремнием в более широком диапазоне длин волн, особенно в ИК области. Так как в данном диапазоне кремний прозрачен, это должно позволить осуществить аморфизацию на большую глубину [26].

В недавнем обзоре [24] были представлены пороги поверхностной плотности энергии для аморфизации кремния в широком диапазоне длин волн (300–4500 нм) для длительностей импульса менее 1 пс. Целью данной работы являлось, во-первых, исследование порогов аморфизации кремния в более дальней части ИК спектра (4500–5400 нм), для которой на данный момент отсутствуют данные. Во-вторых, была рассчитана объемная доля аморфной фазы и толщина аморфного слоя в зависимости от энергии лазерного излучения и количества импульсов для длины волны 5000 нм.

2. Экспериментальная часть. Схема экспериментальной установки показана на рис. 1. В качестве источника лазерного излучения был использован фемтосекундный иттербиевый лазер TETA-20 (Авеста-Проект, Россия) с основной длиной волны 1030 нм, оптический параметрический усилитель PARUS-NE-515-HP (Авеста-Проект, Россия) и модуль генерации разностной частоты PARUS-DFG (Авеста-Проект, Россия). Длительность импульсов составляла 150 фс, длина волны – 4000–5600 нм, а частота следования лазерных импульсов до 10 кГц. Пластинка монокристаллического кремния с ориентацией поверхности (111) толщиной 380 мкм была закреплена на трехкоординатной подвижной платформе Standa для перемещений образца. Для фокусировки излучения была использована асферическая линза из CaF_2 с фокусным расстоянием 20 мм. Для изменения величины энергии импульса использовался ИК решеточный поляризатор. Энергия лазерного излучения измерялась с помощью теплового измерителя мощности 3A-P (Ophir, Израиль).

При исследовании порогов поверхностной плотности энергии для аморфизации кремния использовалось лазерное излучение с частотой 1 Гц. Для точной фокусировки лазерного излучения на поверхность образца, пластина кремния двигалась одновременно по двум координатным осям (x и z). Движение начиналось из положения z, при котором фокус излучения находился над образцом, и по мере движения фокус опускался до положения внутри образца. Скорость перемещения по оси x была подобрана таким образом, чтобы одноимпульсные области аморфизации, образующиеся на поверхности кремния, не пересекались. Перемещение по оси z выполнялось с достаточно маленьким шагом для нахождения такого положения образца, при котором фокус лазерного излучения находится на поверхности кремния. В результате получалась серия одноимпульсных областей аморфизации, в центре которой располагалась область, записанная при фокусировке излучения на поверхность образца. Данные серии областей аморфизации были сделаны для различных значений энергии лазерного излучения. Затем, пороги поверхностной плотности энергии для аморфизации кремния были рассчитаны по известной методике расчета пороговой энергии абляции материала и размера лазерного пятна с помощью измерения радиусов одноимпульсных кратеров, сделанных при различных значениях энергии импульса [29]. Порог поверхностной плотности энергии F_{th} определялся как

$$F_{\text{th}} = \frac{2E_{\text{th}}}{\pi\omega_0^2}, \tag{1}$$

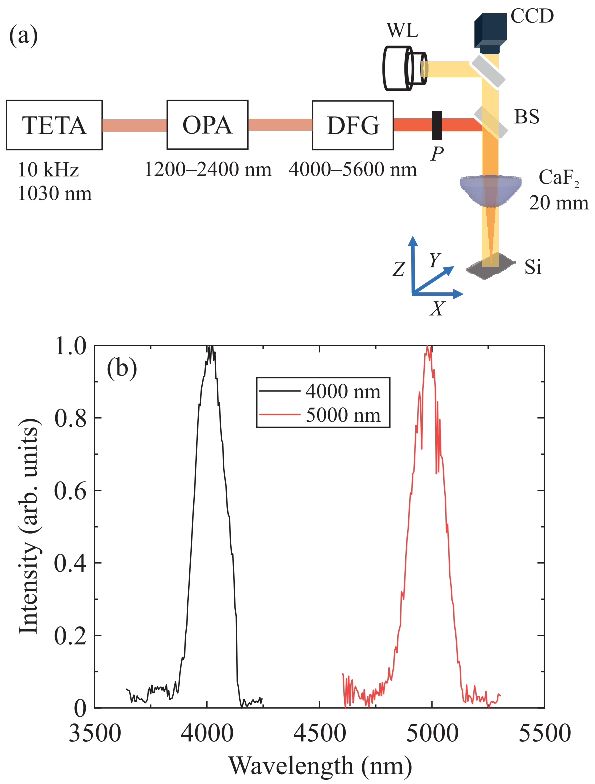

Рис. 1. (Цветной онлайн) (a) – Схема экспериментальной установки: TETA – лазерный источник фемтосекундных импульсов накачки; OPA – оптический параметрический усилитель; DFG – модуль генерации разностной частоты; P – поляризатор; BS – оптический делитель; WL – источник белого света; CCD – цифровая камера; CaF_2 – линза с фокусным расстоянием 20 мм; Si – кремний. (b) – Спектры лазерного излучения для длин волн 4000 и 5000 нм

где E_{th} – пороговая энергия импульса, ω_0 – радиус Гауссова лазерного пучка на уровне интенсивности $1/e^2$.

Для исследования зависимости объемной доли аморфной фазы от энергии лазерного излучения и количества импульсов были сделаны матрицы областей аморфизации/кратеров абляции кремния на длине волны 5000 нм. Число импульсов регулировалось с помощью различной частоты повторения импульсов и времени экспозиции.

3. Результаты и обсуждение. На рисунке 2 представлены рассчитанные значения порогов поверхностной плотности энергии для аморфизации кремния для различных длин волн лазерного излучения. Значение порога для 4000 нм хорошо совпадает с данными, представленными в [24], по сравнению с результатами в [30]. Из графика видно увеличение значений порогов аморфизации в диапазоне 4600–5400 нм по сравнению со значением для 4000 нм. Как было показано в [24], по мере увеличения длины волны с 3000 до 4000 нм значение порога аморфизации увеличивается на 70 %, что может быть связано с переходом от режима 3-фотонного поглощения к 4-фотонному. Из наших измерений следует увеличение порога аморфизации на 30 % при переходе с 4000 до 5000 нм, что возможно связано с переходом к 5-фотонному поглощению. Погрешность порогов аморфизации была оценена в 10 пороговой поверхностной плотности энергии для длины волны 5200 нм по сравнению с соседними значениями для 5000 и 5400 нм можно объяснить погрешностью измерений. В диапазоне длин волн 5000–5400 нм пороговые значение постоянны в пределах погрешности 10 %. Как отмечалось в обзоре [24], значения порогов аморфизации, полученные разными научными группами, могут отличаться из-за различий в условиях эксперимента, например, разной длительности лазерного излучения. В [24] длительность лазерных импульсов составляла ~ 200 фс, а в [30] – ~ 80 фс, что возможно повлияло на различие в результатах.

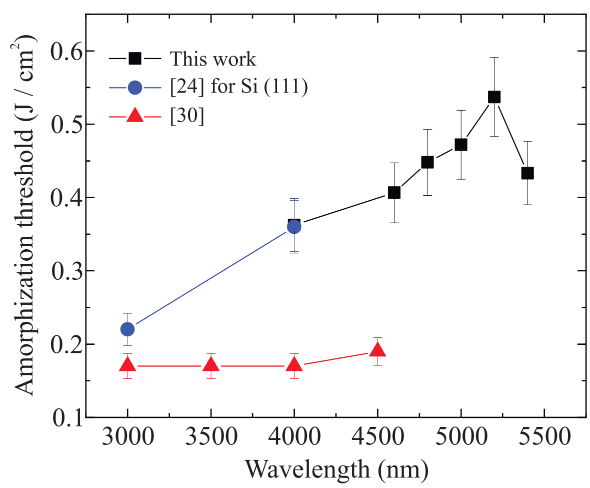

Рис. 2. (Цветной онлайн) Зависимости значений порогов поверхностной плотности энергии для аморфизации кремния для различных длин волн лазерного излучения

Матрицы областей аморфизации/кратеров абляции кремния, сделанные на длине волны 5000 нм при различных значениях энергии импульса и числа импульсов, показаны на рис. 3a. Для определения объемной доли аморфной фазы кремния в каждой отдельной модифицированной области кремния была использована конфокальная микроскопия комбинационного рассеяния света (КРС) Confotec MR520 (СОЛ инструментс, Беларусь). Использовалась длина волны возбуждения 532 нм, лазерное излучение фокусировалось объективом с числовой апертурой NA = 0.75 и увеличением 40×.

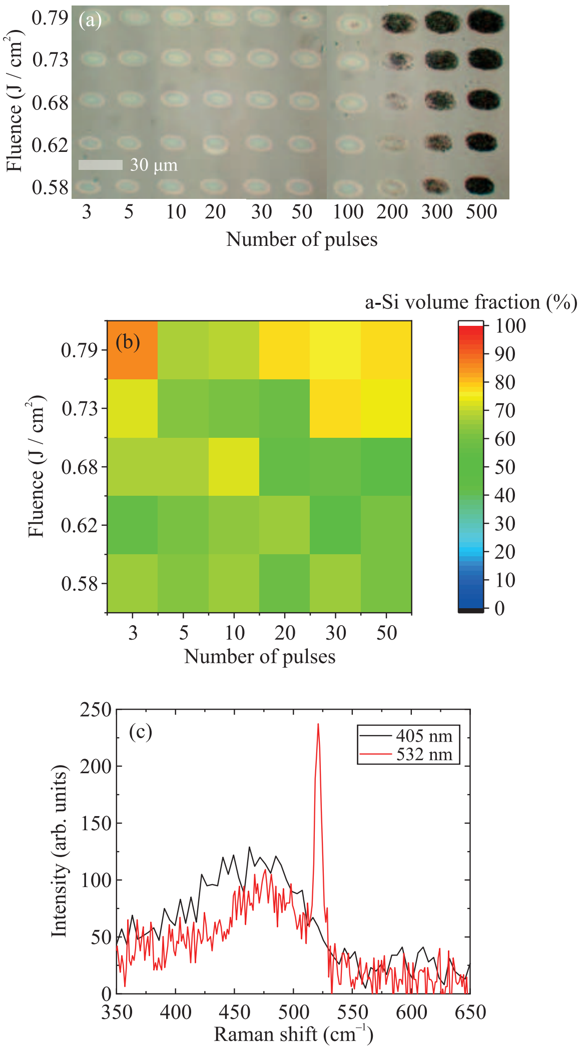

Рис. 3. (Цветной онлайн) (a) – Матрицы областей аморфизации/кратеров абляции кремния, сделанные на длине волны 5000 нм при различных значениях поверхностной плотности энергии импульса и числа импульсов. Изображение получено с помощью оптического микроскопа. (b) – Матрица значений объемной доли аморфной фазы кремния. (c) – Спектры КРС на длинах волн 405 и 532 нм, снятые в центре области аморфизации с 0.79 Дж/см^2 и $N = 3$

Спектры КРС были сняты с каждой модифицированной области, затем были вычислены интегральные интенсивности I_c и I_a, соответствующие кристаллической и аморфной фазам, согласно методике, описанной в [31]. Объемная доля аморфной фазы кремния ρ_a рассчитывалась по формуле:

$$\rho_a = \gamma I_a/(I_c + \gamma I_a). \tag{2}$$

Значение коэффициента γ было принято за 0.75 согласно [32]. Матрица значений объемной доли аморфной фазы кремния показана на рис. 3b. Объемная доля аморфной фазы проявляет немонотонную зависимость от количества импульсов, при этом по мере увеличения поверхностной плотности энергии лазерного импульса объемная доля аморфной фазы увеличивается. Для областей с числом импульсов больше 50 конфокальная микроскопия КРС не выполнялась, так как для этих режимов уже наблюдалась абляция поверхности образца.

Глубина проникновения лазерного излучения, которым возбуждалось КРС, определялась, согласно [33], как:

$$d_p = \frac{2.3}{2\alpha}, \tag{3}$$

где α – коэффициент поглощения. Для длины волны возбуждения 405 нм и параметров аморфного кремния, взятых из [25], глубина проникновения составляет 21 нм. При снятии спектров КРС на длине волны 405 нм для каждой модифицированной области наблюдался только широкий пик на 480 см$^{-1}$, соответствующий аморфному кремнию [34], в то время как узкий пик на 521 см$^{-1}$, соответствующий кристаллическому кремнию, не наблюдался (рис. 3c). Следовательно, толщина аморфного слоя в каждом случае не менее 21 нм.

Аналогичным образом были рассчитаны глубины проникновения лазерного излучения, которым возбуждалось КРС, для 532 нм, составляющие 83 и 1014 нм для аморфного и кристаллического кремния соответственно. Для областей, записанных с максимальной поверхностной плотностью энергии 0.79 Дж/см^2 (рис. 3a, b верхний ряд), значение объемной доли аморфного кремния составляет около 75 %, что соответствует толщине аморфного слоя 80 нм. Для нижнего ряда с 0.58 Дж/см^2 объемная доля составляет около 50 %, а толщина – 77 нм.

Толщина слоя аморфного кремния d_a рассчитывалась следующим образом. Зная отношение между глубинами проникновения лазерного излучения, которым возбуждалось КРС, на 532 нм для аморфного и кристаллического кремния (d_{pa} и d_{pc}) и их объемные доли (ρ_a и ρ_c), решалась система уравнений:

$$d_a/d_{pa} + d_c/d_{pc} = 1, \tag{5}$$

$$d_a/d_c = \rho_a/\rho_c, \tag{6}$$

где d_c – толщина слоя кристаллического кремния.

4. Заключение. В ходе работы были получены значения порогов поверхностной плотности энергии для аморфизации кремния в диапазоне длин волн 4000–5400 нм. Значения порогов для длин волн 4600, 4800, 5000, 5200, 5400 нм составляют 0.41, 0.45, 0.47, 0.53 и 0.43 Дж/см^2 соответственно.

Также с помощью КРС была сделана оценка объемной доли аморфной фазы для областей кремния, модифицированных на длине волны 5000 нм при поверхностной плотности энергии лазерного излучения 0.58–0.79 Дж/см^2 и количестве импульсов $N = 3$–50. Толщины модифицированных областей, рассчитанные по данным КРС, составляют 77–80 нм.

Финансирование работы. Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда # 24-22-00290, https://rscf.ru/project/24-22-00290/.

Конфликт интересов. Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

1. D. A. Belforte, PhotonicsViews **17**, 35 (2020).
2. D. Bäuerle, *Laser Processing and Chemistry*, Springer, Berlin, Heidelberg (2011).
3. А. А. Ионин, С. И. Кудряшов, Л. В. Селезнев, Д. В. Синицын, А. Ф. Бункин, В. Н. Леднев, С. М. Першин, ЖЭТФ **143**, 403 (2013).
4. J. Bonse, H. Sturm, D. Schmidt, and W. Kautek, Appl. Phys. A **71**, 657 (2000).
5. R. Yen, J. M. Liu, H. Kurz, and N. Bloembergen, Appl. Phys. A **27**, 153 (1982).
6. J. Bonse, S. Baudach, J. Kruger, W. Kautek, and M. Lenzner, Appl. Phys. A **74**, 19 (2002).
7. J. Siegel, A. Schropp, J. Solis, C. N. Afonso, and M. Wuttig, Appl. Phys. Lett. **84**, 2250 (2004).
8. M. Wuttig and N. Yamada, Nature Mater **6**, 824 (2007).
9. F. Priolo, T. Gregorkiewicz, M. Galli, and T. F. Krauss, Nature Nanotech. **9**, 19 (2014).
10. M. Notomi, Rep. Prog. Phys. **73**, 096501 (2010).
11. Y. Siegal, E. N. Glezer, L. Huang, and E. Mazur, Annu. Rev. Mater. Res. **25**, 223 (1995).
12. A. Rousse, C. Rischel, S. Fourmaux, I. Uschmann, S. Sebban, G. Grillon, P. Balcou, E. Forster, J. P. Geindre, P. Audebert, J. C. Gauthier, and D. Hulin, Nature **410**, 65 (2001).
13. J. Bonse, S. M. Wiggins, and J. Solis, Appl. Phys. A **80**, 243 (2005).
14. T. Zier, E. S. Zijlstra, and M. E. Garcia, Appl. Phys. A **117**, 1 (2014).
15. P. Stampfli and K. H. Bennemann, Phys. Rev. B **42**, 7163 (1990).
16. K. Sokolowski-Tinten and D. von der Linde, Phys. Rev. B **61**, 2643 (2000).
17. J. Bonse, A. Rosenfeld, and J. Kruger, Applied Surface Science **257**, 5420 (2011).
18. P. Lorazo, L. J. Lewis, and M. Meunier, Phys. Rev. B **73**, 134108 (2006).
19. M. V. Shugaev, M. He, Y. Levy, A. Mazzi, A. Miotello, N. M. Bulgakova, and L. V. Zhigilei, in *Handbook of Laser Micro- and Nano-Engineering*, ed. by K. Sugioka, Springer International Publishing, Cham (2020), p. 1.
20. A. G. Cullis, N. G. Chew, H. C. Webber, and D. J. Smith, J. Cryst. Growth **68**, 624 (1984).
21. Е. И. Штырков, И. Б. Хайбуллин, М. М. Зарипов, М. Ф. Галятудинов, Р. М. Баязитов, Физика и техника полупроводников **9**, 2000 (1975).
22. A. L. Robinson, Science **226**, 329 (1984).
23. M. O. Thompson, G. J. Galvin, J. W. Mayer, P. S. Peercy, J. M. Poate, D. C. Jacobson, A. G. Cullis, and N. G. Chew, Phys. Rev. Lett. **52**, 2360 (1984).
24. M. Garcia-Lechuga, N. Casquero, J. Siegel, J. Solis, R. Clady, A. Wang, O. Utéza, and D. Grojo, Laser Photonics Rev. **18**, 2301327 (2024).
25. S. Adachi, *Optical Constants of Crystalline and Amorphous Semiconductors*, Springer US, Boston, MA (1999).
26. M. Garcia-Lechuga, N. Casquero, A. Wang, D. Grojo, and J. Siegel, Adv. Opt. Mater. **9**, 2100400 (2021).
27. J. Bonse, Appl. Phys. A **84**, 63 (2006).
28. C. Florian, D. Fischer, K. Freiberg, M. Duwe, M. Sahre, S. Schneider, A. Hertwig, J. Kruger, M. Rettenmayr, U. Beck, A. Undisz, and J. Bonse, Materials **14**, 1651 (2021).
29. M. Garcia-Lechuga and D. Grojo, Open Res. Eur. **1**, 7 (2021).
30. S. I. Kudryashov, T. Pflug, N. I. Busleev, M. Olbrich, A. Horn, M. S. Kovalev, and N. G. Stsepuro, Opt. Mater. Express **11**, 1 (2021).
31. R. Tsu, J. Gonzalez-Hernandez, S. S. Chao, S. C. Lee, and K. Tanaka, Appl. Phys. Lett. **40**, 534 (1982).
32. D. M. Zhigunov, G. N. Kamaev, P. K. Kashkarov, and V. A. Volodin, Appl. Phys. Lett. **113**, 023101 (2018).
33. I. D. Wolf, Semicond. Sci. Technol. **11**, 139 (1996).
34. C. Smit, R. A. C. M. M. van Swaaij, H. Donker, A. M. H. N. Petit, W. M. M. Kessels, and M. C. M. van de Sanden, J. Appl. Phys. **94**, 3582 (2003).