

激光烧蚀硅表面的发射光谱分析

韩敬华^{1,2}, 冯国英^{1*}, 杨李茗², 杨丽玲¹, 张秋慧¹, 谢旭东³, 朱启华³

1. 四川大学电子信息学院, 四川 成都 610064
2. 成都精密光学工程研究中心, 四川 成都 610041
3. 中国工程物理研究院激光聚变研究中心, 四川 绵阳 621900

摘要 研究了不同能量的纳秒激光脉冲聚焦到单晶硅片上时, 激光等离子体的自由电子密度和温度以及损伤形貌随激光脉冲能量增加的变化规律。研究表明: 激光脉冲击穿硅介质产生的激光等离子体的体积以及自由电子密度和温度大小, 决定了硅表面损伤的形貌特点和大小。自由电子密度和温度的变化特点是: 随着激光脉冲能量的增加, 激光等离子体的体积不断增大, 自由电子温度缓慢增加而密度基本不变。又由于激光等离子体的自由电子密度和温度呈现从中心到边缘由大到小的变化趋势, 所以损伤形貌总的特点是内部区域的熔化非常充分, 形成明显的周期性排列的规则条纹, 且条纹的排列趋势呈现环状; 中部区域熔化不充分, 形成条纹不很规则; 边缘区域处分界明显, 有时出现等离子体产生喷溅变色痕迹。

关键词 激光等离子体; 光谱分析; 单晶硅; 电子密度; 电子温度

中图分类号: O539 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2009)04-0869-05

引言

自20世纪60年代激光问世以来, 激光与材料相互作用的研究一直是人们关心的问题^[1,2]。从工业上的激光加工应用技术^[3]到高功率激光器上的激光破坏机理研究^[4,5], 以及高阈值光学元件的制造^[6]等, 均与之有密切关系。激光不但能影响材料的内在物理性质, 也会改变材料的形状。激光辐照单晶硅材料使其表面产生周期性的条纹, 一直引起人们的兴趣, 并不断进行研究^[7-10]。

Grinberg等利用0.5 ms脉宽的激光研究了硅样品的损伤机理, 发现半导体的载流子浓度较高使其具有金属的特性^[7]。随后Sreckovic等使用100 μs ^[8]得到与Grinberg相类似的结论。随后Liu等先后报道了当超短脉冲作用于半导体表面时的超快熔化过程^[9-12]。对于激光辐照硅表面出现的周期性结果的研究很多, Emmony等利用散射源(如灰尘等)与入射激光的干涉原理解释了周期性条纹的起因^[13]。在强激光作用下, 硅表面熔化发生形变, “潜在的”的图形就显露出来, 这些形变使得晶格温度或自由载流子密度发生横向变化^[14]。因此一旦某种条纹在硅表面形成, 就能持续与后续光波相干, 最终形成周期性条纹^[15]。

本文主要研究激光击穿时产生的激光等离子体的自由电子温度和密度参量对硅表面损伤特点的影响。首先利用光谱反演法研究激光等离子体的自由电子密度和温度随激光脉冲能量增加的变化规律, 并结合相应条件下的硅表面的损伤形貌特点进行对比分析。

1 实验方案

1.1 实验装置

实验中所采用的激光器为SGR-10固体脉冲激光器, 其输出的激光脉冲近似为高斯脉冲, 波长为1064 nm, 脉宽(半高全宽)为18 ns, 输出能量的稳定度约为 $\leq 3\%$ 。输出的激光脉冲通过凸透镜(聚焦 $f=10$ cm)聚焦进入纯净的空气样品中或样品表面, 聚焦半径大约为0.5 mm。激光能量计探头和光谱仪探头将测得的数据输入计算机后自动保存。能量计为Ophir公司的PE25能量计, 测量精度为 $\pm 3\%$ 。光谱仪是Spectral Net公司生产的EPP2000/EPP200c型光谱仪。损伤形貌用基恩士公司的VHX-600显微镜进行观察和记录。

1.2 电子密度和电子温度的光谱测量原理

激光诱发等离子体的电子密度测量主要基于光谱线的

收稿日期: 2008-03-16, 修订日期: 2008-06-18

基金项目: 国家自然科学基金项目(10676023)和固体激光国家级重点实验室基金项目资助

作者简介: 韩敬华, 1976年生, 四川大学电子信息学院博士研究生 e-mail: hjh_scu@163.com

* 通讯联系人 e-mail: guoying_feng@yahoo.com.cn

Stark 展宽和谱线移动的原理, 设谱线的半高全宽和谱线的位移量分别为 $\Delta\lambda_{1/2}$ 和 $\Delta\lambda_{\text{displacement}}$, 则等离子体中的自由电子密度的表达式为^[16, 17]

$$N_e = \frac{2\Delta\lambda_{1/2} \mp \Delta\lambda_{\text{displacement}}}{4W \mp 3.5D} \times 10^{16} \text{ cm}^{-3} \quad (1)$$

其中系数 W 和 D 决定于不同元素的特定谱线, 具体数值可以参阅文献[18]。

激光等离子体电子温度的测量主要是基于假设等离子体在每个小体积中近似满足局部热力学平衡 (local thermodynamic equilibrium, LTE), 则原子或离子束缚态满足 Boltzmann 分布, 谱线的强度或发射率可以写为^[19, 20]

$$I = \frac{h\nu}{4\pi} N \frac{gA}{Z} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) = \frac{hc}{4\pi\lambda} N \frac{gA}{Z} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (2)$$

式中 h 为普朗克常数, ν 为辐射谱线频率, λ 为辐射谱线波长, c 为光速, N 为上能级粒子的布局数, g 为统计权重, A 为跃迁概率, Z 为配分函数, E 为激发能, k 为玻耳兹曼常数, T 为绝对温度。于是可以通过对同一元素的不同谱线强度进行处理可以得到如下关系

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{A_1 g_1 \lambda_2}{A_2 g_2 \lambda_1} \exp\left(-\frac{E_1 - E_2}{kT}\right) \quad (3)$$

由(3)式可以计算得到自由电子的温度。

2 测量及数值分析

2.1 激光等离子体的测量

将高斯激光脉冲聚焦通过洁净的空气和空气中光滑的单晶硅表面, 并不断增加激光脉冲能量, 同时测量激光等离子体的光谱。激光等离子体持续时间大约为十几个 μs , 光谱仪的积分时间为 30 ms, 远远大于激光脉冲的时间, 所以可以认为采集的光谱表征了激光等离子体的综合性质。光谱强度随入射激光脉冲能量的增加而增加, 不同能量作用下采集的光谱图总结于图 1 中。光谱强度最小的图对应于输入脉冲能量为 264 mJ, 每升高大约 40 mJ 采集一次光谱。

由图 1 可见, 所有的光谱都是由连续光谱本底和迭加在上面的元素的线状谱线所组成, 单晶硅多了一些硅元素的特征光谱。连续光谱辐射主要表征韧致辐射和复合辐射过程^[21, 22]。韧致辐射过程是自由电子与离子碰撞时发生的自由态-自由态跃迁而辐射电磁波的过程, 该作用使得等离子体的自由电子温度迅速下降。复合辐射过程是自由电子在与离子碰撞的过程中被离子俘获而变成束缚态电子, 同时多余的能量以电磁波辐射的形式释放出去的过程。已有研究表明强度较大、波长较短的连续光谱主要是基于韧致辐射, 波长较长部分主要是基于复合辐射。随着脉冲作用强度的增大, 连续光谱和线状光谱的强度均有增加, 但是连续光谱的增加程度较大, 说明消耗等离子体能量的韧致辐射作用的增大。由图 1 还可看出, 元素线状谱线的强度和宽度随入射脉冲强度的增加而增加, 其自由电子温度增高, 对线状谱线的碰撞加宽作用和 Stark 效应越明显。

2.2 电子密度和温度的计算

根据图 1, 对电子密度, 我们采用氮元素发出的 492.8 nm 波长的谱线进行计算; 而对电子温度, 则采用 O 元素的

407.22 和 444.31 nm 谱线, 其具体参数具体见文献[19, 21]。根据式(1)和(3)对测得的激光等离子体光谱进行分析, 其分析结果如图 2 所示。

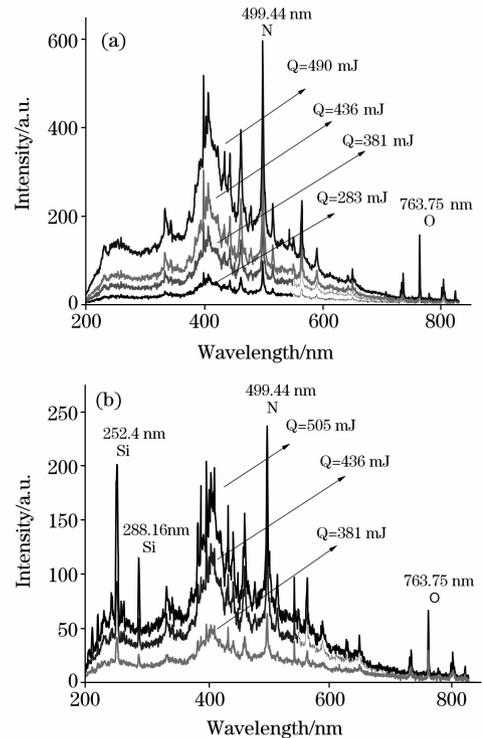


Fig. 1 Measured laser induced plasma spectra of (a) air and (b) silicon surface under different pulse energies

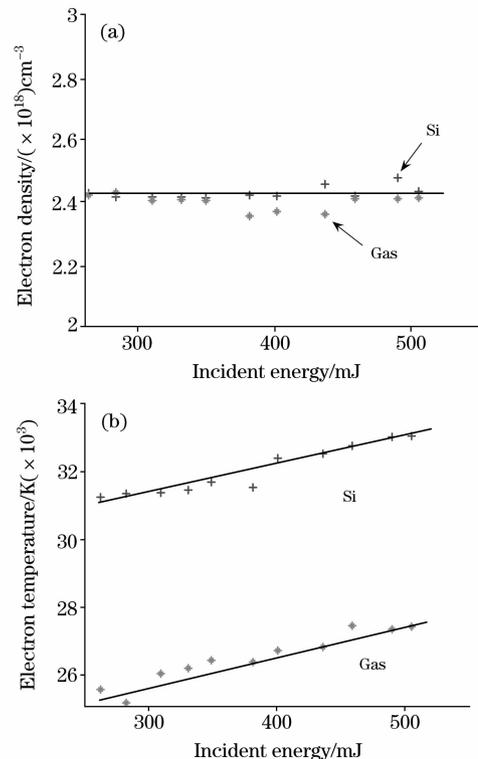


Fig. 2 The electron density (a) and temperature (b) versus energy of laser pulse

由图2可见,在空气和空气中的单晶硅表面产生的激光等离子体的电子密度,基本维持在一个较小的浮动范围,与入射激光脉冲能量的大小没有关系。但是电子温度随激光脉冲能量的增大而逐渐增加,单晶硅表面激光等离子体的自由电子温度比空气中略大。

2.3 损伤形貌特点

随着输入激光脉冲能量的增加,激光等离子体的体积也逐

渐变大,在Si表面产生的相应的损伤点面积也随之增加,虽然损伤面积随着入射激光脉冲的能量增加不断扩大,但是损伤点的基本形貌特点大致相同,其典型形貌如图3所示。

由图3可见,根据损伤的特点可以将整个损伤形貌分为A、B和C三个区域。分别对应于损伤点的内部、中部和边缘处。其典型形貌如图4所示。

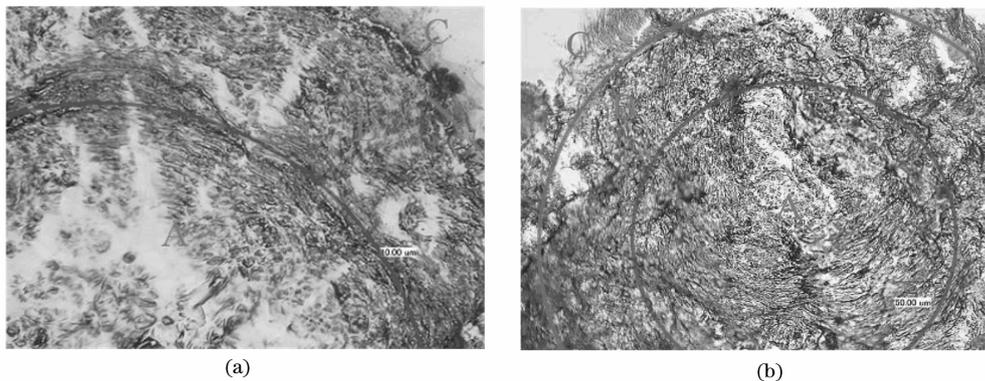


Fig. 3 The typical appearance of the laser penetrated Si surface. The incidence laser light pulse energy is (a) 190 mJ and (b) 310 mJ, respectively

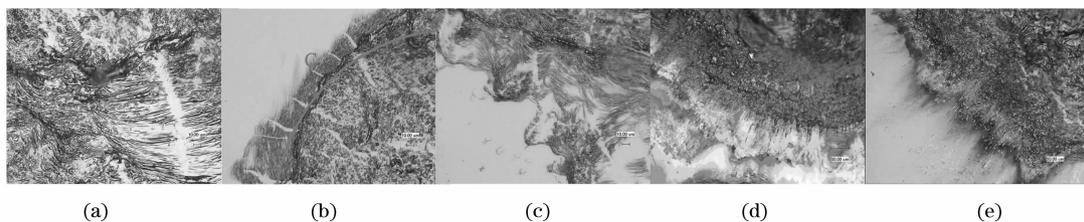


Fig. 4 The appearance of laser ablation on the silicon surface

(a): Central part (regular stripe); (b): middle and the fringe parts; (c): fringe part (obvious dividing line); (d): fringe area (discoloration trace); (e): fringe area (splattering trace)

根据损伤的特点可以将整个损伤形貌分为内部、中部和外部三个部分(图中分别表示为A、B和C区域),其中内部熔化充分,形成有环绕中心的有规则的周期性条纹结构;中部熔化不充分,形成的条纹没有内部排列规则;外部边缘处向外有较明显的分界线,有时会对边缘外有等离子体喷溅的色变痕迹。

3 实验结果讨论

激光击穿硅晶体表面时,超出硅表面的损伤阈值就会发生介质的击穿,形成激光等离子体。激光等离子体由逆韧致吸收作用会对后续激光能量强烈吸收,形成高温高压等离子体而向外膨胀形成冲击波,这就是所谓的激光支持的爆轰波(LSWD)^[22]。已有研究结果表明激光在垂直于光轴的方向,激光等离子体的自由电子密度和温度的分布都是聚焦中心部分最大,随着离中心距离的增加而逐步减小^[23-25]。所以通过测量垂直于光轴方向的激光等离子体的电子密度和温度就可以基本了解整体的分布情况。通过以上实验分析可知,随着激

光脉冲能量的增加,激光等离子体体积不断增大,但是外层自由电子密度基本不变,电子温度缓慢增加。

激光等离子体的体积不断增加的原因主要是随着激光能量的不断增加,沉积到激光等离子体中能量会不断增加。由于沉积的激光能量一方面由韧致辐射和复合辐射的形式辐射释放出去,一方面由高温等离子体向外辐射紫外线而使得临界空气也发生击穿,增加激光等离子体的体积^[24]。沉积的激光能量越大,电子温度越高,电离空气范围越大,所以激光等离子体体积也越大。在激光对硅介质击穿电离过程中,电子密度的大小与中性的原子电离程度有关。在正常大气压下,空气中大多情况下是单次电离^[26],又由于初始的空气密度是相同的,所以不同激光强度作用下,自由电子密度总体的变化不大。但是由于首先在激光聚焦中心处首先击穿,再不断向外膨胀,所以中心处自由电子密度较高。一旦分子完全电离,所吸收的激光能量主要是用于增加等离子体的温度,故激光强度越高,等离子体温度越高^[27],单晶硅的温度较高的原因是由于硅的带隙较窄,比空气容易发生击穿,较多吸收激光能量。

硅晶体的表面损伤的特点和范围与激光等离子体紧密相联。随着激光能量的增加,激光等离子体的范围不断扩大,所以硅表面的损伤范围也不断增加。激光聚集中心处,自由电子的密度和温度最高,所以熔化程度最充分,熔化的硅受调制光的辐射作用,固化后形成环绕中心的有规则的条纹分布^[28]。在损伤形貌的中部由于激光等离子体的自由电子密度和温度都较低,所以介质熔化后形成的条纹不很规则。在损伤边缘分界较为分明,有时会出现激光等离子体喷溅的色变痕迹。

4 总 结

本文研究了不同能量激光脉冲冲击穿空气和空气中单晶硅

表面时,激光等离子体的光谱变化。同时通过光谱反演法,研究了激光等离子体的自由电子密度和温度随输入激光脉冲能量增加的变化规律及其对硅表面损伤的影响。研究表明随着入射激光脉冲能量的增加,沉积到激光等离子体中的激光脉冲能量也逐渐增加,这使得产生激光等离子体的体积不断增大。由于空气初始的分子密度相同,且电离过程基本是单次电离,所以产生等离子体密度基本保持不变。当等离子体电子密度一定时,吸收的激光脉冲能量大部分用于提高等离子体的自由电子温度。激光等离子体特性对硅表面的损伤特性起到决定性的作用,所以损伤范围也随着激光等离子体体积的增大而增大。由于激光等离子体在聚焦处自由电子密度和温度较高,随着向外扩展逐渐降低,所以损伤形貌明显可以分为内部规则条纹分布区、外部熔化区和边缘区三部分。

参 考 文 献

- [1] Meyand R G, A F. *Phys. Rev. Lett.*, 1963, 11: 401.
- [2] Yablonovitch E, Bloembergen N. *Phys. Rev. Lett.*, 1972, 29: 907.
- [3] Davis M, Miura K, Sugimoto N, et al. *Opt. Lett.*, 1996, 21(21): 1729.
- [4] Stuart B C, Feit M D, Herman S, et al. *Phys. Rev. B*, 1996, 53: 1749.
- [5] Carr C W, Radousky H B, Rubenchik A M, et al. *Phys. Rev. Lett.*, 2004, 92: 087401.
- [6] Rainer A J, DeMarco F, Gonzales F P, et al. *SPIE*, 1993, 2114: 9.
- [7] Grinberg A A, Mekhitev R F, Pyvkin S M, et al. *Sov. Phys-Solid State*, 1967; 9(5): 1085.
- [8] Sreckovic M, Vedlin B, Backovic N. *Optics and Laser Technology*, 1984, 16(3): 145.
- [9] Liu P L, Yen R, Bloembergen, et al. *Appl. Phys. Lett.*, 1979, 34(12): 864.
- [10] Walser R M, Becker M F, Ambrose J G, et al. *Laser and Electron-Beam Solid Interactions and Materials Processing*. New York: Elsevier, 1981.
- [11] Maracas G N, Harris G L, Lee C A, et al. *Appl. Phys. Lett.*, 1978, 33(5): 453.
- [12] Singh A P, Kapoor A, Tripathi K N, et al. *Optics and Laser Technology*, 2002, 34: 37.
- [13] Emmony D C, Howson R P, Willis L. *J. Appl. Phys. Lett.*, 1973, 23: 598.
- [14] Gousheng Z, Faucher P M, Siegman A E. *Phys. Rev. B*, 1982, 26: 5366.
- [15] Leamy H J, Rozgonyo G A, Sheng T T, et al. *Appl. Phys. Lett.*, 1978, 32: 535.
- [16] Griem H R. *Plasma Spectroscopy*, New York: McGraw-Hill, 1964.
- [17] Griem H R. *Spectral Line Broadening by Plasma*. New York: Academic, 1974.
- [18] Joseph Reader, Charles H Corliss. *Wavelengths and Transition Probabilities for Atoms and Atomic Ions. Part 1, Wavelengths*. Wash D. C.: US Govt. Print. Off., 1980.
- [19] Bekefi G. *Radiation Processes in Plasmas*. New York: Wiley, 1966.
- [20] LI Xiao-yin, LIN Zhao-xiang, LIU Yu-yan, et al(李小银, 林兆祥, 刘焯炎, 等). *Acta Optica Sinica(光学学报)*, 2004, 24: 1051.
- [21] Bekefi G. *Principles of Laser Plasmas*. New York: Wiley, 1976.
- [22] LU Jian, NI Xiao-wu, HE An-zhi(陆建, 倪晓武, 贺安之). *The Physics of the Interacting of Laser and Materials(激光与材料相互作用物理学)*. Beijing: China Machine Press(北京: 机械工业出版社), 1996. 89.
- [23] Jean Luc Beduneau, Yuji Ikeda. *J. Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 2004, 84: 123.
- [24] Chen Y L, Lewis J W L, Parigger C. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 2000, 67: 91.
- [25] WU Jin-quan, LIN Zhao-xiang, SONG Shu-yan, et al(吴金泉, 林兆祥, 宋述燕, 等). *High Powder Laser and Particle Beams(强激光与粒子束)*, 2007, 19(5): 759.
- [26] LIN Zhao-xiang, LI Xiao-yin, CHENG Xue-wu, et al(林兆祥, 李小银, 程学武, 等). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 2003, 23(3): 421.
- [27] Montgolfier P de. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 1972, 5: 1438.
- [28] Emmony D C, Howson R P, Willis L J. *Appl. Phys. Lett.*, 1973, 23: 598.

Emission Spectrum Analysis of Laser Ablation on the Silicon Surface

HAN Jing-hua^{1,2}, FENG Guo-ying^{1*}, YANG Li-ming², YANG Li-ling¹, ZHANG Qiu-hui¹, XIE Xu-dong³, ZHU Qi-hua³

1. College of Electronics & Information Engineering, Sichuan University, Chengdu 610064, China

2. Chengdu Fine Optical Engineering Research Centre, Chengdu 610041, China

3. Laser Fusion Research Center, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China

Abstract The free electron density and temperature of laser-induced plasma and the damage on the silicon surface were investigated. The results show that the volume and the free electron density of laser induced plasma, as well as the plasma temperature will determine the profile and the size of silicon superficial damage. It was also found that the volume of laser plasma will increase continuously and the temperature will increase slightly with the increase in the energy of laser pulse, while the density of free electrons will remain invariable. The free electron density and the temperature reduce gradually from centre to edge, so the damage appearance has the following features: The interior area of damage was melted so well that the periodic stripes were formed. The periodic stripes were quite irregular for the area not melted very well. The boundary of damage is apparent and sometimes color changes induced by plasma spattering were observed.

Keywords Laser-induced plasma; Spectrum analysis; Monocrystalline silicon; Electron density; Electron temperature

(Received Mar. 16, 2008; accepted Jun. 18, 2008)

* Corresponding author