

## **Структурирование поверхности кремниевых пластин гигантскими импульсами низкочастотного YAG:ND лазера**

А.А. Фроня<sup>1,2</sup>, А.Т. Саакян<sup>1</sup>

<sup>1</sup>ФГБУН «Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН»

119991, Россия, Москва, Ленинский проспект, 53

<sup>2</sup>ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»

115409, Россия, Москва, Каширское шоссе, 31

*fronyaaa@lebedev.ru*

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.738

**Аннотация:** Представлены результаты экспериментального исследования воздействия на кремниевые пластины излучения гигантских импульсов наносекундного низкочастотного лазера на кристалле иттрий-алюминиевого граната, легированного неодимом с длиной волны 1,064 мкм. Длительность импульсов лазерного излучения по полувывоте составляла 170 нс, частота повторения импульсов 2 Гц. Эксперименты проводились для случаев нахождения кремниевых пластин как в воздушной среде, так и в бидистиллированной воде. При облучении в воздушной среде на поверхности кремниевой пластины удалось сформировать наноструктурированную область с однородным распределением частиц. Время воздействия составляло 2 минуты, что соответствовало 240 импульсам лазерного излучения. При этом частицы были сформированы в основном из диоксида кремния, образующегося в результате термического окисления при абляции в воздушной среде. При увеличении времени воздействия вдвое такого эффекта не достигалось, а формировались области деструкции пластины. При облучении в бидистиллированной воде в течении двух и четырех минут на поверхности кремниевой пластины превалировали механические и термические деструкции, которые проявлялись в растрескивании по граням кристаллической структуры и в виде поверхностных застывших проплавленных областей.

*Ключевые слова:* лазерное излучение, наносекундные импульсы, кремний, структурирование поверхности, деструкция, наночастицы.

### **1. Введение**

Наноструктурированные полупроводниковые материалы представляют значительный интерес для самых разнообразных областей науки и технологии [1-8]. Значительные перспективы имеют наноструктуры кремния, которые могут выступать в качестве эффективных и практически безвредных агентов в биомедицинской диагностике и терапии. Наноструктурированный кремний открыл возможности разработки уникальных биосенсоров, которые в основе своей используют наличие или изменение детектируемого сигнала, формируемого в наноструктуре при появлении анализируемого вещества. В биосенсорах используются такие свойства наноструктур кремния как флуоресценция [9, 10], изменение сопротивления [11], сдвиг спектра отражения от наноструктур кремния [12].

Один из наиболее перспективных методов синтеза

наноструктурированных материалов – импульсная лазерная абляция. Данный метод позволяет получать наноструктуры различных типов материалов, при этом свойства генерируемых структур зависят от параметров воздействующего лазерного излучения, материала облучаемой мишени и условий её облучения. С точки зрения технологии производства наноструктурированных материалов, чем проще условия процесса формирования наноструктур, тем дешевле и эффективнее будет производство. Импульсная лазерная абляция также эффективна при наноструктурировании поверхности материалов и их резке.

В подавляющем большинстве работ по абляции применяются лазеры с длительностями импульсов на уровне фемто- и пикосекунд, и частотой следования импульсов не менее нескольких десятков герц. Лазеры с наносекундной или большей длительностью импульсов применяются реже, поскольку в процессе абляции такими импульсами преобладают тепловые эффекты и в материале может образоваться относительно большой и глубокий слой расплава [13]. При абляции разных материалов немаловажен также такой параметр, как частота повторения импульсов (ЧПИ), поскольку в режимах коротких и ультракоротких импульсов начинает проявлять себя так называемый эффект инкубации. Инкубационный эффект заключается в снижении пороговой плотности потока энергии, необходимой для абляции, с увеличением числа лазерных импульсов [14]. Однако высокая ЧПИ может привести к накоплению тепла в облучаемом материале и термическим повреждениям.

Лазерные импульсы с длительностью более десятков нс и низкой плотностью мощности могут иметь свои преимущества или особенности при структурировании поверхности материалов или создании структур разных размеров [15]. Однако возникают вопросы с длительностью лазерных импульсов, их энергией, значением ЧПИ и их общим количеством, при котором можно будет избежать негативных факторов, таких как тепловые и механические повреждения поверхности облучаемого материала. Исследование процесса облучения материалов (в частности, кремния) в подобных условиях представляет собой интерес как с точки зрения формирования отдельных структур, так и структурирования и состояния поверхности материалов. В представленной работе приводятся результаты абляции поверхности кремниевой подложки при воздействии на неё излучением гигантских импульсов низкочастотного лазера  $YAG:Nd^{3+}$ . Исследованы возможности структурирования поверхности кремниевой пластины, а также формирования нано- и микроструктур.

## **2. Условия экспериментов**

Лазерное излучение фокусировалось на поверхности мишени из

кристаллического кремния толщиной 300 мкм, расположенной на дне плоскодонной кюветы. Для воздействия на мишень использовалось излучение твердотельного частотного лазера на  $YAG: Nd^{3+}$  с длиной волны 1,064 мкм, работающего в режиме активной модуляции добротности. Используя калиброванный калориметр, по 10-и импульсам была определена средняя энергия одного лазерного импульса, которая составила  $\approx 104$  мДж, а стабильность энергии была не хуже 5%. Из-за большой длительности 170 нс и высокого значения энергии лазерного импульса с целью снижения вероятности возникновения или воздействия эффектов накопления тепла была выбрана низкая ЧПИ – 2 Гц.

Были проведены две серии экспериментов – в воздушной среде и в бидистиллированной воде. Во второй серии экспериментов толщина слоя воды над поверхностью пластины не превышала 2 мм. Были применены два интервала времени воздействия излучения лазерных импульсов на кремниевые подложки – 2 минуты (240 имп.) или 4 минуты (480 имп.). Для дальнейшего исследования в экспериментах с бидистиллированной водой после облучения мишень оставлялась в кювете на открытом воздухе до полного испарения жидкости. После высыхания образцов с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) были изучены морфология поверхности и элементный состав полученных структур.

### **3. Результаты экспериментов**

Морфология поверхности образцов кремниевых пластин представлена на рис. 1. Из изображений СЭМ на рис. 1 а видно, что при облучении в воздушной среде в течение 2 минут на поверхности кремния образуются наноструктуры в виде отдельных частиц с размерами от 100 нм до 1 мкм. На облучённой части поверхности кремниевой пластины отсутствует заметное углубление, возникающее вследствие удаления вещества в процессе абляции. Следует отметить достаточно однородное распределение структур на поверхности пластины кремния именно в области воздействия, это свидетельствует о том, что произошло структурирование поверхности, а не осаждение из жидкости. На всей области кремния, на которую воздействовало лазерное излучение, отсутствуют признаки деструкции и объёмного проплавления материала. По увеличенным изображениям можно предположить, что формирование структур в основном происходит в процессе перехода кремния в жидкую фазу за счёт поверхностных локальных плавлений. Об этом свидетельствуют множественные островки на поверхности кремния порядка размеров структур, которые сформировались, но не успели оторваться от самой поверхности.

Проведённый анализ элементного состава образованных на

поверхности кремния структур показал наличие кремния и кислорода, при этом атомные проценты составили  $Si - 35\%$ ,  $O - 60\%$ . Этот факт свидетельствует об активном образовании диоксида кремния  $SiO_2$  в процессе облучения в результате термического окисления в воздушной среде [16].

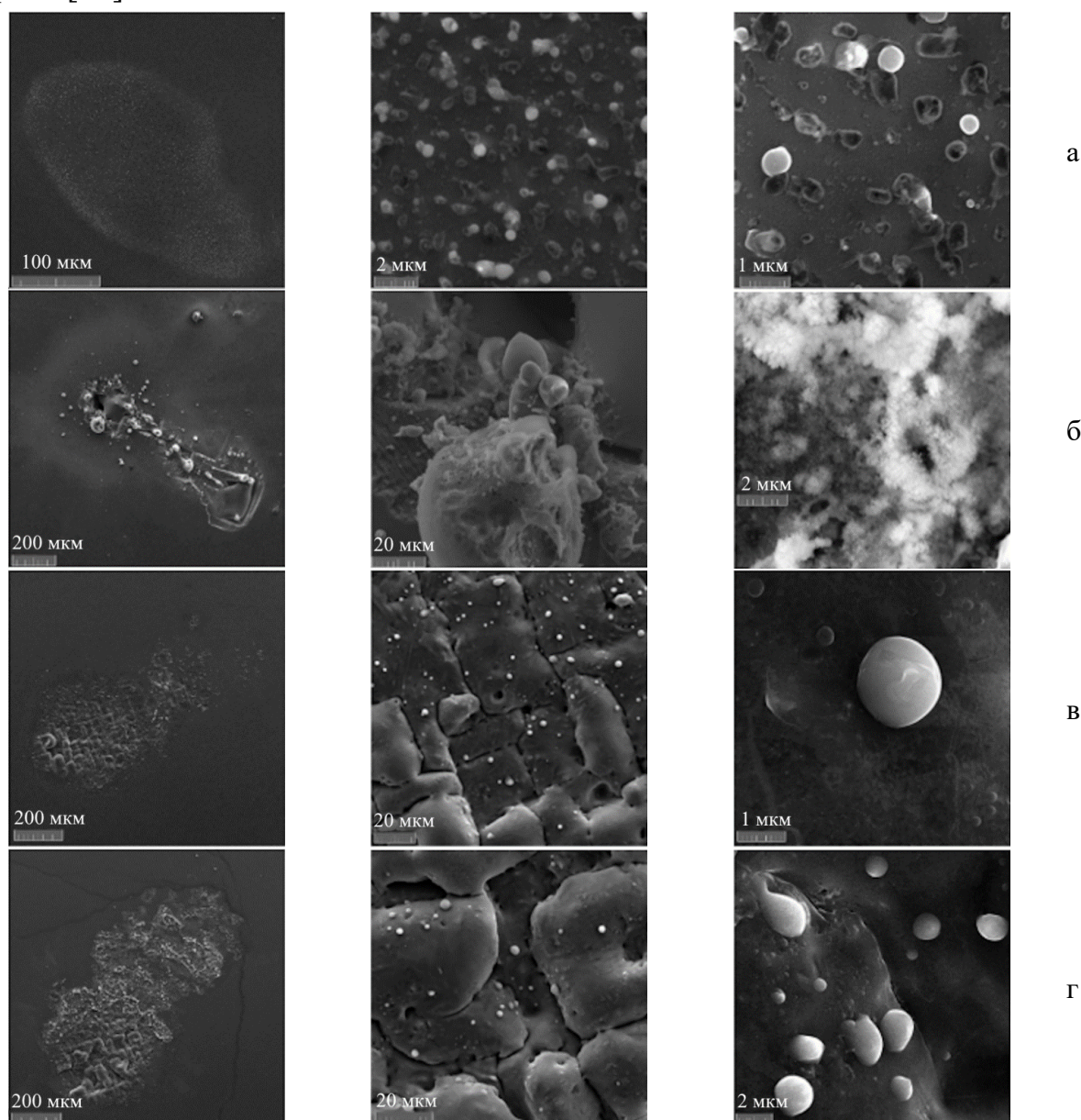


Рис. 1. СЭМ-изображения поверхности кремниевой пластины в разных масштабах после абляции наносекундными лазерными импульсами, а – абляция в воздухе в течение 2 минут (240 имп.), б – абляция в воздухе в течение 4 минут (480 имп.), в – абляция в бидистиллированной воде в течение 2 минут (240 имп.), г – абляция в бидистиллированной воде в течение 4 минут (480 имп.).

Можно отметить хорошую повторяемость результатов формирования структур, так и однородность их распределения по облучённой поверхности при повторных экспериментах.

В случае облучения кремниевой пластины в воздухе в течение 4 минут явно видны области деструкций материала, причём как термических, так и механических, а ближе к краям облучённой области местами заметно даже отслаивание (расщепление) (см. рис. 1 б). Причём механические деструкции, которые проявляются в растрескивании по граням кристаллической структуры, немногочисленны и присутствуют в основном ближе к центру области облучения. В работе [13] также отмечается, что расщепление может происходить при плотностях лазерного излучения, близких к порогу абляции. Причиной расщепления является растягивающее напряжение, превышающее предел прочности материала на растяжение, которое возникает вследствие расширения электронной и решёточной подсистем из-за очень быстрого процесса их нагрева. В итоге появляются разрывы, параллельные поверхности материала, либо с неё выбрасываются или отслаиваются целые слои. Важным отличием от облучения в воздухе в течение 2 минут является неоднородное формирование крупных структур. На изображении с максимальным увеличением заметно, что кремний имеет вид застывшей «пенистой» или «ватной» субстанции, а наноструктуры, как при облучении в течение 2 минут, отсутствуют.

В работе [13] также отмечается, что в случае импульсов длительностью 1 нс и более абляция кремния всегда сопровождается образованием больших зон термического влияния и значительным выбросом расплава под действием давления паров и лазерно-индуцированных ударных волн. В результате область абляции на поверхности материала не является однородной. Однако в проведенных экспериментах подобный результат получился только при длительном облучении кремниевой пластины (4 минуты), тогда как при облучении в течение 2 минут данные эффекты не проявляются и область облучения достаточно однородна. Таким образом, при выбранных параметрах длительности и энергии импульса, ЧПИ, и времени облучения в 2 минуты не успевает проявиться накопительный тепловой эффект.

Обратимся к СЭМ-изображениям поверхности кремниевых пластин, облучённых в бидистиллированной воде в течение 2 и 4 минут, которые приведены на рис. 1 в и 1 г соответственно. Заметным отличием при облучении в бидистиллированной воде является то, что в обоих случаях на всей области облучения поверхности пластин видны явные признаки деструкции в виде растрескивания по граням кристаллической структуры и проплавления материала. Причём при облучении в течение 2 минут преобладают механические деструкции, а при 4 минутах облучения – термические, проявляющиеся в виде поверхностных застывших проплавленных областей (зон термического влияния). Можно также

заметить, что на изображениях с масштабом 200 мкм по краям облучённой области отсутствуют признаки отслаивания материала, что было заметно при облучении кремниевой пластины в воздухе в течение 4 минут. Отсутствие отслаивания можно связать с наличием воды – охлаждающего фактора, из-за которого по краям облучаемой области не возникает достаточной для отслаивания разницы в температуре.

Несмотря на разрушения в обоих случаях длительности облучения в бидистиллированной воде на поверхности пластин формируются наноструктуры в виде отдельных частиц. Разброс размеров сформированных структур (100 нм – 2 мкм) близок к результатам облучения кремния в воздухе в течение 2 минут, но сами частицы распределены по облучённой поверхности уже неравномерно. Элементный состав сформированных структур, как и в случае облучения в воздухе, также показал наличие кремния и кислорода, однако атомные проценты составили примерно  $Si - 95\%$ ,  $O - 5\%$ . При облучении в бидистиллированной воде, в этих структурах образуется гораздо меньше оксида кремния ( $SiO_2$ ), по сравнению с облучением в воздушной среде.

#### **4. Заключение**

В представленной работе исследовалась поверхность кремниевых пластин, подвергшихся воздействию излучения  $YAG:Na^{3+}$  лазера с длительностью импульсов 170 нс и частотой повторения импульсов 2 Гц. Воздействие излучения на пластины осуществлялось в воздушной среде и в бидистиллированной воде. По результатам анализа морфологии поверхности пластин посредством СЭМ изучены возможности структурирования поверхности. Так при облучении в воздухе в течение 2 минут (240 имп.) получена однородная наноструктурированная поверхность с размерами отдельных частиц от 100 нм до 1 мкм. При этом формируемые наночастицы представляют собой диоксид кремния, образованный в результате термического окисления в воздушной среде.

Увеличение длительности воздействия в воздушной среде приводит к явной хаотичной деструкции поверхности пластины в области облучения и формированию малочисленных крупных частиц, имеющих «пенистую» структуру. Облучение кремниевых пластин в бидистиллированной воде как при 2, так и при 4 минутах приводит к деструкции их поверхности и неоднородному формированию на них наночастиц с размерами от 100 нм до 2 мкм. Зафиксированы термический, механический и гибридный типы деструкции поверхности кремниевых пластин.

#### **Библиографический список:**

1. **Haug, H.** Quantum theory of the optical and electronic properties of semiconductors / H. Haug, S.W. Koch. – 5<sup>th</sup> ed. – Singapore: World Scientific Publishing, 2009. – 484 p. DOI: 10.1142/7184.

2. Handbook of porous silicon; ed. by L Canham. – Cham: Springer, 2018. – 1000 p. DOI: 10.1007/978-3-319-04508-5.
3. **Ishchenko, A.A.** Nanosilicon: properties, synthesis, applications, methods of analysis and control / A.A. Ishchenko, G.V. Fetisov, L.A. Aslanov; 1<sup>st</sup> ed. – Boca Raton: CRC Press, 2014. – 735 p. DOI: 10.1201/b17170.
4. **Agranovich, V.M.** Hybrid resonant organic–inorganic nanostructures for optoelectronic applications / V.M. Agranovich, Y.N. Gartstein, M. Litinskaya // *Chemical Reviews*. – 2011. – V. 111. – I. 9. – P. 5179-5214. DOI: 10.1021/cr100156x.
5. **Minnullin, A.N.** Photoluminescence kinetics of a metastable SiGe/Si layer with ring microstructures on the surface / A.N. Minnullin, S.V. Shevtsov // *Bulletin of the Lebedev Physics Institute*. – 2015. – V. 42. – P. 302-304. DOI: 10.3103/S1068335615100061.
6. **Nesterov, V.Y.** Laser fragmentation of silicon microparticles in liquids for solution of biophotonics problems / V.Yu. Nesterov, O.I. Sokolovskaya, L.A. Golovan et al. // *Quantum Electronics*. – 2022. – V. 52. – № 2. – Art. № 160. – 11 p. DOI:10.1070/QEL17984.
7. **Zabotnov, S.V.** Silicon nanoparticles as contrast agents in the methods of optical biomedical diagnostics / S.V. Zabotnov, F.V. Kashaev, D.V. Shuleiko et al. // *Quantum Electronics*. – 2017. – V. 47. – № 7. – Art. № 638. – 9 p. DOI: 10.1070/QEL16380.
8. **Gongalsky, M.B.** Laser-synthesized oxide-passivated bright Si quantum dots for bioimaging / M.B. Gongalsky, L.A. Osminkina, A. Pereira et al. // *Scientific Reports*. – 2016. – V. 6. – Art. № 24732. – 8 p. DOI: 10.1038/srep24732.
9. **Low, S.P.** Evaluation of mammalian cell adhesion on surface-modified porous silicon / S.P. Low, K.A. Williams, L.T. Canham, N.H. Voelcker // *Biomaterials*. – 2006. – V. 27. – I. 26. – P. 4538-4546. DOI: 10.1016/j.biomaterials.2006.04.015.
10. **Fronya, A.A.** Tailoring Photoluminescence from Si-based nanocrystals prepared by pulsed laser ablation in He-N<sub>2</sub> gas mixtures / A.A. Fronya, S.V. Antonenko, A.Y. Kharin et al. // *Molecules*. – 2020. – V. 25. – I. 3. – Art. № 440. – 11 p. DOI: 10.3390/molecules25030440.
11. **Ganichkina, K.A.** Electrical properties of porous silicon as a biosensor material / K.A. Ganichkina, N.V. Latukhina // *Journal of Biomedical Photonics & Engineering*. – 2020. – V. 6. – I. 1. – P. 010306-1-010306-7. DOI: 10.18287/JBPE20.06.010306.
12. **Kotkovskiy, G.E.** The photophysics of porous silicon: technological and biomedical implications / G.E. Kotkovskiy, Y.A. Kuzishchin, I.L. Martynov et al. // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2012. – V. 14. – I. 40. – P. 13890-13902. DOI: 10.1039/c2cp42019h.
13. **Marks, M.R.** A review of laser ablation and dicing of Si wafers / M.R. Marks, K.Y. Cheong, Z. Hassan // *Precision Engineering*. – 2022. – V. 73. – P. 377-408. DOI: 10.1016/j.precisioneng.2021.10.001.
14. **Jee, Y.** Laser-induced damage on single-crystal metal surfaces / Y. Jee, M.F. Becker, R.M. Walser // *Journal of the Optical Society of America B*. – 1988. – V. 5. – I. 3. – P. 648-659. DOI: 10.1364/JOSAB.5.000648.
15. **Nguyen, P.T.** Nanosecond laser-induced reshaping of periodic silicon nanostructures / P.T. Nguyen, J. Jang, S.-M. Kim et al. // *Current Applied Physics*. – 2021. – V. 22. – P. 43-49. DOI: 10.1016/j.cap.2020.12.003.
16. **Kuznetsov, L.G.** Local laser oxidation of porous silicon photonic crystals / L.G. Kuznetsov, N.I. Pyshkov, S.E. Svyakhovsky // *Technical Physics Letters*. – 2023. – V. 49. – I. 8. – P. 61-63. DOI: 10.61011/TPL.2023.08.56691.19610.

#### References:

1. Haug H., Koch S.W. *Quantum theory of the optical and electronic properties of semiconductors*, 5<sup>th</sup> ed. Singapore, World Scientific Publishing, 2009, 484 p. DOI: 10.1142/7184.
2. *Handbook of porous silicon*, ed. by L Canham. Cham, Springer, 2018, 1000 p. DOI: 10.1007/978-3-319-04508-5.
3. Ishchenko A.A., Fetisov G.V., Aslanov L.A. *Nanosilicon: Properties, synthesis, applications, methods of analysis and control*, 1<sup>st</sup> ed. Boca Raton, CRC Press, 2014, 735 p. DOI: 10.1201/b17170.
4. Agranovich V.M., Gartstein Y.N., Litinskaya M. Hybrid resonant organic–inorganic nanostructures for optoelectronic applications, *Chemical Reviews*, 2011, vol. 111, issue 9, pp. 5179-5214. DOI: 10.1021/cr100156x.
5. Minnullin A.N., Shevtsov S.V. Photoluminescence kinetics of a metastable SiGe/Si layer with ring microstructures on the surface, *Bulletin of the Lebedev Physics Institute*, 2015, vol. 42, issue 11, pp. 302-304. DOI: 10.3103/S1068335615100061.
6. Nesterov V.Y., Sokolovskaya O.I., Golovan L.A. et al. Laser fragmentation of silicon microparticles in liquids for solution of biophotonics problems, *Quantum Electronics*, 2022, vol. 52, no. 2, art. no. 160, 11 p. DOI: 10.1070/QEL17984.

7. Zabotnov S.V., Kashaev F.V., Shuleiko D.V. et al. Silicon nanoparticles as contrast agents in the methods of optical biomedical diagnostics, *Quantum Electronics*, 2017, vol. 47, no. 7, art. no. 638, 9 p. DOI: 10.1070/QEL16380.
8. Gongalsky M.B., Osminkina L.A., Pereira A. et al. Laser-synthesized oxide-passivated bright Si quantum dots for bioimaging, *Scientific Reports*, 2016, vol. 6, art. no. 24732, 8 p. DOI: 10.1038/srep24732.
9. Low S.P., Williams K.A., Canham L.T., Voelcker N.H. Evaluation of mammalian cell adhesion on surface-modified porous silicon, *Biomaterials*, 2006, vol. 27, issue 26, pp. 4538-4546. DOI: 10.1016/j.biomaterials.2006.04.015.
10. Fronya A.A., Antonenko S.V., Kharin A.Y. et al. Tailoring Photoluminescence from Si-based nanocrystals prepared by pulsed laser ablation in He-N<sub>2</sub> gas mixtures, *Molecules*, 2020, vol. 25, issue 3, art. no. 440, 11 p. DOI: 10.3390/molecules25030440.
11. Ganichkina K.A., Latukhina N.V. Electrical properties of porous silicon as a biosensor material, *Journal of Biomedical Photonics & Engineering*, 2020, vol. 6, no. 1, pp. 010306-1-010306-7. DOI: 10.18287/JBPE20.06.010306.
12. Kotkovskiy G.E., Kuzishchin Y.A., Martynov I.L. et al. The photophysics of porous silicon: technological and biomedical implications, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2012, vol. 14, issue 40, pp. 13890-13902. DOI: 10.1039/c2cp42019h.
13. Marks M.R., Cheong K.Y., Hassan Z. A review of laser ablation and dicing of Si wafers, *Precision Engineering*, 2022, vol. 73, pp. 377-408. DOI: 10.1016/j.precisioneng.2021.10.001.
14. Jee Y., Becker M.F., Walser R.M. Laser-induced damage on single-crystal metal surfaces, *Journal of the Optical Society of America B*, 1988, vol. 5, issue 3, pp. 648-659. DOI: 10.1364/JOSAB.5.000648.
15. Nguyen P.T., Jang J., Kim S.-M. et al. Nanosecond laser-induced reshaping of periodic silicon nanostructures, *Current Applied Physics*, 2021, vol. 22, pp. 43-49. DOI: 10.1016/j.cap.2020.12.003.
16. Kuznetsov L.G., Pyshkov N.I., Svyakhovsky S.E. Local laser oxidation of porous silicon photonic crystals, *Technical Physics Letters*, 2023, vol. 49, issue 8, pp. 61-63. DOI: 10.61011/TPL.2023.08.56691.19610.

*Original paper*

### **Surface structuring of silicon wafers with low-frequency giant pulses YAG:ND laser**

A.A. Fronya<sup>1,2</sup>, A.T. Sahakyan<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*P.N. Lebedev Physical Institute of the Russian Academy of Sciences, Moscow Russia*

<sup>2</sup>*National Research Nuclear University MEPHI, Moscow Russia*

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.738

**Abstract:** Experimental results on the silicon wafers irradiation by a low-frequency giant nanosecond pulses neodymium-doped yttrium-aluminum garnet laser with a wavelength of 1,064 μm are presented. The pulse duration at the half-height was 170 ns, and the pulse repetition frequency was 2 Hz. The experiments were carried out for the cases of silicon wafers placements in air and in bidistilled water. For the case of irradiation in air, a nanostructured region with a uniform distribution of particles was succeeded to form on the surface of the silicon wafer. The exposure time was 2 minutes, which corresponded to 240 laser pulses. In this case, the particles were formed mainly from silicon dioxide as a result of the thermal oxidation during ablation in air. When the exposure time was doubled, this effect was not achieved, and destruction areas of wafer were formed. For the case of irradiation in bidistilled water within two and four minutes, the mechanical and thermal destructions prevail on the surface of the silicon wafer, which manifest themselves in cracking along the edges of the crystal structure and in the form of the surface solidified melted regions.

**Keywords:** laser radiation, nanosecond pulses, silicon, surface structuring, destruction, nanoparticles.

*Фроня Анастасия Андреевна – старший научный сотрудник ФГБУН «Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН», доцент ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»*

*Саакян Артём Тигранович – и.о. заведующего лабораторией (лаборатория воздействия лазерного излучения) ФГБУН «Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН»*

*Anastasiya A. Fronya – Senior Researcher, P.N. Lebedev Physical Institute of the Russian Academy of Sciences, Associate Professor, National Research Nuclear University MEPHI*

*Artyom T. Sahakyan – Acting Head of Laboratory, (Laboratory of the Laser Radiation Effect), P.N. Lebedev Physical Institute of the Russian Academy of Sciences*

Поступила в редакцию/received: 26.07.2024; после рецензирования/reviced: 22.08.2024; принята/accepted: 25.08.2024.