

УДК 544.032.65

ВЛИЯНИЕ ПОРИСТОСТИ И РАЗМЕРА ПОР КРЕМНИЕВОЙ МИШЕНИ НА ПОРОГ ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИИ

М. С. Григорьева¹, И. Н. Завестовская^{1,2}, А. П. Канавин¹,
А. А. Фроня^{1,3}, Е. И. Маврешко^{1,3}

Проведено моделирование процесса лазерной абляции пористой кремниевой мишени при облучении ультракороткими лазерными импульсами ИК-диапазона с помощью молекулярно-динамического подхода. Рассчитано количество аблированных атомов для мишеней различной степени пористости и размера пор. Обнаружено, что при низких плотностях энергии лазерного излучения эффективнее аблируется мишень пористого кремния с размерами пор 1 нм. Показано, что увеличение пористости мишени приводит к снижению порога абляции: при изменении пористости с 10 до 50% порог лазерной абляции снижается более, чем в 1.5 раза. Полученные результаты могут быть применены для оптимизации режимов лазерного абляционного синтеза наночастиц при использовании наноструктурированных мишеней пористого кремния.

Ключевые слова: пористый кремний, лазерная абляция, молекулярная динамика, моделирование, порог абляции.

Введение. Наноматериалы на основе Si имеют большое практическое значение в энергетике, нанотехнологиях и нанопотонике, а также в различных областях биомедицины [1]. Одним из перспективных и эффективных методов синтеза кремниевых наночастиц (НЧ) является метод лазерной абляции, который позволяет получать чистые, не содержащие примесей, не токсичные наночастицы кремния с узким распределением по размерам как в воздухе, так и в коллоидных растворах [2–5].

¹ ФИАН, 119991 Россия, Москва, Ленинский пр-т, 53; e-mail: grigorevams@lebedev.ru.

² Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, 123182 Россия, Москва, пл. Академика Курчатова, 1.

³ НИЯУ “МИФИ”, 115409 Россия, Москва, Каширское ш., 31.

В большинстве работ по абляции кремния используются мишени монокристаллического кремния (с-Si). В этом случае для получения высокой концентрации наночастиц кремния требуются либо лазеры с высокой частотой следования импульсов и высокой энергией, либо значительное увеличение времени воздействия. В связи с этим интерес может представлять лазерная абляция наноструктурированной мишени, такой как пористый кремний (PSi), представляющей собой нанокompозитную среду, состоящую из нанокристаллов кремния, разделенных нанопорами [6].

В работе [7] показано, что при абляции мишеней с-Si и PSi в воздухе и в вакууме, концентрация НЧ, образующихся при одинаковых условиях лазерного воздействия, для PSi была значительно выше, чем для случая с-Si, а величина порога абляции для PSi была в 25 раз меньше, чем для с-Si.

В [8, 9] использование мишеней из микро- и мезопористого кремния для получения методом лазерной абляции коллоидных растворов НЧ в различных буферных средах привело к снижению порога абляции и повышению массовых концентраций НЧ, сформированных при абляции пористых мишеней, по сравнению со значениями этих величин при абляции с-Si в случае использования одной и той же буферной среды и сравнимых времен облучения.

Также стоит отметить, что путем абляции с-Si обычно получают НЧ с размером более 30 нм, в то время как абляция наноструктурированного PSi может стать эффективным и перспективным методом получения сверхмалых наночастиц кремния (менее 10 нм), необходимых для нанофотоники [10].

Для получения НЧ заданных размеров, структуры и свойств требуется оптимизации режимов лазерной абляции в зависимости от параметров лазерного излучения (длина волны, длительность и плотность энергии лазерных импульсов, и др.). Кроме того, использование PSi-мишеней может обеспечить дополнительные параметры для контроля размера и структуры НЧ путем варьирования параметров синтеза пористых подложек, таких как тип электролита и его концентрация, плотность тока травления и время травления, тип проводимости и уровень легирования исходной подложки монокристаллического кремния, и т.д.

Метод молекулярной динамики (МД) позволяет свести описание большого числа макроскопических процессов к прямому моделированию движения частиц и атомов [11]. Параметрами моделирования при описании процесса абляции мишеней методом МД являются только два макроскопических параметра мишени – начальные условия и потенциал взаимодействия частиц, прочие макроскопические величины являются про-

изводными от структуры мишени и выбранного потенциала. Следует отметить, что наиболее полно процессы, происходящие при лазерной абляции металлов ультракороткими лазерными импульсами, описываются двухтемпературной моделью [12, 13]. В этой модели электронная подсистема описывается как непрерывная среда, а решетчатая подсистема описывается набором атомов, поглощение излучения приводит к повышению температуры электронной подсистемы и диффузии тепла в ней. Характерное время передачи тепла от электронной подсистемы к ионной описывается постоянной передачи [14], характерные времена фотоиндуцированных электронных процессов находятся в диапазоне 1–100 фемтосекунд [11].

Кроме того, для исследования кинетики микроскопических механизмов плавления и абляции мишеней лазерным излучением с учетом динамически изменяющихся термодинамических параметров мишени – давления, температуры и плотности, может быть использована комбинированная континуально-атомистическая модель. Данная модель сочетает в себе преимущества двух принципиально разных численных методов: молекулярной динамики для описания с атомарным разрешением кинетики неравновесных фазовых превращений, индуцированных лазером, и двухтемпературной модели, описывающей динамику температуры и плотности свободных носителей в континууме [15, 16].

В представленной работе рассматривались импульсы длительностью больше времен фотоиндуцированных электронных процессов и исследовались эффекты, не связанные с электронно-решеточным взаимодействием, в связи с чем целесообразно было использовать более простую, по сравнению с двухтемпературной моделью, менее ресурсозатратную однотемпературную модель.

Было проведено моделирование поведения мишеней PSi с различной степенью пористости и размером пор 1–5 нм под воздействием ультракороткого длинноволнового лазерного излучения с различной интенсивностью.

Описание моделирования. Моделирование проводилось на площади $20 \times 20 \times 100$ элементарных ячеек, область подложки – $20 \times 20 \times 50$ элементарных ячеек (рис. 1). Расположение атомов соответствовало решетке монокристаллического кремния с постоянной решетки 5.43 Å. Граничные условия – периодические вдоль осей x и y . В качестве потенциала взаимодействия был выбран трехчастичный потенциал Терсоффа [17]. Шаг по времени составлял 1 фс. Поглощение моделировалось мгновенным изменением температуры атомов с определенными координатами и рассчитывалось на основе коэффициентов однофотонного [18] и двухфотонного поглощения для кремния [19], и термодинамических характеристик [20]. Предполагалось полное поглощение падающего лазерного

импульса, поэтому поток рассматривался как поглощенный поток (отражение не учитывалось). Считалось, что абляция выполняется в вакууме без образования оксидного слоя на поверхности.

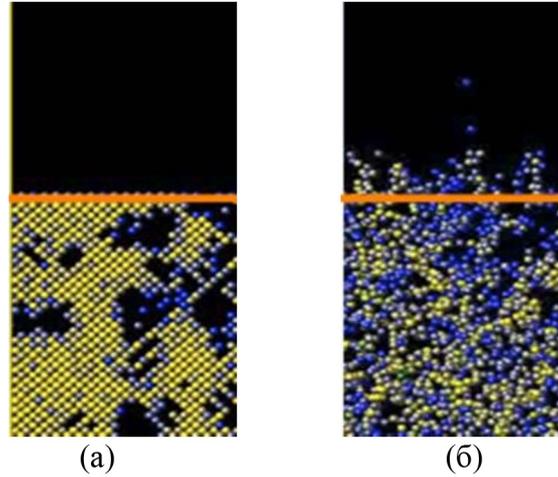


Рис. 1: Изображения пористой мишени до (а) и после (б) воздействия лазерного импульса с интенсивностью, превышающей порог абляции. Атомы, расположенные выше оранжевой линии, считаются удаленными. Атомы в кристаллической решетке и некоординированные атомы окрашены в желтый и синий цвета, соответственно. Ось x расположена вертикально, y – горизонтально.

Исходя из определения объемной пористости P :

$$P = \frac{V_p}{V_0}, \quad (1)$$

где V_p – объем пор, V_0 – общий объем материала, плотность пористого материала ρ и коэффициент однофотонного поглощения α предполагались пропорциональными $(1 - P)$:

$$\rho = \rho_0(1 - P), \quad (2)$$

$$\alpha = \alpha_0(1 - P), \quad (3)$$

где ρ_0 и α_0 – плотность и коэффициент однофотонного поглощения при $P = 0$, соответственно.

В расчетах пористость мишени варьировалась в диапазоне от 0 до 90% с шагом 10% и использовались следующие значения для c-Si – коэффициент однофотонного поглощения $\alpha_0 = 30 \text{ см}^{-1}$ для $\lambda = 1030 \text{ нм}$, плотность $\rho_0 = 2.33 \text{ г/см}^3$.

Моделирование лазерной абляции пористого кремния в длинноволновом диапазоне требует учета двухфотонного поглощения, которое может быть основным механизмом поглощения при лазерном облучении с энергией фотона ниже ширины запрещенной зоны c-Si ($E_g = 1.1$ эВ при комнатной температуре) [21]. Следует отметить, что коэффициент двухфотонного поглощения пористого кремния недостаточно хорошо изучен для всего диапазона длин волн и пористости, а его экспериментальные значения значительно различаются у разных авторов, и могут зависеть как от размера пор, так и от интенсивности лазерного излучения.

В связи с тем, что моделирование проводилось в широком диапазоне пористости, для получения аналитической зависимости коэффициента двухфотонного поглощения от пористости материала была проведена интерполяция экспериментальных данных из работы [22], в которой измерялся коэффициент двухфотонного поглощения образцов пористого кремния со степенью пористости 49% и 73% на длине волны 1064 нм, близкой к исследуемой. Коэффициент двухфотонного поглощения c-Si для $\lambda = 1030$ нм брался равным $\beta_0 = 1.55$ см/ГВт [19].

Температурный профиль при двухфотонном поглощении выражался следующим образом:

$$T(x) = T_0 + \frac{I_{\text{abs}} \cdot r_p}{\rho \cdot c}, \quad (4)$$

где T_0 – начальная температура 300 К, r_p – длительность импульса, ρ – плотность пористой подложки, $c = 0.7$ Дж/(г·К) – удельная теплоемкость подложки, I_{abs} – поглощенная интенсивность, задающаяся формулой:

$$I_{\text{abs}}(x) = \frac{I_0 \cdot e^{-\alpha x}}{1 + \frac{\beta I_0}{\alpha} (1 - e^{-\alpha x})}, \quad (5)$$

где I_0 – интенсивность падающего излучения, α – коэффициент однофотонного поглощения, β – коэффициент двухфотонного поглощения.

При проведении моделирования параметры для кремния, такие как плотность, удельная теплоемкость, коэффициенты поглощения считались не зависящими от температуры.

Поры генерировались случайным удалением атомов из структуры c-Si в соответствии и логнормальным распределением:

$$f(r) = \frac{1}{\sigma r \sqrt{2\pi}} \exp \left[-\frac{(\ln(r/r_0))^2}{2\sigma^2} \right], \quad (6)$$

где r_0 – средний размер пор, который анализируется в диапазоне от 1 нм до 5 нм,

$\sigma = 0.01$ – стандартное отклонение. Уравнение (6) хорошо описывает распределение пор по размерам для электрохимически полученного пористого кремния [23].

Результаты и обсуждение. Для анализа результатов моделирования атомы Si считались аблированными, если их расстояние от поверхности подложки превышает 1 нм (над оранжевой линией на рис. 1).

На рис. 2 представлены зависимости числа аблированных атомов от пористости мишени для r_0 , равного 1 и 5 нм, и длины волн лазерного излучения $\lambda_{irr} = 1030$ нм при различных плотностях энергии. Обнаружено почти монотонное уменьшение числа аблированных атомов в зависимости от пористости мишени для обоих размеров пор, что может быть связано с затрудненным выходом атомов удаляемого вещества из-за большого наличия стенок пор. Следует отметить, что подобный характер зависимости числа аблированных атомов от пористости наблюдался и в случае облучения лазерными импульсами видимого диапазона ($\lambda_{irr} = 600$ нм). При этом плотность энергии лазерного импульса, которая необходима для абляции одного и того же количества материала при облучении $\lambda_{irr} = 600$ нм и $\lambda_{irr} = 1030$ нм, существенно различна [24].

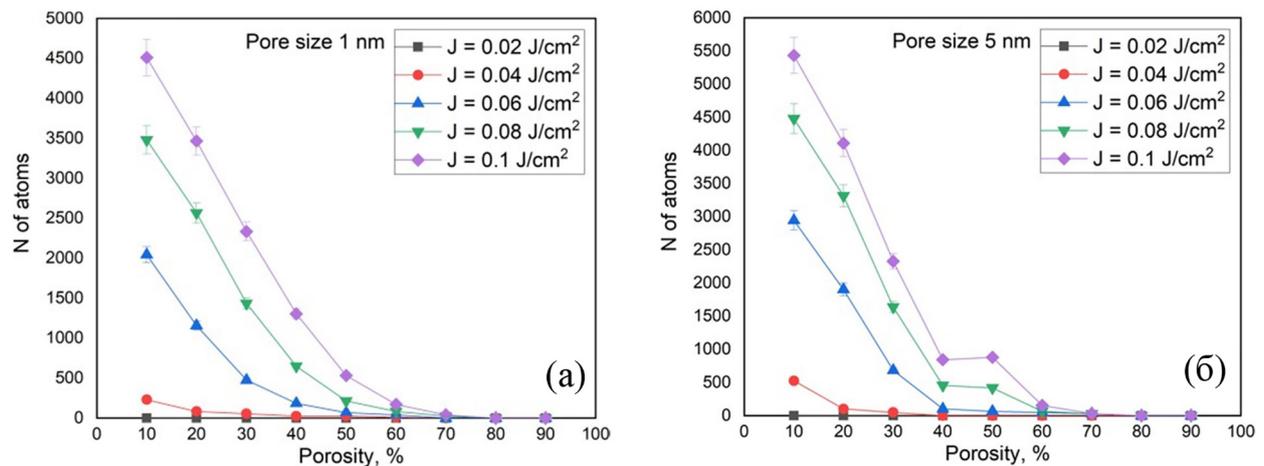


Рис. 2: Зависимость количества аблированных атомов от пористости при разной плотности энергии лазерного излучения ($\lambda_{irr} = 1030$ нм) для $r_0 = 1$ нм (а) и $r_0 = 5$ нм (б).

Для исследования влияния размера пор на скорость абляции было проведено моделирование зависимости количества аблированных атомов от плотности энергии лазерного излучения при заданной пористости (рис. 3).

Обнаружено, что при низких плотностях энергии лазерного излучения эффективнее аблируется мишень пористого кремния с размерами пор 1 нм, данный эффект наблю-

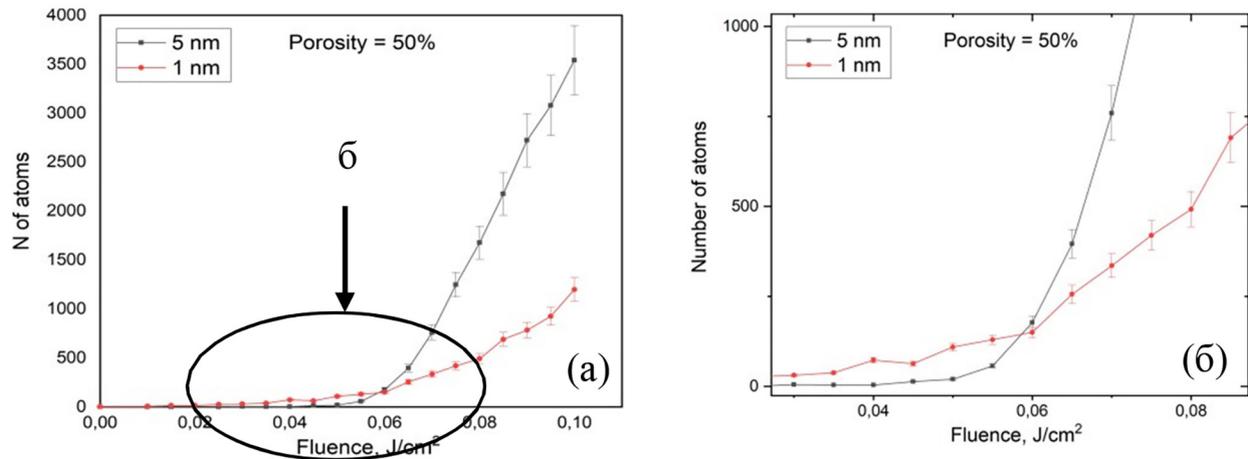


Рис. 3: Зависимость количества аблированных атомов от плотности энергии лазерного излучения для образцов с размером пор 1 нм и 5 нм при пористости 50%.

дается до плотностей энергии около 0.06 Дж/см^2 . Дальнейшее повышение плотности энергии приводит к существенному увеличению количества аблированных атомов с мишени, имеющей размеры пор 5 нм. Данный эффект может быть связан с тем, что при относительно малых размерах поры могут гасить механические волны, возникающие при резком нагреве. В случае же крупных пор этот эффект слабее за счет меньшей площади поверхности пор. В то же время при низкой плотности энергии большую роль играет не распространение ударной волны, а энергия связи атомов, минимальная для поверхности, что приводит к более эффективной абляции мишени с относительно небольшими порами и большим количеством атомов, принадлежащих поверхности.

Исходя из полученных результатов по скорости абляции при низких плотностях энергии порог абляции определялся для пор с размером 1 нм. Предполагалось, что значение порога абляции является минимальным значением плотности энергии, которое приводит к абляции не менее N атомов. Поскольку число атомов N колеблется вблизи порога абляции, то порог рассчитывался как среднее значение плотности энергии, которое соответствует значению N от 1 до 5.

На рис. 4 представлено изменение порога абляции в зависимости от пористости подложки для образцов с размером пор 1 нм. Обнаружено почти монотонное падение порога лазерной абляции с увеличением пористости до значения 50%. При изменении пористости с 10 до 50% порог лазерной абляции снижается более чем в 1.5 раза. Последующий рост порога абляции при более высоких пористостях подложки, возможно,

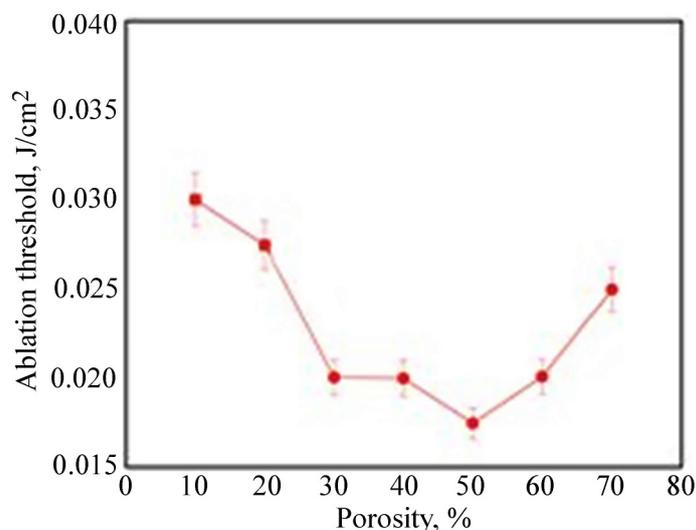


Рис. 4: Зависимость порога абляции от пористости для образцов пористого кремния с размером пор 1 нм.

связан с уменьшением величины двухфотонного поглощения. Следует отметить, что значения порогов абляции для c-Si, полученные из экспериментов по лазерной абляции в воздухе пикосекундными импульсами ИК-диапазона, значительно отличаются от таковых для пористого кремния, и составляют от 0.32 до 1 Дж/см² [25–27].

Заключение. Таким образом, моделирование процесса лазерной абляции методом молекулярной динамики позволило выявить влияние размера пор на скорость абляции и показало снижение порога лазерной абляции кремния при использовании наноструктурированной пористой подложки. Более эффективная абляция пористых образцов с меньшим размером пор при низких плотностях энергии, а также снижение более чем в 1.5 раза порога абляции при увеличении пористости подложки до 50% может изменить эффективность лазерной абляции при обработке мишеней из пористого кремния, и иметь практическое значение при оптимизации режимов лазерно-абляционного синтеза наночастиц.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] A. V. Kabashin, A. Singh, M. T. Swihart, et al., ACS Nano **13**, 9841 (2019). DOI: 10.1021/acsnano.9b04610.

- [2] S. Barcikowski, A. Hahn, A. V. Kabashin, B. N. Chichkov, *Appl. Phys. A* **87**(47), 47 (2007). DOI: 10.1007/s00339-006-3852-1.
- [3] S. Besner, A. V. Kabashin, F. M. Winnik, M. Meunier, *Appl. Phys. A* **93**(4), 955 (2008). DOI: 10.1007/s00339-008-4773-y.
- [4] T. Baati, A. Al-Kattan, M.-A. Esteve, et al., *Sci. Rep.* **6**, 25400 (2016). DOI: 10.1038/srep25400.
- [5] A. A. Fronya, S. V. Antonenko, A. Yu. Kharin, et al., *Molecules* **25**, 440 (2020). DOI: 10.3390/molecules25030440.
- [6] *Handbook of Porous Silicon*. L. Canham, Ed., Springer International Publishing AG, part of Springer Nature, 2018.
- [7] Л. А. Головань, И. О. Джунь, А. Е. Докукина и др., *Известия РАН. Серия физическая* **73**(1), 43 (2009). DOI: 10.3103/S1062873809010122.
- [8] S. V. Zobotnov, D. A. Kurakina, F. V. Kashaev, et al., *Quantum Electronics* **50**, 69 (2020). DOI: 10.1070/QEL17208.
- [9] S. V. Zobotnov, A. V. Skobelkina, E. A. Sergeeva, et al., *Sensors* **20**, 4874 (2020). DOI: 10.3390/s20174874.
- [10] V. S. Vendamani, S. Hamad, V. Saikiran, et al., *J. Mater. Sci.* **50**, 1666 (2015). DOI: 10.1007/s10853-014-8727-9.
- [11] B. Rethfeld, D. S. Ivanov, M. E. Garcia, S. I. Anisimov, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **50**, 193001 (2017). DOI: 10.1088/1361-6463/50/19/193001.
- [12] Ю. В. Афанасьев, Н. Н. Демченко, И. Н. Завестовская и др., *Известия РАН. Серия физическая* **63**(4), 667 (1999).
- [13] Yu. V. Afanasiev, B. N. Chichkov, N. N. Demchenko, et al., *Proc. of SPIE. High Power Laser Action III* **4065**, 349 (2000). DOI: 10.1117/12.407320.
- [14] L. L. Taylor, R. E. Scott, J. Qiao, *Opt. Mater. Express* **8**(3), 648 (2018). DOI: 10.1364/OME.8.000648.
- [15] V. P. Lipp, B. Rethfeld, M. E. Garcia, D. S. Ivanov, *Phys. Rev. B* **90**, 245306 (2014). DOI: 10.1103/PhysRevB.90.245306.
- [16] M. S. Grigoryeva, I. A. Kutlubulatova, S. Yu. Lukashenko, et al., *Nanomaterials* **13**, 2809 (2023). DOI: 10.3390/nano13202809.
- [17] B. W. Dodson, *Phys. Rev. B* **35**, 2795 (1987). DOI: 10.1103/PhysRevB.35.2795.
- [18] M. A. Green, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **92**, 1305 (2008). DOI: 10.1016/j.solmat.2008.06.009.
- [19] A. D. Bristow, N. Rotenberg, H. M. Van Driel, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 191104 (2007). DOI: 10.1063/1.2737359.

- [20] *Физические величины: Справочник*. Под ред. И. С. Григорьева, Е. З. Мейлихова (М., Энергоатомиздат, 1991).
- [21] L. A. Golovan, V. Yu. Timoshenko, J. Nanoelectron. Optoelectron **8**, 223 (2013). DOI: 10.1166/jno.2013.1473.
- [22] V. Ya. Gayvoronsky, M. A. Kopylovsky, Y. V. Gromov, et al., Laser Phys. Lett. **5**, 894 (2008). DOI: 10.1002/lapl.200810080.
- [23] R. Herino, G. Bomchil, K. Barla, et al., J. Electrochem. Soc. **134**, 1994 (1987). DOI: 10.1149/1.2100805.
- [24] A. Yu. Kharin, M. S. Grigoryeva, I. N. Zavestovskaya, V. Yu. Timoshenko, Laser Phys. Lett. **18**, 076001 (2021). DOI: 10.1088/1612-202X/ac0914.
- [25] D. A. Zayarny, A. A. Ionin, S. I. Kudryashov, et al., JETP Lett. **103**(12), 752 (2016). DOI: 10.1134/S0021364016120158.
- [26] I. N. Saraeva, S. I. Kudryashov, A. A. Rudenko, et al., Appl. Surf. Sci. **470**, 1018 (2019). DOI: 10.1016/j.apsusc.2018.11.199.
- [27] A. V. Skobelkina, F. V. Kashaev, A. V. Kolchin, et al., Tech. Phys. Lett. **46**(7), 687 (2020). DOI: 10.1134/S1063785020070263.

Поступила в редакцию 8 июля 2024 г.

После доработки 2 августа 2024 г.

Принята к публикации 5 августа 2024 г.