08

Получение пористой поверхности на германии путем воздействия инфракрасными наносекундными лазерными импульсами

© В.Е. Рогалин[1], В.Ю. Железнов[1], Т.В. Малинский[1], С.И. Миколуцкий[1], С.А. Филин[1], Ю.В. Хомич[1], А.А. Сергеев[2], С.В. Ивакин[2], И.А. Каплунов[3], А.И. Иванова[3], М.С. Андреева[4]

[1] Институт электрофизики и электроэнергетики РАН, Санкт-Петербург, Россия
[2] Балтийский государственный технический университет „ВОЕНМЕХ“ им. Д.Ф. Устинова, Санкт-Петербург, Россия
[3] Тверской государственный университет, Тверь, Россия
[4] Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

E-mail: v-rogalin@mail.ru

Поступила в Редакцию 30 апреля 2025 г.
В окончательной редакции 8 сентября 2025 г.
Принята к публикации 11 ноября 2025 г.

Рассмотрено создание пористых структур на поверхности монокристаллического германия с целью изменения значений коэффициентов отражения, индикатрис отражения, а также подготовки поверхности к диффузионной сварке. Для этого использовано воздействие мощными импульсами наносекундного ИК лазера в водной среде. Показано, что таким образом возможно создание на поверхности монокристаллического германия отдельных участков с пористой структурой с размером пор от долей до 10 mkm. Оптимальная плотность энергии импульса — порядка 30 J/cm^2.

Ключевые слова: германий (Ge), наносекундный лазер, водная среда, пористая поверхность, диффузионная сварка.

DOI: 10.61011/FTT.2025.12.62438.8061k-25

Введение

При воздействии интенсивного лазерного импульса в прозрачных материалах могут возникать поры вследствие селективного взаимодействия излучения с поглощающими центрами [1,2]. На поверхностях непрозрачных материалов также возможно создание пористой структуры в результате кипения расплава и его быстрого остывания [3].

Создание пористых структур на ряде изделий полупроводниковой электроники и оптики актуально с целью изменения значений коэффициентов отражения, индикатрис отражения и некоторых других характеристик. В частности, пористый кремний показал свою эффективность в фотоэлектронных преобразователях. Благодаря пористой структуре поверхности удалось уменьшить потери на отражение, что увеличило КПД солнечных батарей [4]. Так как на пористой поверхности существенно возрастает эффективная площадь поверхности, и, соответственно, ее энергетические характеристики, то пористый германий оказался перспективен для анодов литий-ионных батарей, а также для солнечной энергетики [5]. Пористая поверхность может быть интересна и при осаждении, адгезии примесей или пленок при производстве гетероструктур и других конструкционных материалов [6].

Существуют несколько методов получения пористой поверхности на Ge [7–13]. Это методы ионной имплантации, термического и химического травления, воздействия частотно-импульсного лазерного излучения. Эти методы обладают своими достоинствами и недостатками. В частности, для подготовки германиевого окна перед диффузионной сваркой требуется создать пористую структуру только на его кромке, не повреждая оптическую поверхность. Существующие химические и термические пути травления [8–11], хотя и позволяют получить пористую структуру на Ge, но она формируется на всей поверхности образца; также существует вероятность загрязнения и повреждения оптической поверхности.

В настоящей работе сообщается о полученных в результате воздействия импульсного ИК излучения наносекундного Nd:YAG лазера в водной среде локальных участков пористой структуры на полированной поверхности монокристалла Ge.

Методика эксперимента

Эксперимент проведен в лабораторных условиях при температуре 22°–25°C и нормальном атмосферном давлении.

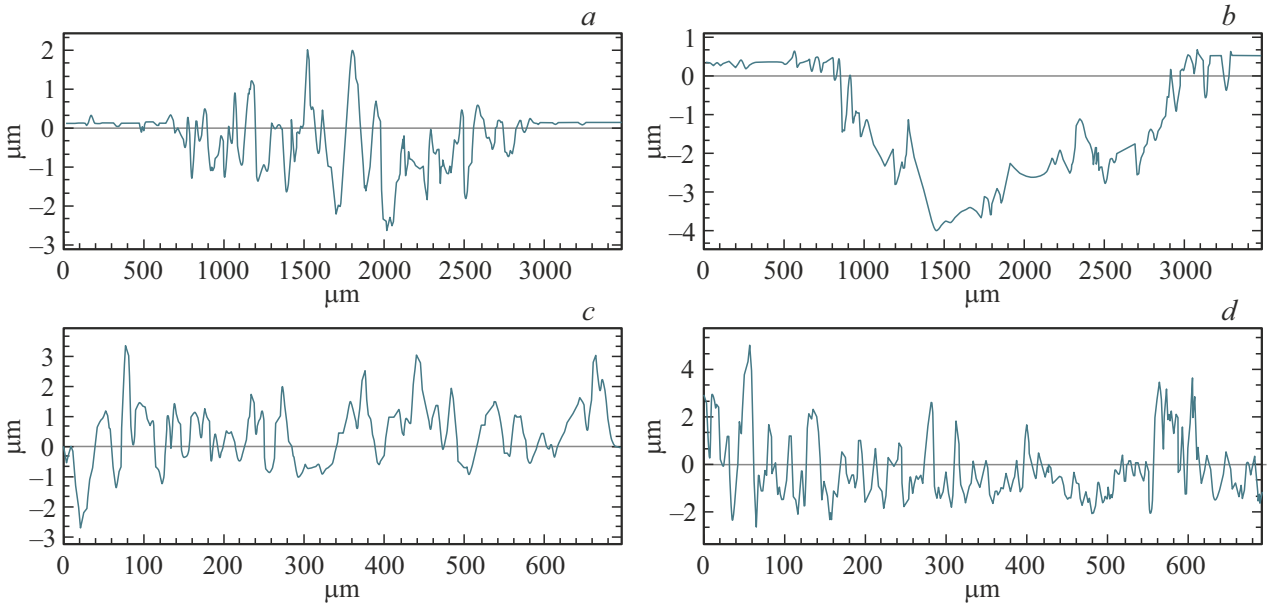

Рис. 1. 2D профилограммы поверхности монокристалла Ge, полученные, после воздействия импульса лазерного излучения с плотностью энергии $\mathrm{Wp} = 32\,\mathrm{J/cm^2}$: *a*) в воздухе и *b*) в воде — при использовании объектива с увеличением $\times 2$; *c*) в воздухе и *d*) в воде — при использовании объектива с увеличением $\times 20$.

Использовались обычно применяемые в ИК оптике промышленные образцы монокристаллического германия марки ГМО *n*-типа с удельным электрическим сопротивлением $\sim 5\,\Omega \cdot \mathrm{cm}$, легированные сурьмой (ее концентрация $\sim 3 \cdot 10^{14}\,\mathrm{cm^{-3}}$). Поверхности образцов соответствовали кристаллографическим плоскостям $\{111\}$ с точностью $< 10\,\mathrm{min}$. Поверхность образцов была оптически обработана химико-механическим методом [14].

Для воздействия лазерным излучением использован Nd:YAG лазер (длина волны $\lambda = 1.064\,\mu\mathrm{m}$, длительность импульса $\tau = 10\,\mathrm{ns}$, энергия в импульсе до 0.6 J, частота следования импульсов до 10 Hz, расходимость 16 mrad) [14]. Излучение концентрировалось на поверхности образца в пятно размером 1.5 mm с помощью кварцевой линзы, фокусное расстояние которой составляло 500 mm. Методика проведения лазерного воздействия подробно изложена в работе [15].

Плотность энергии излучения Wp на поверхности образца изменялась в диапазоне $20-32\,\mathrm{J/cm^2}$, что существенно выше, чем значение порога оптического пробоя для рассматриваемого режима для германия. Однако при проведении эксперимента в воздушной среде режим порообразования создать не удалось (рис. 1). Тогда, для увеличения эффективности воздействия излучения на поверхность образца был использован светогидравлический эффект, впервые обнаруженный в лаборатории А.М. Прохорова [16]. При оптическом пробое на поверхности материала, расположенного в жидкости, воздействие механического импульса плазменного факела на поверхность усиливается благодаря тому, что жидкость ограничивает разлет лазерной плазмы.

Для проведения экспериментов перед воздействием лазерного излучения, цилиндрические (диаметр 28 mm и толщина 30 mm) образцы Ge помещались в кювету с деионизованной водой (ОСТ 11.029.003-80). После воздействия оптическая стойкость воды заметно снижалась вследствие появления значительного числа аблированных частиц германия [17]. Так как поверхность Ge облучалась в горизонтальном положении, то непосредственно после линзы располагалось отражающее (под углом 45°) зеркало. Для защиты оптических элементов от брызг воды, образующихся при воздействии лазерного излучения, кювета с образцом накрывалась прозрачной кварцевой пластиной. Перед каждым пуском порция деионизованной воды в кювете полностью заменялась. Слой воды над поверхностью образца поддерживался на уровне $\sim 1\,\mathrm{mm}$.

До и после воздействия лазерного излучения поверхность образца контролировалась с помощью оптического профилометра NewView 7300, а также растрового электронного микроскопа (РЭМ) JEOL JSM 6610LV.

Результаты эксперимента и обсуждение

В данной работе исследовалось создание пористых структур на поверхности Ge с целью интенсификации процессов диффузионной сварки [18]. Одним из важных применений монокристаллического германия в ИК оптике [19] являются герметичные окна фотоприемных устройств, наиболее эффективно работающих при криогенных температурах. Обычно входные германиевые окна с уже нанесенным просветляющим покрытием привариваются к охлаждаемой до температуры жидкого

азота (а в некоторых случаях гелия) кварцевой колбе криостата с фотоприемником методом диффузионной сварки [20].

В работе [3] был продемонстрирован эффективный режим порообразования на поверхности непрозрачного материала в результате воздействия импульса фемтосекундного лазера. Объяснен механизм возникновения пористой структуры. Расплавленный приповерхностный слой металла закипает в течение действия импульса и быстро охлаждается после окончания импульса. По мнению авторов данной статьи аналогичный процесс происходит и на поверхности монокристаллического Ge.

В данной работе был использован более простой и технологичный лазер наносекундного режима. Подобные лазеры массово выпускаются серийно и активно применяются в различных отраслях науки и техники, так как они намного дешевле, и их эксплуатация значительно проще, чем фемтосекундных лазеров.

На рис. 1 приведены 2D профилограммы поверхности монокристалла Ge, полученные, после воздействия импульса излучения с плотностью энергии $\mathrm{Wp} = 32\,\mathrm{J/cm^2}$; a) в воздухе и b) в воде — при двухкратном увеличении; c) в воздухе и d) в воде — при двадцатикратном увеличении.

Наглядно видно, что шероховатость поверхности монокристаллического Ge при лазерном воздействии на нее в воздушной среде в облучаемой зоне резко увеличилась (разброс пиков и впадин достиг $2\,\mu$m), однако ярко выраженного кратерообразования и порообразования не наблюдается. На рис. 2. показана поверхность монокристалла Ge, полученная с помощью РЭМ, после воздействия импульса излучения Nd:YAG лазера ($\lambda = 1.064\,\mu$m, $\tau = 10\,$ns, $\mathrm{Wp} = 32\,\mathrm{J/cm^2}$ в воздушной среде. Хорошо видно, что в этом случае, хотя и есть оплавление, но поры почти не наблюдаются. В то же время, на поверхности образовались трещины.

При воздействии излучения на тот же образец в водной среде картина резко меняется. В облученной зоне появился отчетливо наблюдаемый кратер, глубиной более $4\,\mu$m. На рис. 3 приведено изображение (РЭМ) поверхности монокристалла Ge после воздействия импульса излучения тем же лазером, и при тех же условиях воздействия, но в водной среде. Наглядно видно, что облученная поверхность кристалла испещрена пористым слоем. Размер образованных пор — от долей микрометров, до $5-10\,\mu$m.

Исходя из формулы глубины теплового проникновения $l = \sqrt{\alpha\tau}$, толщина прогретого до температуры кипения слоя германия при воздействии лазерного импульса с $\tau = 10\,$ns оценивается как $\sim 590\,$nm. Однако в водной среде процесс остывания после окончания импульса излучения происходит существенно быстрей, чем в воздухе. Поэтому нагретый поверхностный слой застывает, не успев перейти из частично паровой фазы в жидкую. Толщину пористого слоя $\sim 1.5-2.5\,\mu$m, мы предварительно оцениваем по размеру образовавшихся

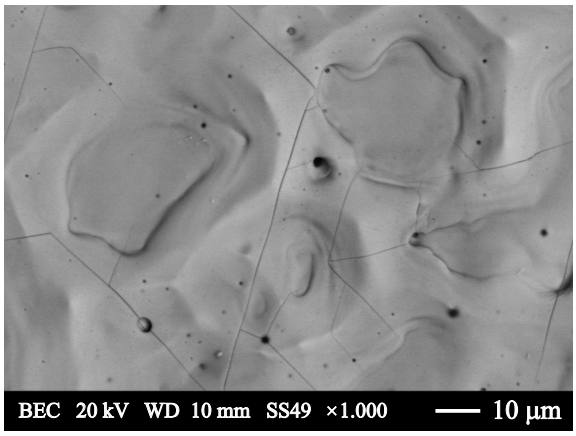

Рис. 2. Поверхность монокристалла Ge (РЭМ) после воздействия импульса излучения Nd:YAG лазера ($\lambda = 1.064\,\mu$m, $\tau = 10\,$ns, $\mathrm{Wp} = 32\,\mathrm{J/cm^2}$) в воздушной среде.

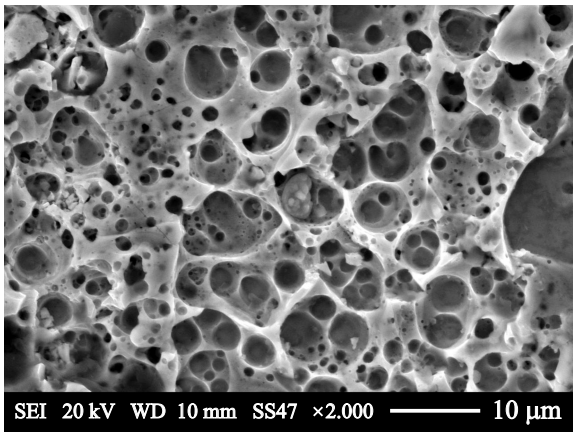

Рис. 3. Изображение РЭМ поверхности монокристалла Ge после воздействия импульса излучения Nd:YAG лазера ($\lambda = 1.064\,\mu$m, $\tau = 10\,$ns, $\mathrm{Wp} = 32\,\mathrm{J/cm^2}$) в воде.

пор (рис. 3). В последующем, мы предполагаем исследовать этот слой более точно, путем контроля толщины на сколах образцов с помощью РЭМ.

Модификация поверхности свариваемых деталей лазерными импульсами позволяет снизить температуру и длительность процесса сварки [18], что крайне важно для рассматриваемой проблемы. Ведь для Ge, как полупроводника, повышение температуры приводит к снижению оптического пропускания из-за примесей, как появляющихся при химическом взаимодействии с окружающей средой, так и из-за диффузии атомов покрытия.

Условия применения фотоприемника предполагают жесткую фокусировку исследуемого излучения на его поверхность. Это исключает использование окна с пористой оптической поверхностью из-за интенсивного рассеяния на порах. Применение лазерного воздействия позволяет получить пористую структуру на заранее определенной зоне поверхности образца монокристал-

лического Ge, а применение маски дает возможность исключить лазерное повреждение оптической области. С целью нивелирования кратерообразования при воздействии лазерного импульса на поверхность монокристаллического Ge. воздействие излучения предполагается производить в режиме „змейка“, с перекрытием лазерных пятен на 30% [21]. В этом случае возможно сохранить допустимый для диффузионной сварки перепад высот на поверхности окна из Ge.

Вывод

На фрагменте окна из германия сформирована пористая структура, не затрагивающая оптически обработанную остальную поверхность образца окна. Экспериментально определена плотность энергии лазерного импульса для получения пористой поверхности на монокристаллическом Ge, которая составляет 20–32 J/cm^2. Полученный результат позволяет рассчитывать на успешное продолжение работы по диффузионной сварке окна из монокристаллического германия с криостатом фотоприемника.

Финансирование работы

Работа выполнена за счет финансирования гранта РНФ (Соглашение № 24-19-00727), в рамках государственного задания по научной деятельности № 0817-2023-0006 с использованием ресурсов ЦКП ТвГУ.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] Д.И. Левинзон, Р.Е. Ровинский, В.Е. Рогалин, Е.П. Рыкун, И.С. Ценина, Э.Г. Шейхет, А.Л. Трайнин. Изв. АН СССР (сер. физ.), **43**, *9*, 2001 (1979).
[2] В.Е. Рогалин, Т.И. Самойлова, Н.А. Тищенко, М.П. Шаскольская. ФТТ, **22**, *12*, 3549 (1980).
[3] N.A. Inogamov, Y. Petrov, V.A. Khokhlov S.I. Anisimov, V.V. Zhakhovsky, B.J. Demaske, I.I. Oleynik, S.I. Ashitkov, A. Faenov, T.A. Pikuz, I.Y. Skobelev, M.B. Agranat, V.E. Fortov, Y. Emirov, M. Ishino, M. Tanaka, N. Hasegawa, M. Nishikino, T. Ohba, T. Kaihori, Y. Ochi, T. Imazono, Y. Fukuda, M. Kando, T. Kawachi, S. Tamotsu, Y. Kato. Eng. Failure Analysis, **47**, 328 (2015). https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2013.12.009
[4] В.А. Миличко, А.С. Шалин, И.С. Мухин, А.Э. Ковров, А.А. Красилин, А.В. Виноградов, П.А. Белов, К.Р. Симовский. УФН, **186**, 801 (2016). https://doi.org/10.3367/UFNr.2016.02.037703
[5] K. Mishra, X.C. Liu, F.S. Ke, X.D. Zhou. Composites Part B: Engineering, **163**, 158 (2019). https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.10.076
[6] М.А. Бисенова, Р.Е. Бейсенов, А.Л. Мереке, Е.Е. Бейсенова. Горение и Плазмохимия, **19**, *1*, 43 (2021). https://doi.org/10.18321/cpc409
[7] С.А. Третьяков, А.И. Иванова, И.А. Каплунов. Патент РФ 2813191 от 09.08.2023.
[8] А.Л. Степанов, А.М. Рогов, В.И. Нуждин, В.Ф. Валеев. Патент РФ 2734458 от 2020.10.16.
[9] G. Fkamand, J. Poortmans, K. Dessein. Phys. Stat. Sol. C, **9**, 3243 (2005).
[10] Е.Б. Горохов, К.Н. Астанкова, В.А. Володин, А.Ю. Кравцова, А.В. Латышев. Сибирский физический журнал, **13**, *3*, 78 (2018). https://doi.org/10.1002/pssc.200461130
[11] Н.Д. Платонов, Н.М. Сулейманов, В.В. Базаров. Тинчуринские чтения — 2021 „Энергетика и цифровая трансформация“: Матер. Межд. Молод. Науч. Конф. В 3 т. Т. 1. — Казань: ООО ПК „Астор и Я“, 215 (2021).
[12] Yu.V. Khomich, T.V. Malinskiy, S.I. Mikolutskiy, V.E. Rogalin, E.V. Shakhmatov, V.A. Yamshchikov, V.Yu. Zheleznov. Acta Astronautica, **225**, 307 (2024). https://doi.org/10.1016/j.actaastro.2024.09.014
[13] В.Ф. Пахомов, Н.Г. Потоскаева, В.Е. Рогалин, М.Ю. Турский. Авторское свидетельство СССР № 1127475 от 01.08.1984.
[14] А.П. Погода, А.А. Сергеев, И.С. Хахалина, Е.Э. Попов, Н.Л. Истомина, А.С. Борейшо, В.М. Петров. Квант. электрон., **50**, *7*, 658 (2020). https://doi.org/10.1070/QEL17297
[15] В.Ю. Железнов, Т.В. Малинский, С.И. Миколуцкий, В.Е. Рогалин, Ю.В. Хомич, В.А. Ямщиков, А.А. Сергеев, С.В. Ивакин, И.А. Каплунов, А.И. Иванова. Неорганические материалы, **60**, *5*, 555 (2024). https://doi.org/10.31857/S0002337X24050045
[16] Г.А. Аскарьян, А.М. Прохоров, Г.Ф. Чантурия, Г.П. Шипуло. ЖЭТФ, **44**, 2180 (1963).
[17] Е.В. Бармина, Э. Стратакис, К. Фотакис, Г.А. Шафеев. Квант. электрон., **40**, *11*, 1012 (2010). https://doi.org/10.1070/QE2010v040n11ABEH014444
[18] Ю.В. Хомич, В.А. Ямщиков. ФХОМ, **2**, 22 (2024). https://doi.org/10.30791/0015-3214-2024-2-22-35
[19] Gr. Kropotov, V. Rogalin, I. Kaplunov. Crystals, **14**, *9*, 796 (2024). https://doi.org/10.3390/cryst14090796
[20] А.Э. Видрицкий, В.Л. Ланин. Вестник Полоцкого государственного университета. Серия С. Фундаментальные науки, **1**, 47 (2024). https://doi.org/10.52928/2070-1624-2024-42-1-47-52
[21] В.Ю. Железнов, Т.В. Малинский, С.И. Миколуцкий, В.Е. Рогалин, С.А. Филин, Ю.В. Хомич, В.А. Ямщиков, И.А. Каплунов, А.И. Иванова. Патент РФ 2756777, от 05.10.2021.

Редактор Т.Н. Василевская