

文章编号: 0258-7025(2006)12-1688-04

超短激光脉冲对硅表面微构造的研究

李 平¹, 王 煜¹, 冯国进¹, 郑春弟¹, 赵 利², 朱京涛^{2,3}

¹ 中国计量科学研究院光学材料与光谱实验室, 北京 100013

² 复旦大学物理系表面物理国家重点实验室, 上海 200433; ³ 同济大学物理系精密光学工程技术研究所, 上海 200092

摘要 在特定的气体氛围下,用一定能量密度的超短脉冲激光连续照射单晶硅片表面,制备出表面具有准规则排列的微米量级锥形尖峰结构的“黑硅”新材料。不同背景气体下的实验表明,激光脉宽和背景气体对表面微构造的形成起着决定性的作用。具体分析了 SF₆ 气体氛围中,皮秒和飞秒激光脉冲作用下硅表面微结构的演化过程。虽然两者均可造成硅表面的准规则排列微米量级尖峰结构,但不同脉冲宽度的激光与硅表面相互作用的物理机制并不相同。在皮秒激光脉冲作用下,尖峰结构形成之前硅片表面先熔化;而飞秒激光脉冲作用下尖峰的演化过程中始终没有出现液相。对材料的光辐射吸收的初步研究表明,该材料对 1.5~16 μm 的红外光辐射吸收率不低于 80%。

关键词 激光技术;表面微构造;硅;超短激光脉冲;光辐射吸收

中图分类号 TN 249;O 613.72 **文献标识码** A

Study of Silicon Micro-Structuring Using Ultra-Short Laser Pulses

LI Ping¹, WANG Yu¹, FENG Guo-jin¹, ZHENG Chun-di¹, ZHAO Li², ZHU Jing-tao^{2,3}

¹Material and Spectrophotometry Laboratory, National Institute of Metrology, Beijing 100013, China

²Surface Physics Laboratory (National Key Laboratory), Physics Department, Fudan University, Shanghai 200433, China

³Institute of Precision Optical Engineering, Physics Department, Tongji University, Shanghai 200092, China

Abstract The new material “black silicon” formed by arrays of sharp conical spikes on the silicon surface is fabricated under the cumulative ultra-short laser pulses irradiation in different ambient atmospheres. The physical mechanisms of conical spikes evolutions impacting silicon surface under picosecond (ps) and femtosecond (fs) laser irradiations are different. The formation of spikes arrays depends on the pulse duration and ambient atmosphere. Especially, in SF₆ ambient atmosphere, silicon surface micro-structuring evolutions under ps and fs laser irradiations are analyzed in detail. Under the ps laser irradiation, silicon surface is melted before the spike arrays formed; while under the fs laser irradiation, the formation of spike array does not go through the liquid phase. The preliminary experiment shows that the infrared radiation absorptance is more than 80% at the wavelength range of 1.5~16 μm.

Key words laser technique; surface micro-structuring; silicon; ultra-short laser pulse; light absorption

1 引言

利用激光对固体材料进行改性研究是一个十分活跃并被广泛研究的领域^[1~4]。在特定气体氛围下,用一定能量密度的超短脉冲激光照射硅表面,对硅表面进行微构造,可形成准规则排列的微米量级的尖峰结构^[5,6]。这种具有表面微结构的硅材料与普通晶体硅材料相比,性质有十分显著的变化:光辐射吸收显著提高,特别是在红外波段仍有很强的吸

收;同时该材料还具有良好的场致发射等特性^[7,8]。本文报道了不同气体氛围下微结构的形成及其特征,不同脉宽的激光作用下尖峰的演化过程,以及这种新材料在红外波段的光辐射吸收性质。

2 实验

实验采用双面抛光单晶硅片(100)。首先清洗硅片表面,然后把硅片固定在样品台上并放入真空

收稿日期:2006-06-05;收到修改稿日期:2006-06-29

基金项目:国家自然科学基金(10321003)资助项目。

作者简介:李 平(1956—),男,四川人,中国计量科学研究院光学所研究员,主要从事材料光谱特性测量的研究。

E-mail:liping@nim.ac.cn

腔中。把真空腔抽至真空度为 1×10^{-2} Pa, 然后充入需要的背景气体。激光束经透镜聚焦后垂直入射到硅片表面, 照射的激光脉冲数由快门控制。

在光与物质相互作用过程中, 电子的弛豫时间大约为 $1 \text{ ps}^{[9]}$, 分别采用皮秒(Nd: YAG: 35 ps, 10 Hz, 532/1064 nm, Continuum 公司)和飞秒(Ti: Sapphire: 120 fs, 10 Hz, 800 nm, Spitfire, Spectra-physics 公司)两种激光脉冲, 研究激光脉宽对表面微结构形成的影响。用可进行漫反射测量的傅里叶变换红外光谱仪(Equinox55, Bruker 公司)测量其红外光辐射吸收。

3 不同气体氛围下的实验结果

图 1 是不同气体氛围时飞秒激光脉冲作用下硅表面的微构造。实验结果表明, 气体氛围对表面微构造的形成起着决定性作用。只有在 SF_6 气体中生成了准规则排列的微米量级锥形尖峰结构, 在其他气体氛围中生成不规则排列钝的柱状或者扁球状突起。初步分析认为, SF_6 气体中准规则排列的微米量级尖峰结构的形成是激光辅助化学刻蚀的结果。超短激光脉冲与硅表面作用时, 瞬间在表面沉积大量能量, 从而产生等离子体, 使周围的气体分子分解。特别是 SF_6 分解出游离态的 F^- 在激光辐照下与硅表面反应, 生成易挥发的 SiF_2 , SiF_4 等物质

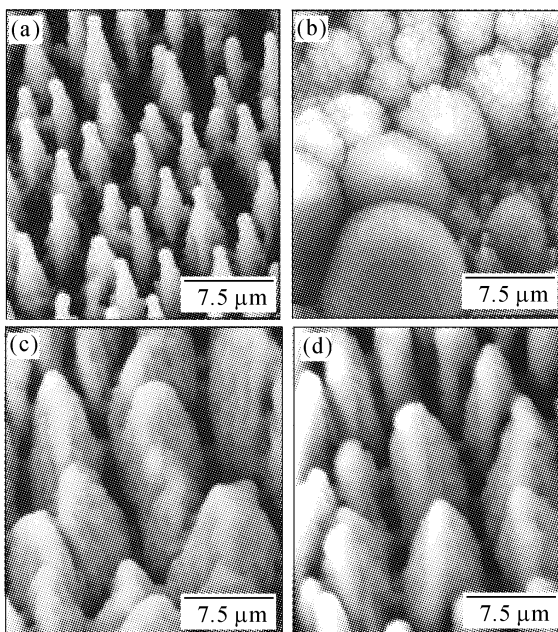


图 1 飞秒激光脉冲作用下不同背景氛围中硅表面形成的微构造

(a) SF_6 气体; (b) 真空; (c) 氮气; (d) 空气

Fig. 1 Silicon microstructures formed in background atmosphere of SF_6 (a), vacuum (b), N_2 (c), and air (d)

使硅片表面被不断刻蚀。电子显微镜下尖峰结构全部形成在初始表面以下, 可证明其形成过程是刻蚀而非沉积过程。但准规则排列的微米量级尖峰结构的具体形成机制目前尚不完全清楚, 正在进一步研究中。

4 不同脉冲作用下尖峰的演化过程

图 2 是在 SF_6 气体氛围中皮秒脉冲激光(波长 1064 nm)照射下尖峰的演化实验。用扫描电子显微镜分析, 本来光洁的硅表面在经 50 个脉冲照射后开始出现一维的波纹状结构(图 2(a)); 当脉冲数增加到 200 时, 激光光束中心照射的硅表面熔化, 呈液态, 且周围有较密集的突起(图 2(b)); 进一步的实验表明, 在 100 个脉冲后表面已开始熔化, 然后熔化区域逐渐出现突起; 当照射 800 个脉冲后, 在液态区域可看到彼此牵连的峰状结构(图 2(c)); 经过 2400 个脉冲的照射, 尖峰纵横比变大(图 2(d)); 将脉冲数增加至 6000, 实验结果和图 2(d) 没有明显区别, 但光束中心照射的部分明显下陷, 尖峰顶端高度低于初始表面, 但尖峰没有被损坏, 只是尖峰纵横比进一步提高, 尖峰间距增大。

图 2(d) 中所示的尖峰呈锥体状并按准规则排

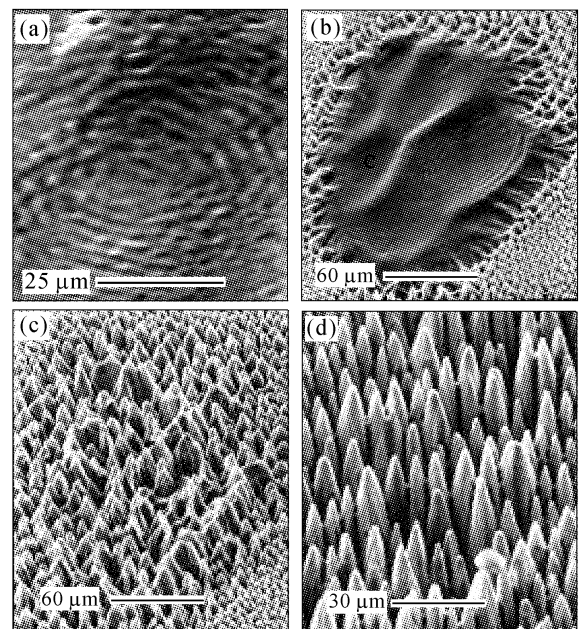


图 2 在 SF_6 气体氛围中, 用 35 ps 激光 50(a), 200(b), 800(c) 和 2400(d) 脉冲作用下硅表面尖峰演化过程的扫描电镜照片

Fig. 2 SEM images showing the evolution of conical spikes on Si surface upon 50 (a), 200 (b), 800 (c), and 2400 (d) shots irradiation with 35-ps duration laser pulses in SF_6 atmosphere

列,尖峰指向激光入射的方向,高度约 $15\sim 20\ \mu\text{m}$,尖峰间距约 $8\sim 10\ \mu\text{m}$ 。尖峰的顶端直径约为 $2\ \mu\text{m}$,且每个尖峰顶端覆盖有一层较光亮的物质。重复了两种波长 ($532/1064\ \text{nm}$) 的皮秒脉冲实验,形成的尖峰形貌没有发现区别。

图 3 是在 SF_6 气体氛围中飞秒脉冲激光照射下尖峰的演化实验。光洁的硅表面经过 2 个脉冲的照射后即开始出现一维的波纹状结构(图 3(a));10 个脉冲照射过后变成二维的凹凸结构(图 3(b));经过 50 个脉冲的照射后硅表面产生了相互牵连的突起(图 3(c)),继续照射,突起渐渐分开并长成了各自独立的尖峰,每个尖峰顶端都有非常明显的小球。图 3(d)是照射 600 个脉冲的结果;继续照射,尖峰高度增加,纵横比和间距加大;将脉冲数增加到 6000,激光照射区域中心成为一个孔,但孔壁上仍然存在尖峰且尖峰变得极尖锐。与皮秒激光的实验结果类似,硅表面在经激光辐照后产生了准规则排列的微米量级锥形尖峰结构,如图 3(d)所示。尖峰高度约为 $10\ \mu\text{m}$,间距约为 $5\ \mu\text{m}$ 。值得注意的是每个尖峰的顶端都有一个直径约 $1\ \mu\text{m}$ 的小球。

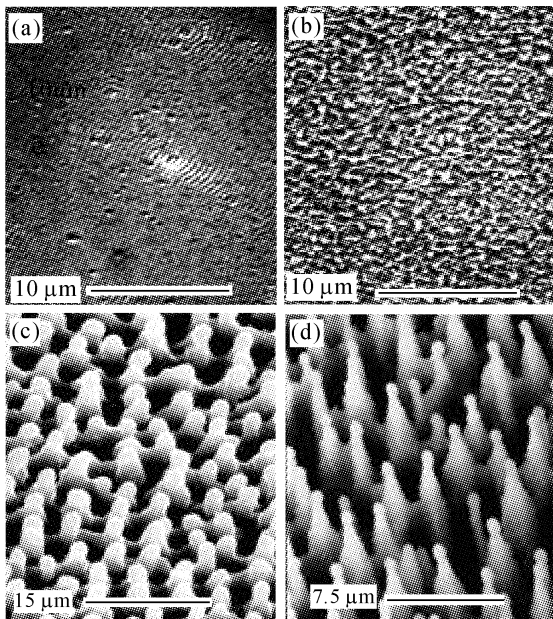


图 3 在 SF_6 气体氛围中,用 120 fs 激光 2(a),10(b),50(c)和 600(d)脉冲作用下硅表面尖峰演化过程的扫描电镜照片

Fig. 3 SEM images showing the evolution of conical spikes on Si surface upon 2 (a), 10 (b), 50 (c), and 600 (d) shots irradiation with 120-fs duration laser pulses in SF_6 atmosphere

从照射 1~2 个飞秒脉冲表面开始出现波纹,直到 6000 个脉冲刻蚀成深孔,硅片表面始终没有观察

到液态出现。这是两种脉冲宽度的激光在相同实验条件下所得实验结果的显著差别。

以上对比实验表明,激光脉宽对微观结构的形成有着重要的影响。利用光与物质相互作用的理论,对上述实验结果的差别进行定性分析。

激光与固体之间的相互作用的机制虽然十分复杂,但其基本过程是由激光激发固体内的电子开始。激光把能量交给固体,随后发生的都是固体内部的热学过程。固体中的电子吸收光子后被激发到高能态,这个过程在 $10^{-13}\ \text{s}$ 的时间范围内发生 (τ_{e-e})^[9]。此时,电子温度远远大于晶格的温度,系统处于非平衡态。处于激发态的温度极高的电子释放的能量主要通过电声子相互作用的方式传递给晶格,由此系统达到平衡。这个过程在 $10^{-12}\ \text{s}$ 的时间范围内发生 (τ_{e-p})^[8]。固体表面吸收的能量再通过热传导的方式向固体内部传递。这个过程在 $10^{-11}\ \text{s}$ 的时间范围内发生。

对于皮秒脉冲激光,脉冲宽度 $\tau_{ps} = 35\ \text{ps} \gg \tau_{e-p}$,通过电声子相互作用,系统有充分的时间建立热平衡,并把能量不断从固体表面传导到固体内部。因此,当固体吸收到足够能量,温度达到熔点时,表面开始熔化。随着温度继续升高,表面层物质由于气化作用逐渐被刻蚀,所以刻蚀作用很弱。但对于飞秒脉冲激光,脉冲宽度 $\tau_{fs} = 120\ \text{fs} \ll \tau_{e-p}$,激发态的电子与晶格之间来不及建立起热平衡,表面瞬间吸收的激光能量更无法传导到固体内部,因此表面不会熔化。瞬间积聚在表面的大量能量使固体表面产生等离子体,并与周围环境物质相互作用,一方面带走大量的能量,同时带走大量的表面层物质,从而在表面产生强烈的刻蚀作用,即非热刻蚀作用。而被刻蚀掉的大量表面层物质有一部分在表面重新沉积,从而形成图 2(d)中尖峰顶端的小球。

由于激光与固体相互作用的机制目前还不十分清楚,等离子体的作用过程又十分复杂^[10~12],尖峰的具体形成过程还有待进一步研究,此处只是定性分析皮秒和飞秒两种脉宽作用下尖峰的不同演化过程。

5 微构造硅材料的红外光辐射吸收测量结果

制备出的微构造硅表面呈深黑色,表明这种材料对可见光的吸收很强。用扫描刻蚀的方法制备出面积为 $10\ \text{mm} \times 10\ \text{mm}$ 的样品,然后利用傅里叶变

换红外(FT-IR)光谱仪测量其在红外波段(1.5~16 μm)的光辐射吸收,并同普通晶体硅样品在同样实验条件下对比测量,测量结果如图 4。

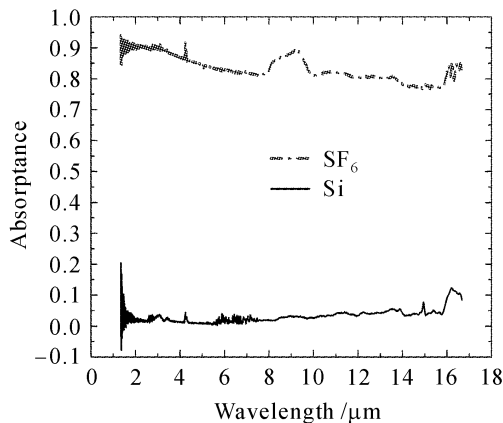


图 4 晶体硅与微构造硅材料的光辐射吸收曲线比较
Fig. 4 Light absorption of microstructured silicon and crystalline Si measured by FT-IR spectrometer

测量结果表明,表面微结构硅材料的光辐射吸收特性在红外波段得到了明显的增强,在1.5~16 μm 的波长范围内光吸收率不低于80%。

晶体硅的禁带宽度为1.07 eV,对应的波长约为1.1 μm ,它的能带结构限制了硅光电器件在红外波段的应用。表面经过激光微构造的硅材料,由于其光辐射吸收特性在红外波段得到了明显增强的特性,这一特性在光电领域或许具有重要的潜在应用价值。

6 结 论

报道了不同气体氛围中超短激光脉冲微构造硅表面,激光脉宽和背景气体对表面微构造的形成起着决定性的作用。只有 SF_6 气体中形成了准规则排列的微米量级尖峰结构,分析了皮秒和飞秒两种脉冲宽度的激光与硅表面相互作用时不同的物理机制。初步的测量结果显示,这种微构造硅材料对于红外波段光辐射吸收有着显著的增强。有关微构造硅材料在1.5~16 μm 红外波段光辐射吸收有显著增强的研究罕见报道。深入的研究或许可以揭示其在光电领域具有重要的潜在应用价值。

参 考 文 献

- Ling Hao, Shi Wei, Sun Jian *et al.*. Preparation of aluminum nitride films using pulsed laser deposition [J]. *Chinese J. Lasers*, 2001, **A28**(3):272~274
凌浩,施维,孙剑等. 用脉冲激光沉积方法制备氮化铝薄膜[J]. 中国激光, 2001, **A28**(3):272~274
- Xu Ning, Li Fuming, Boo Bong-Hyung *et al.*. Pulsed laser ablation deposition of crystalline ZnSe thin films [J]. *Chinese J. Lasers*, 2001, **A28**(7):661~663
许宁,李富铭,Boo Bong-Hyung等. 脉冲激光烧蚀沉积 ZnSe 薄膜的研究[J]. 中国激光, 2001, **A28**(7):661~663
- Chen Hongxin, Jia Tianqing, Huang Min *et al.*. Visible-infrared femtosecond laser-induced optical breakdown of 6H SiC pulses [J]. *Acta Optica Sinica*, 2006, **26**(3):467~470
陈洪新,贾天卿,黄敏等. 飞秒激光的波长对 SiC 材料烧蚀的影响[J]. 光学学报, 2006, **26**(3):467~470
- Li Xiaoxi, Jia Tianqing, Feng Donghai *et al.*. The ablation mechanism and ultra-fast dynamics property of lithium fluoride with the ultra-short pulse laser [J]. *Acta Optica Sinica*, 2005, **25**(11):1526~1530
李晓溪,贾天卿,冯东海等. 超短脉冲照射下氟化锂的烧蚀机理及其超快动力学研究[J]. 光学学报, 2005, **25**(11):1526~1530
- Zhao Ming, Yin Gang, Zhu Jingtao *et al.*. Picosecond pulse laser microstructuring of silicon [J]. *Chin. Phys. Lett.*, 2003, **20**(10):1789~1892
- Tsinghua Her, Richard J. Finlay, Claudia Wu *et al.*. Microstructuring of silicon with femtosecond laser pulses [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1998, **73**:1673~1675
- C. Wu, C. H. Croch, L. Zhao *et al.*. Visible luminescence from silicon surfaces microstructured in air [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2002, **81**(11):1999~2002
- Zhao Ming, Su Weifeng, Zhao Li. Microstructured silicon—a new type of opto-electronic material [J]. *Physics*, 2003, **32**(7):455~457
赵明,苏卫锋,赵利. 表面微构造的硅材料——一种新型的光电功能材料[J]. 物理, 2003, **32**(7):455~457
- J. R. Goldman, J. A. Prybyla. Ultrafast dynamics of laser-excited electron distributions in silicon [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1994, **72**(9):1364~1367
- Ni Xiaochang, Wang Qingyue. Finite difference method thermal analysis of femtosecond-picosecond pulse laser ablation on metal surface [J]. *Chinese J. Lasers*, 2004, **31**(3):277~280
倪晓昌,王清月. 飞秒、皮秒激光烧蚀金属表面的有限差分热分析[J]. 中国激光, 2004, **31**(3):277~280
- Liu Zhi, Li Ruxin, Yu Wei *et al.*. Heating of planar metal targets by ultrashort laser pulses [J]. *Acta Optica Sinica*, 2000, **20**(10):1297~1304
刘智,李儒新,余玮等. 飞秒超短脉冲激光加热金属平面靶[J]. 光学学报, 2000, **20**(10):1297~1304
- Xiaofeng Wang, Tianqing Jia, Xiaoxi Li *et al.*. Ablation and ultrafast dynamics of zinc selenide under femtosecond laser irradiation [J]. *Chin. Opt. Lett.*, 2005, **3**(10):615~617