

# 飞秒激光功率与脉冲数的比例关系对制备硅表面微结构的影响

彭 滢 温 雅 张冬生 陈宏彦 罗士达 陈 麟 徐公杰 朱亦鸣\*

(上海理工大学光电信息研究院, 教育部光学仪器与系统工程中心, 上海 200093)

**摘要** 通过使用两种不同波长的飞秒激光脉冲分别与硅材料相互作用, 证明了在相同的激光通量下, 激光功率和脉冲数之间的比例将对硅表面微结构的形成起决定性作用。在飞秒激光与硅表面相互作用的过程中, 脉冲数表征激光与样品之间的作用时间长短, 决定了能量传递到材料内部的深浅程度; 而激光功率则表征硅表面材料的消融与挥发程度。因此, 恰当地选择激光功率和脉冲数能有效形成表面具有较高尖峰的微结构硅, 从而获得在宽光谱范围内均具有高吸收效率的微纳硅基光伏材料。这一结果对表面微结构材料的有效制备、表面形态控制, 及其相应的光电属性等都有着重要的意义。

**关键词** 激光技术; 硅; 微结构; 飞秒激光脉冲; 吸收

**中图分类号** O436 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/CJL201138.1203005

## Effect of the Relation between Femtosecond Laser Power and Pulse Number for Fabricating Surface-Microstructured Silicon

Peng Yan Wen Ya Zhang Dongsheng Chen Hongyan Luo Shida Chen Lin  
Xu Gongjie Zhu Yiming

(Engineering Research Center of Optical Instrument and System, Ministry of Education, Institute of Optical-Electrical Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China)

**Abstract** By using femtosecond laser pulses with two different wavelengths separately interacted with the silicon sample, it's experimentally demonstrated that under the same laser fluence, the fabricated surface microstructure of silicon is determined by the relation between laser power and pulse number. During the fabrication process, pulse number represents the interaction time between laser pulses and sample, which determines the depth of energy transferred into the inner part of material; while the laser power represents the ability of laser to ablate and volatilize the material. The optimal selection of the laser power and pulse number can produce the microstructured silicon with a high spike height, which can realize the effective absorption of micro/nano silicon-based PV material in a wide wave band. These results are important for the efficient fabrication, surface morphology control, and the corresponding photoelectrical properties of surface-microstructured materials.

**Key words** laser technique; silicon; microstructure; femtosecond laser pulse; absorption

**OCIS codes** 140.3390; 160.4760; 160.6030; 300.1030; 320.7090

## 1 引 言

近年来, 利用飞秒激光在一定气压的气体环境里照射硅材料的表面, 可以生成一种新型的“黑硅”

材料<sup>[1~6]</sup>。该材料表面特殊的微米量级结构使得其具有超宽波段范围(200~2500 nm)的强吸收特性, 且其吸收效率和光电能量转换效率远高于未经过该

**收稿日期**: 2011-08-22; **收到修改稿日期**: 2011-09-16

**基金项目**: 国家自然科学基金(61007059, 11104186)、上海市教育委员会科研创新项目(11YZ117)和国家教育部博士点新教师基金(20093120120007)资助课题。

**作者简介**: 彭 滢(1982—), 女, 博士, 讲师, 主要从事飞秒脉冲激光制备硅基光伏材料方面的研究。

E-mail: py@usst.edu.cn

\* 通信联系人。E-mail: ymzhu@usst.edu.cn

方法刻蚀加工的传统单晶硅材料。此种微结构硅材料的特殊光学、电学特性使其在光伏太阳能电池材料制备<sup>[7]</sup>和传感器材料<sup>[8,9]</sup>发展等领域都具有着重要的潜在应用价值。

研究表明,各种实验参数都会对硅表面微结构产生影响,包括激光通量<sup>[10,11]</sup>、脉冲宽度<sup>[12]</sup>、偏振方向<sup>[13]</sup>、脉冲数<sup>[14]</sup>、气体种类<sup>[15]</sup>和气压<sup>[16]</sup>等。在这些研究中,激光功率和脉冲数将对硅表面的形貌产生至关重要的影响。目前,已经分别研究了不同功率和不同脉冲数<sup>[10,17]</sup>对硅表面微结构形成的影响,但两者谁占主导性作用目前还没有分析和报道。本文针对这一状况,在实验上详细研究和比较了相同激光通量下采用不同功率和脉冲数的组合所制备的硅表面微结构的不同,并对其产生的物理原因进行了深入分析。

## 2 实验装置

实验装置如图 1 所示。实验中使用的光源为飞秒钛宝石再生放大系统,其输出脉冲的中心波长为 800 nm、脉冲宽度为 45 fs,重复频率 1 kHz,平均功率为 2 W。激光脉冲经过焦距为 1 m 的聚焦透镜会聚到真空腔中,真空腔的入射窗口为厚度 0.4 mm 的石英窗片,腔内充入气压可调谐的 SF<sub>6</sub> 气体,无气体时的背景真空压强小于 10<sup>-2</sup> Pa。对于波长为 400 nm 的飞秒激光脉冲的获得,则是在透镜后增加了一块 0.2 mm 厚的 BBO 倍频晶体以及两块高反 400 nm、增透 800 nm 的反射镜,从而有效滤除 800 nm 并获得 400 nm 的飞秒激光光源。

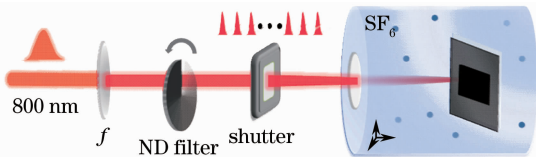


图 1 制备表面微结构硅的实验装置图

Fig. 1 Experimental setup for the fabrication of surface-microstructured silicon

晶向 100 的硅片(磷掺杂, n 型,电阻率为 0.01~0.02 Ω·cm)洗净后固定在腔内,硅片表面垂直于激光光束的传播方向放置。实验中为了避免激光能量过高造成对窗片和硅片的损坏,将样品放置在光束的焦点之前,硅片表面的激光光斑大小则通过一光学成像 CCD(DataRay InC., WinCamD)来监视确定,实验中样品表面处光斑的半径大小约为 150 μm。整个真空腔固定在一个三维可调谐平台上,用于样

品的精确定位和大面积硅表面微结构加工。此外,在腔前方还放置了脉冲计数器和可调衰减片,用于实现激光脉冲数和功率的调节。刻蚀之后的样品通过扫描电子显微镜(SEM)观察记录其表面精细结构。

## 3 实验结果及讨论

激光通量  $\Phi$  的表达式可以写为  $\Phi = Pt/S = Pm/(fS)$ , 其中,  $P$  为激光平均功率,  $t$  为激光脉冲的作用时间,  $S$  为照射在硅表面的激光光斑面积,  $m$  为入射到硅表面的脉冲数目,  $f$  为激光的重复频率, 即激光通量的数值正比于功率和脉冲数两者的乘积。

在背景气体 SF<sub>6</sub> 的气压为 66661 Pa 时,相同激光通量下不同组合的激光功率和脉冲数作用于硅表面的实验结果如图 2、3 所示。首先,在 800 nm 的飞秒激光脉冲作用下[图 2(a)、(b)、(c),图 3(a)],虽然激光通量相同(均为 2.8 kJ/m<sup>2</sup>),但功率增加的同时脉冲数成比例降低,所得到的微结构峰高也在不断发生着变化[图 3(a)],且表面形状也有相应的变化[图 2(a)、(b)、(c)]。例如,激光功率为 400 mW、脉冲数为 500 时,如图 2(a)所示,尖峰结构的平均高度约为 8 μm,峰峰之间的平均间隔约为 4 μm。此后,随着激光功率的逐渐增加,尖峰结构的平均高度也逐渐增高[图 3(a)],而当功率增加到 800 mW、脉冲数为 250 时,激光光斑的中心会开始出现熔化状态的平面区域,并且该平面区域会逐渐扩大,在功率为 1200 mW、脉冲数为 167 时达到最大面积[图 2(b)]。此时,熔化区域周边的尖峰结构的平均高度约为 21 μm,峰峰之间的平均间隔约为 12 μm[由于中心最强区域呈现熔化状态,所以不能测量尖峰的平均峰高,因此在图 3(a)中熔化状态时的一些峰高数据并未标示出]。随后,当功率进一步增加脉冲数同步减少的时候,该熔化状态的平面区域却逐渐减少直至消失。此后的尖峰平均高度也开始下降,如图 2(c)中所示,功率为 2000 mW、脉冲数为 100 时,尖峰的平均峰高约为 12 μm,峰峰间隔在 6 μm 左右。

由文献[18]可知,当激光脉冲入射到硅表面并且每个脉冲的能量都被样品有效吸收时,硅内部的能量密度分布呈现为一个三维立体的高斯形,即在硅表面的能量分布面积最大,其中中间区域吸收的能量较多,四周较少(即光斑形状本身的能量分布),

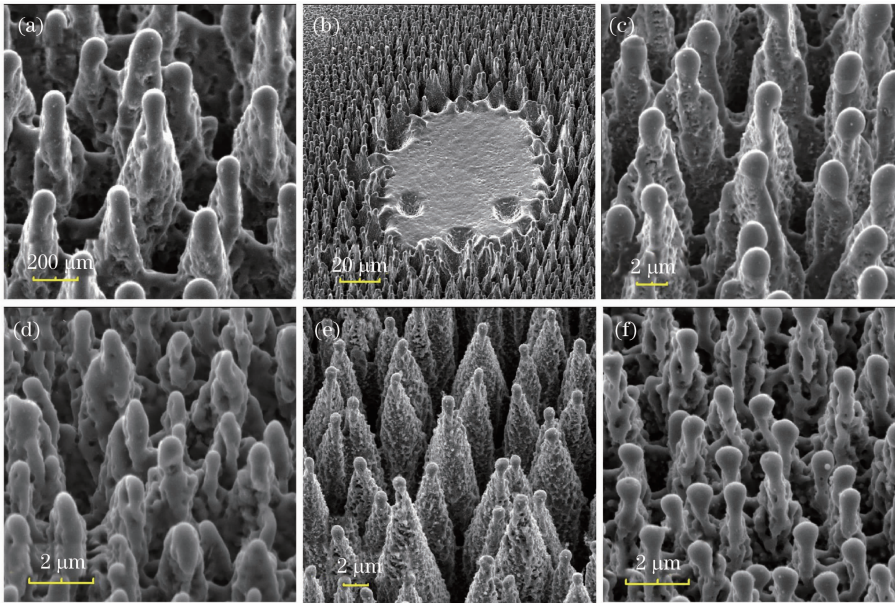


图2 波长(a)~(c) 800 nm,(d)~(f) 400 nm 的激光光源刻蚀硅表面,在相同激光通量下(a)功率 400 mW,脉冲数 500; (b)功率 1200 mW,脉冲数 167;(c)功率 2000 mW,脉冲数 100;(d)功率 50 mW,脉冲数 4000;(e)功率 100 mW,脉冲数 2000;(f)功率 300 mW,脉冲数 667,SEM 所观察到的硅表面微结构图。观察角度均为倾斜  $45^\circ$

Fig.2 SEM photos of the surface-microstructured silicon produced by (a) 400 mW, 500 pulses; (b) 1200 mW, 167 pulses; (c) 2000 mW, 100 pulses; (d) 50 mW, 4000 pulses; (e) 100 mW, 2000 pulses; (f) 300 mW, 667 pulses under the irradiation of (a)~(c) 800 nm, (d)~(f) 400 nm laser pulses. All pictures are viewed at an angle of  $45^\circ$  from the surface normal

越向材料中心层延伸,激光能量密度也越弱。这一能量密度的分布使得硅材料的表面层被刻蚀消融的同时,底层材料也在被熔化,两者同时作用从而最终形成微结构的表面形貌。具体而言,在这一激光与硅表面相互作用的过程中,脉冲数表征了激光与硅之间的作用时间长短,即能量传递到材料内部的深浅程度;而激光功率则表征了硅表面材料的刻蚀消融程度。因此,在脉冲数足以将所有能量都有效传递到材料内部时,硅表面所形成的微结构峰高随着激光功率的增加而增加;但当脉冲数减少到有部分能量来不及进入材料内部的时候,多余的能量便会积聚在材料的表层,无法有效地促使微结构的形成。当部分进入的能量仍然可以熔化部分硅材料,并且熔化层非常接近于表面层时,便出现了如图 2(b)所示的平面区域。而当脉冲数再进一步减少时,微结构的形成过程就会受到激光与硅之间相互作用时间的限制,从而引起峰值高度的下降。

为了进一步证实上述结论,使用了另一种波长(400 nm)的激光光源来进行相同的实验,激光通量保持不变,实验结果如图 2(d)~(f)和图 3(b)所示。与图 2(a)~(c)相比,400 nm 的入射光源同样可以在硅表面形成规则排列的尖峰结构,尖峰结构的平均高度

也遵循随着入射激光功率增加脉冲数同步减少时,峰值平均高度先增加再降低的规律[图 3(b)],例如:在功率 50 mW,脉冲数 4000 时[图 2(d)],尖峰结构的平均高度为  $4 \mu\text{m}$ ,峰峰之间的平均间隔约为  $2 \mu\text{m}$ ;随后,峰高逐渐增加,在功率为 100 mW,脉冲数为 2000 时达到最大[图 2(e)],此时尖峰结构的平均高度为  $18 \mu\text{m}$ ,峰峰之间的平均间隔约为  $9 \mu\text{m}$ ;接着峰高则逐渐降低,其中在功率 300 mW,脉冲数 667 时[图 2(f)],尖峰结构的平均高度又再次降到  $4 \mu\text{m}$ ,峰峰之间的平均间隔约为  $2 \mu\text{m}$ 。两种光源形成微结构过程中的不同点则是在 400 nm 的入射光源作用下,并没有出现 800 nm 入射光源的情况下中间熔化的平面区域。这是由于该波段的平均激光功率较低,提供的能量强度还不能熔化大面积的硅材料并使其以液态的形式沉积下来。此外,对比图 3(a)和(b),可知在两种不同的激光波长下,微结构的平均峰高达到峰值时所对应的激光功率不同。这是由于激光能量在样品表面初始沉积时所形成的波纹周期结构以及进入样品的深度均与波长成正比<sup>[18]</sup>,且硅样品对两种波长激光的吸收效率也有所差异。因而两种激光的波长差异导致 800 nm 激光下样品内部的能量密度要低于 400 nm 激光,而相

同微结构形成所需要的能量密度是一致的。因此, 800 nm 激光下的样品需要较高的能量才能开始形成微结构; 与此同时, 由于能量分布空间大, 所能容纳的能量也较 400 nm 激光增多, 形成的微结构峰

值也将远高于 400 nm 激光的情况。因此, 对比图 2 和图 3 系列的整个过程, 清楚地证明了在相同激光通量下, 硅表面微结构的形成由激光功率与脉冲数之间的比例决定。

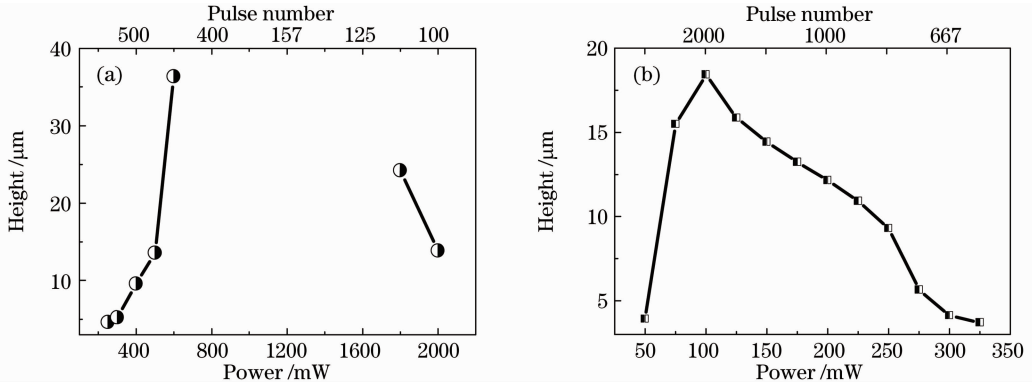


图 3 波长(a) 800 nm; (b) 400 nm 的激光光源刻蚀硅表面, 在相同激光通量下所形成的微结构的平均峰高曲线图  
Fig. 3 Average spike height curves of the surface-microstructured silicon etched by the (a) 800 nm; (b) 400 nm femtosecond laser pulses

在上述实验结果的基础上, 为了进一步研究在不同加工条件下制备出的微纳结构硅吸收效率的变化, 便对每种参数制备的微结构硅材料吸收效率进行了测试。测试的仪器为紫外/可见/红外光谱仪 ( $\lambda$  750 s), 通过分别测试样品的透射系数  $T$  和反射系数  $R$ , 从而最终得到样品的吸收系数  $A$  ( $A=1-R-T$ )。测试结果如图 4 所示。可以看

到, 由不同激光功率与脉冲数的组合所制备的微结构硅材料, 光吸收能力也不同, 其中平均峰值最高的材料对应的吸收效率也最高。这一结果也进一步证明了在相同激光通量下, 恰当地选择激光功率和脉冲数能有效形成表面具有较高峰值高度的微结构硅, 从而有利于高吸收效率的微结构硅材料的获得。

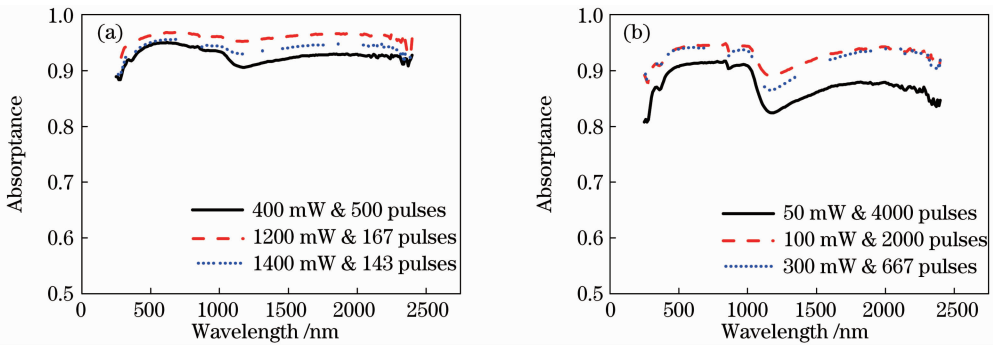


图 4 波长为(a) 800 nm; (b) 400 nm 的入射激光, 在相同激光通量但激光功率和脉冲数的比例不同的组合下, 所形成的微结构硅材料的吸收效率曲线图

Fig. 4 Absorption curves of surface-microstructured silicon etched by the femtosecond laser pulses with the wavelength of (a) 800 nm; (b) 400 nm under the same laser fluence. The choices of laser power and pulse number are labeled on each figure

## 4 结 论

通过使用两种不同波长的飞秒激光脉冲分别制备了微纳结构硅基光伏材料, 证明了在相同的激光通量下, 激光的功率和脉冲数的比例将对硅表面微结构的形成起决定性作用。在激光与硅表面相互作用的过程中, 脉冲数表征激光与硅之间的作用时间

长短, 即能量传递到材料内部的深浅度; 而激光功率表征硅表面材料的刻蚀消融程度。因此, 选择恰当的激光功率和脉冲数能有效形成具有较高峰值高度的微纳结构硅, 从而获得高吸收效率的微纳硅基光伏材料。这一结果对后期表面微结构硅材料的有效制备、表面形态控制等方面都有重要意义。

## 参 考 文 献

- 1 T. Her, R. J. Finlay, C. Wu *et al.*. Microstructuring of silicon with femtosecond laser pulses[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1998, **73**(12): 1673~1675
- 2 M. Stubenrauch, M. Fischer, C. Kremin *et al.*. Black silicon-new functionalities in microsystems [J]. *J. Micromech. Microengng.*, 2006, **16**(6): S82~S87
- 3 A. Serpengüzel, A. Kurt, I. Inanç *et al.*. Luminescence of black silicon[J]. *J. Nanophoton.*, 2008, **2**(2): 021770
- 4 Wu Wenwei, Xu Jiaming, Chen Hongyan. Simulation of optical model base on micro-cones structure of "black silicon" [J]. *Chinese J. Lasers*, 2011, **38**(6): 0603029  
吴文威, 徐嘉明, 陈宏彦. "黑硅"表面特殊锥状尖峰结构的制备及其光学模型仿真[J]. *中国激光*, 2011, **38**(6): 0603029
- 5 Liu Chunyang, Sun Lidong, Fu Xing *et al.*. Si microstructure fabricated by 355 nm nanosecond pulsed laser and its fluorescence microscopy study [J]. *Chinese J. Lasers*, 2010, **37**(8): 2139~2142  
刘春阳, 孙立东, 傅 星 等. 355 nm 纳秒脉冲激光在硅表面照射形成微结构及其荧光检测 [J]. *中国激光*, 2010, **37**(8): 2139~2142
- 6 Zhang Rongtao, Xu Li, Wu Keyue. Emission of low-dimensional structures formed by femtosecond laser interaction with semiconductor[J]. *Acta Optica Sinica*, 2009, **29**(3): 743~746  
张荣涛, 许 丽, 吴克跃. 飞秒激光形成的半导体低维结构与发光[J]. *光学学报*, 2009, **29**(3): 743~746
- 7 H. Yuan, V. E. Yost, M. R. Page *et al.*. Efficient black silicon solar cell with a density-graded nanoporous surface: optical properties, performance limitations, and design rules[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2009, **95**(12): 123501
- 8 Z. Huang, J. E. Carey, M. Liu *et al.*. Microstructured silicon photodetector[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, **89**(3): 033506
- 9 C. Wu, C. H. Crouch, L. Zhao *et al.*. Visible luminescence from silicon surfaces microstructured in air[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2002, **81**(11): 1999~2002
- 10 C. H. Crouch, J. E. Carey, M. Shen *et al.*. Infrared absorption by sulfur-doped silicon formed by femtosecond laser irradiation[J]. *Appl. Phys. A*, 2004, **79**(7): 1635~1641
- 11 Y. Peng, Y. Wen, D. S. Zhang *et al.*. Optimal proportional relation between laser power and pulse number for the fabrication of surface-microstructured silicon [J]. *Appl. Opt.*, 2011, **50**(24): 4765~4768
- 12 C. H. Crouch, J. E. Carey, J. M. Warrender *et al.*. Comparison of structure and properties of femtosecond and nanosecond laser structured silicon [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, **84**(11): 1850~1852
- 13 J. Zhu, Y. Shen, W. Li *et al.*. Effect of polarization on femtosecond laser pulses structuring silicon surface[J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2006, **252**(8): 2752~2756
- 14 J. D. Fowlkes, A. J. Pedraza, D. H. Lowndes. Microstructural evolution of laser-exposed silicon targets in SF<sub>6</sub> atmospheres[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2000, **77**(11): 1629~1631
- 15 M. Y. Shen, C. H. Crouch, J. E. Carey *et al.*. Femtosecond laser-induced formation of submicrometer spikes on silicon in water[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, **85**(23): 5694~5696
- 16 M. A. Sheehy, L. Winston, J. E. Carey *et al.*. Role of the background gas in the morphology and optical properties of laser-microstructured silicon [J]. *Chem. Mater.*, 2005, **17**(14): 3582~3586
- 17 A. J. Pedraza, J. D. Fowlkes, S. Jesse *et al.*. Surface microstructuring of silicon by excimer-laser irradiation in reactive atmospheres[J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2000, **168**(1-4): 251~257
- 18 B. R. Tull, J. E. Carey, E. Mazur *et al.*. Silicon surface morphologies after femtosecond laser irradiation [J]. *MRS Bulletin*, 2006, **31**(8): 626~633

栏目编辑:韩 峰