

飞秒激光微构造硅表面镀 AZO 膜的形貌及其光学吸收性能

唐万羿^{1,3} 周明^{1,2} 任乃飞^{1,3} 李保家^{1,2} 张伟^{1,2}

¹江苏大学江苏省光子制造科学技术中心重点实验室, 江苏 镇江 212013
²江苏大学材料科学与工程学院, 江苏 镇江 212013
³江苏大学机械工程学院, 江苏 镇江 212013

摘要 在 SF₆ 气氛中使用飞秒激光对单晶硅表面进行辐照, 制造了尖峰状的微结构表面, 随后在该表面上通过磁控溅射了一层掺铝氧化锌(AZO)薄膜。考察了样品镀膜前后的表面微结构和光学吸收性能。结果表明, 表面尖峰尺寸和间隙会受到激光能量密度的影响, 光在这些尖峰中的多次反射是微构造硅在 200~1000 nm 波段具有良好光学吸收性能的主要原因。镀膜后, 粗糙表面对入射光的散射和 AZO 薄膜的增透作用增强了样品在可见光区域(400~800 nm)的光学吸收性能, AZO 薄膜对红外光的高反射导致样品反射峰的红移。

关键词 薄膜; 微构造硅; 磁控溅射; 光学吸收

中图分类号 O433; TN249; TB34 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/CJL201138.1207001

Surface Morphology and Optical Absorption of Femtosecond Laser Microstructured Silicon Coated with AZO Film

Tang Wanyi^{1,3} Zhou Ming^{1,2} Ren Naifei^{1,3} Li Baojia^{1,2} Zhang Wei^{1,2}

¹Key Laboratory of Center for Photon Manufacturing Science and Technology of Jiangsu Province, Jiangsu University, Zhenjiang, Jiangsu 212013, China
²School of Material Science and Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang, Jiangsu 212013, China
³School of Mechanical Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang, Jiangsu 212013, China

Abstract The surface spike microstructures are fabricated by irradiating the surface of mono-crystal silicon with femtosecond laser in the atmosphere of SF₆ and then coated with aluminium-doped zinc oxide (AZO) thin film by magnetron sputter method. The surface microstructures and optical absorption of coated and uncoated sample are observed and studied. The results indicate that laser energy density has effect on the size and spacing of the spikes on the surface. The main reason for microstructured silicon exhibiting good optical absorption in the wavelength region of 200~1000 nm is multiple-reflection of incident light between the spikes. The rough surface of microstructured silicon and anti-reflection effect of AZO thin film enhance the visible light (400~800 nm) absorption of coated sample and high infrared light reflection of AZO thin film causes a red-shift of reflection peak.

Key words thin films; microstructured silicon; magnetron sputtering; light absorption

OCIS codes 310.1210; 320.7090; 350.3390

1 引言

飞秒激光具有极短的脉冲宽度和极高的峰值功

率, 对它与物质表面相互作用形成微纳结构的研究受到了广泛关注^[1,2]。1997 年 Mazur 研究小组在进

收稿日期: 2011-07-15; 收到修改稿日期: 2011-08-21

基金项目: 国家 973 计划(2011CB013004)、国家自然科学基金(50975129)、江苏省高校优势学科建设工程资助项目、江苏省普通高校博士研究生科研创新计划(CX08B_053Z)和江苏省研究生创新计划(ZX10B_258Z)资助课题。

作者简介: 唐万羿(1987—), 男, 硕士研究生, 主要从事飞秒激光微加工技术方面的研究。E-mail: tonwayne@live.com

导师简介: 周明(1972—), 男, 教授, 博士生导师, 主要从事飞秒激光微加工方面的研究。

E-mail: zm_laser@126.com(通信联系人)

行飞秒激光与物质相互作用的实验时意外地发现,单晶硅在受到飞秒激光脉冲辐照后表面形成了尖峰状的微结构^[3]。这种新材料表面呈深黑色,因此被称为“黑硅”。研究人员发现黑硅对波长在 0.25~2.50 μm 内的光线吸收率高达 90%^[4~7],可作为太阳能电池的高效抗反射表面,在微构造硅表面镀减反射薄膜是提高太阳能电池效率的一种新途径。已有文献对这一新方法进行了研究,例如 Iyengar 等^[8]在化学刻蚀制成的微构造硅表面镀上一层 SiN_x 减反射薄膜,样品的光吸收率达到了 92.2%。Wang 等^[9]将 100 nm 厚的银膜镀在由飞秒激光加工的微构造硅表面,样品对红外光的吸收率得到提高。

掺铝氧化锌(AZO)薄膜因具有良好的透明导电性能和机械稳定性,被广泛应用于太阳能电池的减反射膜^[10,11]。本文首先将单晶硅置于 SF₆ 气氛下,用飞秒激光辐照其表面,得到具有尖峰结构表面的微构造硅。为了进一步提高微构造硅的光学吸收性能,又在其表面溅射了一层 AZO 减反射薄膜,经过测试后,对镀膜前后样品的微结构特征及光学吸收性能进行了对比分析。

2 实 验

2.1 样品的制备

实验采用单面抛光(100)取向的单晶硅片,在 SF₆ 气体氛围下进行。首先将样品在去离子水中超声清洗 10 min,然后置于体积分数为 5% 的氢氟酸中浸泡 15 min,再用去离子水冲洗干净后保存在乙醇中。将预处理后的硅片固定在真空室内的样品台上,把真空室内的气压抽至 4.5×10^{-3} Pa,充入纯度为 99.99% 的 SF₆ 气体,直至气压达到 1.5 kPa。飞秒激光微加工系统如图 1 所示,飞秒激光波长为 800 nm,脉宽为 130 fs,重复频率为 1 kHz。实验

中,激光焦斑直径 110 μm,扫描线间距 55 μm,样品置于焦前 100 μm,选取扫描速度 2 mm/s,能量密度 2.6 J/cm²,得到一个 20 mm×20 mm 的扫描区域。最后使用高真空离子溅射镀膜仪(K575X Peltier,英国 EMITECH Technology 公司)在样品表面溅射一层 AZO 薄膜。

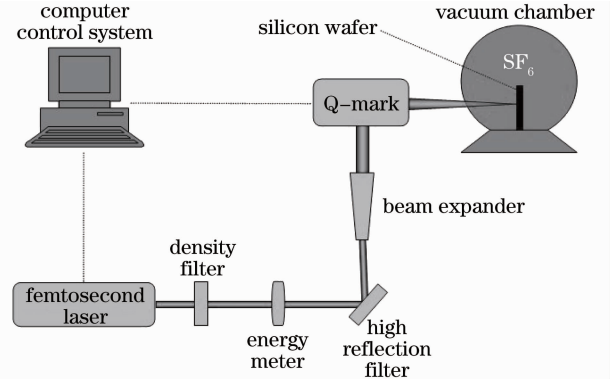


图 1 飞秒激光微加工系统示意图

Fig. 1 Schematic of femtosecond laser microstructuring system

2.2 样品的表征与测试

通过扫描电子显微镜(SEM)(EVA Ma-10,德国 ZEISS 公司)分别观察样品镀膜前后的表面微观结构,使用光谱仪(QE65000,美国 Ocean Optics 公司)分别测试样品镀膜前后在 200~1000 nm 波段的反射光强。

3 结果与分析

3.1 表面微结构

图 2 是未加工的单晶硅与飞秒激光微构造硅表面形貌顶视扫描电子显微镜图。在 SF₆ 气体氛围下,平整的单晶硅表面受到飞秒激光辐照后发生了很大变化,表面形成了微米级的突起结构并且周围分布着微孔。将样品倾斜 45° 后通过 SEM 可以观察到样品表面排列着微米级的尖峰,两侧的尖峰排

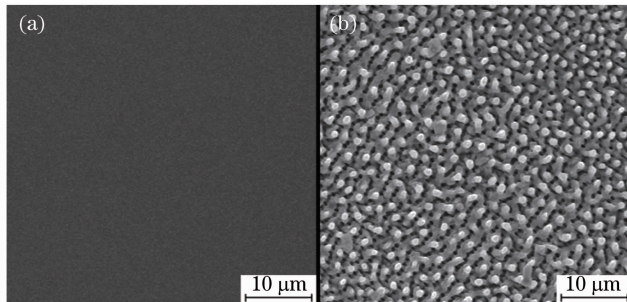


图 2 放大 1000 倍时单晶硅(a)和微构造硅(b)的表面形貌的顶视 SEM 图像

Fig. 2 SEM images (top view) of surface morphology of (a) mono-crystal silicon and (b) microstructured silicon with magnification of 1000 times

列紧密,中间的尖峰排列稀疏,但中间尖峰比两侧尖峰更加高大,如图 3(a)所示。在较高放大倍数下观测到的尖峰状结构的 SEM 图像如图 3(b)所示,可以看到尖峰呈锥形,顶端锋利且表面光滑,高度为 $8\sim 10\ \mu\text{m}$,底部宽度为 $4\sim 6\ \mu\text{m}$ 。由于飞秒激光脉宽仅为 130 fs,当其辐照硅表面时,激发态的电子与晶格无法及时建立热平衡,瞬间积聚的能量使固体表面产生大量等离子体,并与环境气体反应,带走大量表面层物质形成刻蚀。一部分被刻蚀的表面层物质重新沉积,最终形成准周期排列的尖峰结构。与皮秒、纳秒激光热刻蚀相比,飞秒激光刻蚀作用更加

强烈^[12,13]。

由图 3(a)可知,中央尖峰与左右两侧的尖峰结构存在差别,这是由于脉冲激光能量呈高斯分布,使得尖峰的大小和间隔随能量密度强弱的变化而变化。在激光扫描区域中心[图 3(a)中央区域],能量密度较大,形成的尖峰高大且排列稀疏;在扫描区域边缘[图 3(a)两侧区域],能量密度较小,形成的尖峰矮小且间隔较小。文献[12]用不同个数的飞秒激光脉冲照射硅表面,随着脉冲个数的增加,尖峰的高度增加,纵横比及间距加大。当单个脉冲能量一定时,能量密度与尖峰形貌、间距的关系与其实验结果吻合。

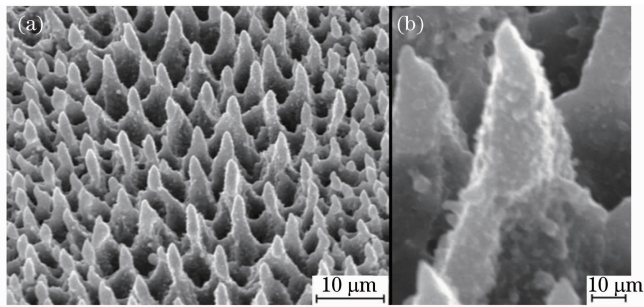


图 3 倾斜 45° 观测到的硅表面微结构的 SEM 图像。(a)放大 1000 倍;(b)放大 5000 倍

Fig. 3 SEM images (view at 45°) of surface microstructure of microstructured silicon.

(a) Magnification of 1000 times; (b) magnification 5000 times

图 4(a)是镀 AZO 膜后样品表面微结构形貌的较低倍率 SEM 图,尖峰之间的沟壑变浅,顶端形成了直径为 $1\sim 2\ \mu\text{m}$ 的珠状物,锋利的锥形尖峰演变成近似金字塔形。更高倍率下观测发现,尖峰表面粗糙度增加,并排列着许多直径小于 $1\ \mu\text{m}$ 的颗粒

状突起,如图 4(b)所示。这是由于镀膜过程中,靶材中溅射出的原子数目较多,相互碰撞成为团簇,沉积在样品表面形成小颗粒。延长溅射时间和提高溅射功率,都将使这些颗粒的尺寸变大^[14]。

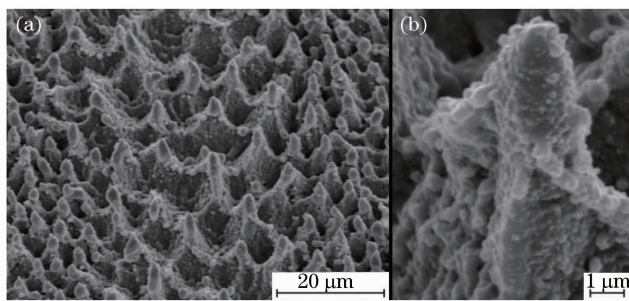


图 4 倾斜 45° 观测到的镀膜后样品表面微结构的 SEM 图像。(a)放大 800 倍;(b)放大 5000 倍

Fig. 4 SEM images (view at 45°) of surface microstructure of coated sample. (a) Magnification of 800 times; (b) magnitude of 5000 times

3.2 光学吸收性能

图 5 是黑硅与单晶硅反射光强的对比曲线。从图中可以看出,微构造硅表面的反射光强远小于单晶硅。在 $200\sim 1000\ \text{nm}$ 波段,微构造硅的反射光强稳定在低值,样品具有非常好的光吸收性能。微构造硅对 $200\sim 800\ \text{nm}$ 波段光具有较高吸收率是由于入射光在这些表面微结构中多次反射造成

的^[6]。在 SF_6 气体氛围下,单晶硅在飞秒激光辐照下与环境气体反应,表面残留大量 S 和 F 杂质,这些杂质延伸了 Si 的禁带宽度,使其对 $800\sim 1000\ \text{nm}$ 红外光也具有高吸收率^[6,7]。

图 6 是样品表面镀膜前后的反射光强对比曲线。从图中可以发现,两条曲线十分相似。在 $400\sim 800\ \text{nm}$ 的可见光波段,镀膜后样品的反射光强有所

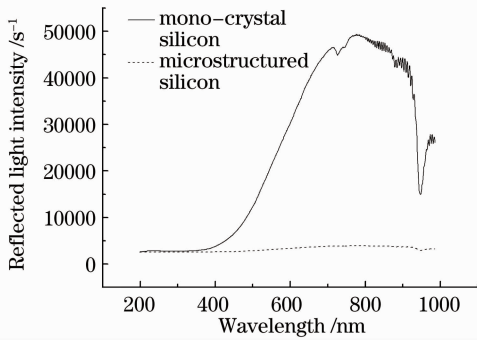


图 5 单晶硅与微构造硅的反射光强对比曲线
Fig. 5 Comparison of reflected light intensity of mono-crystal silicon and microstructured silicon

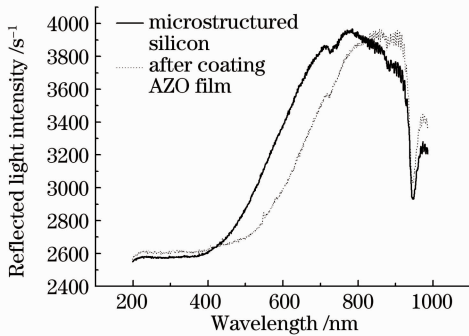


图 6 镀 AZO 膜前后微构造硅的反射光强对比曲线
Fig. 6 Comparison of reflected light intensity of microstructured silicon before and after coating AZO thin film

减小。AZO 薄膜在可见光波段透射率可达 80% 以上^[15,16], 作为良好的减反射膜, 其主要功能是减少光学表面的反射光, 增加透射。样品镀膜后, 粗糙的表面使入射光被多次散射, 增加了入射光在样品表面微结构中的光程, 有效地避免光线“逃脱”微构造硅的表面。文献[17,18]将 AZO 薄膜进行化学织构形成类似月球表面的绒面以增强其陷光能力, 这与镀膜后微构造硅表面的光吸收性能增强的机理相似。在 800~1000 nm 波段, 镀膜后样品的反射光强有小幅增大, 并且反射峰向红外方向移动, 出现在 900 nm 附近, 这与 AZO 薄膜的红外高反射率有关。大量自由电子的存在使 AZO 薄膜具有很小的电阻, 根据 Drude 理论, 薄膜在红外波段的反射率 R 可表示为^[19]

$$R = 1 - 4\pi\epsilon c R_{\square},$$

式中 ϵ 为真空介电常数, c 为真空中光速, R_{\square} 为薄膜的方块电阻。由此可见, 低电阻薄膜在红外区域有高反射率。但是样品的反射峰值并没有随表面反射率的升高而增大, 这是由于镀膜没有破坏样品表面的尖峰状微结构, 如图 4(a) 所示, 这也说明入射光

在微结构中的多次反射是微构造硅对光具有良好吸收的主要原因。

AZO 薄膜的禁带宽度在 3.27~3.49 eV 范围内^[20,21], 大于可见光子能量 (3.1 eV), 在光子能量较大的紫外光照射下, 价带上电子被激发跃迁至导带, 入射光被衰减, 反射光强应降低, 但样品在紫外光波段 (200~400 nm) 的反射光强有小幅增大。目前还不能很好地解释这一现象, 但这并不影响将其应用于太阳能电池, 因为大部分太阳能电池主要吸收 400~1100 nm 波段的辐射。

4 结 论

在实验研究的基础上, 利用飞秒激光在 SF₆ 气氛下加工微构造硅, 并在其表面溅射一层 AZO 薄膜。经测试发现, 微构造硅在 200~1000 nm 波段具有良好的光学吸收性能, 镀膜使微构造硅在可见光波段 (400~800 nm) 的吸收性能得到增强。入射光在微结构中的多次反射是样品具有高吸收性能的主要原因, 粗糙表面对入射光的散射及 AZO 薄膜的增透作用也有效地降低了入射光的反射。因此, 在微构造硅表面镀减反射膜是提高其光学吸收性能的有效方法。

参 考 文 献

- Li Zhihua, Fan Jingqin, Li Punian *et al.*. Effect of laser energy accumulation on surface periodic structures induced by femtosecond laser[J]. *Chinese J. Lasers*, 2010, **37**(1): 68~73
李智华, 范敬钦, 李普年等. 能量累积效应对飞秒激光诱导表面周期结构的影响[J]. *中国激光*, 2010, **37**(1): 68~73
- Guo Xiaodong, Li Ruxin, Yu Bingkun *et al.*. Femtosecond laser pulses induced nanostructures on ZnO in different ablation conditions[J]. *Acta Optica Sinica*, 2008, **28**(5): 1017~1020
郭晓冬, 李儒新, 余曷鲲等. 不同烧蚀条件下飞秒激光脉冲诱导 ZnO 纳米结构研究[J]. *光学学报*, 2008, **28**(5): 1017~1020
- T. H. Her, R. J. Finlay, C. Wu *et al.*. Microstructuring of silicon with femtosecond laser pulses[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1998, **73**(12): 1673~1675
- M. A. Sheehy, L. Winston, J. E. Carey *et al.*. Role of the background gas in the morphology and optical properties of laser microstructured properties of laser-microstructured silicon[J]. *Chemistry of Materials*, 2005, **17**(14): 3582~3586
- M. A. Sheehy, B. R. Tull, C. M. Friend *et al.*. Chalcogen doping of silicon via intense femtosecond-laser irradiation[J]. *Materials Science & Engineering B*, 2007, **137**(1-3): 289~294
- 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
- C. Wu, C. H. Crouch, L. Zhao *et al.*. Near-unity below-band-gap absorption by microstructured silicon [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2001, **78**(13): 1850~1853
- V. V. Iyengar, B. K. Nayak, M. C. Gupta. Optical properties of silicon light trapping structures for photovoltaics[J]. *Solar Energy Materials & Solor Cells*, 2010, **94**(12): 2251~2257

- 9 Y. Wang, S. Liu, L. Zhao *et al.*. Infrared light absorption of silver film coated on the surface of femtosecond laser[J]. *Mater. Lett.*, 2009, **63**(30): 2718~2720
- 10 Wang Yinling, Xu Xueqing, Xu Gang *et al.*. Development and progress of transparent conducting ZAO thin films[J]. *Materials Review*, 2008, **22**(z2): 297~300
王银玲, 徐雪青, 徐刚等. 掺铝氧化锌(ZAO)透明导电薄膜的研究进展[J]. *材料导报*, 2008, **22**(z2): 297~300
- 11 He Jingjing, Wu Xuemei, Zhuge Lanjian *et al.*. Development of textured ZnO:Al transparent conductive oxide thin films[J]. *Micronanoelectronic Technology*, 2010, **47**(5): 290~296
何晶晶, 吴雪梅, 诸葛兰剑等. 绒面掺铝氧化锌透明导电薄膜研究进展[J]. *微纳电子技术*, 2010, **47**(5): 290~296
- 12 Li Ping, Wang Yu, Feng Guojin *et al.*. Study of silicon microstructuring using ultra-short laser pulses[J]. *Chinese J. Lasers*, 2006, **33**(12): 1688~1691
李平, 王煜, 冯国进等. 超短激光脉冲对硅表面微构造的研究[J]. *中国激光*, 2006, **33**(12): 1688~1691
- 13 Yuan Chunhua, Li Xiaohong, Tang Duochang *et al.*. Nanosecond laser pulses-induced surface microstructures on silicon[J]. *High Power Laser and Particle Beams*, 2010, **22**(2): 393~396
袁春华, 李晓红, 唐多昌等. 纳秒激光脉冲诱导硅表面微结构[J]. *强激光与粒子束*, 2010, **22**(2): 393~396
- 14 Hou Dayin, Tang Hui. Preparation and photoelectric properties of nano-AZO film [J]. *Journal of Textile Research*, 2009, **30**(10): 75~79
侯大寅, 汤辉. 纳米 AZO 膜的制备及其光电性能[J]. *纺织学报*, 2009, **30**(10): 75~79
- 15 S. H. Hwang, C. B. Park. The electrical and optical properties of Al-doped ZnO films sputtered in an Ar:H₂ gas radio frequency magnetron sputtering system[J]. *Transactions on Electrical and Electronic Materials*, 2001, **11**(2): 81~84
- 16 Jiao Fei, Liao Cheng, Han Junfeng *et al.*. Preparation of large area Al-ZnO thin film by DC magnetron sputtering [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2009, **29**(3): 698~701
焦飞, 廖成, 韩俊峰等. 直流磁控反应溅射法制备大面积 AZO 薄膜的实验研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2009, **29**(3): 698~701
- 17 F. H. Wang, H. P. Chang, C. C. Tseng *et al.*. Influence of hydrogen plasma treatment on Al-doped ZnO thin films for amorphous silicon thin film solar cells[J]. *Current Appl. Phys.*, 2011, **11**(1): 1~5
- 18 O. Kluth, B. Rech, L. Houben *et al.*. Texture etched ZnO-Al coated glass substrates for silicon based thin film solar cells[J]. *Thin Solid Films*, 1999, **351**(1-2): 247~253
- 19 Sun Chao, Chen Meng, Pei Zhiliang *et al.*. Microstructure and properties of transparent conductive oxide ZnO:Al(ZAO) thin films[J]. *Chinese Journal of Materials Research*, 2002, **6**(2): 113~120
孙超, 陈猛, 裴志亮等. 透明导电膜 ZnO:Al(ZAO)的组织结构与特性[J]. *材料研究学报*, 2002, **6**(2): 113~120
- 20 J. J. Ding, S. Y. Ma, H. X. Chen *et al.*. Influence of Al-doping on the structure and optical properties of ZnO films[J]. *Physica B*, 2009, **404**(16): 2439~2443
- 21 H. Shen, H. Zhang, L. Lu *et al.*. Preparation and properties of AZO thin films on different substrates[J]. *Progress in Nature Science: Materials International*, 2010, **20**(1): 44~48

栏目编辑: 韩峰