

# “黑硅”表面特殊锥状尖峰结构的制备 及其光学模型仿真

吴文威 徐嘉明\* 陈宏彦

(上海理工大学教育部光学仪器与系统工程研究中心, 上海 200093)

**摘要** 为了更好地理解“黑硅”材料高吸收效率的物理原因,在成功制备了表面具有不同高度的锥状尖峰结构的“黑硅”材料基础上,利用扫描电子显微镜(SEM)获得锥状尖峰的几何参数,并根据该参数进行“黑硅”表面特殊结构建模,计算出“黑硅”材料有效吸收表面积相对于普通平面硅材料的有效吸收表面积增加了 20 多倍;同时根据表面建模和几何光学的方法在 200~2000 nm 的光谱范围内进行了反射率仿真,仿真结果与实验测试数据较为接近,从而在理论上验证了该特殊结构的强吸收性是由飞秒激光加工的硅材料有效吸收表面积增加和“黑硅”结构的陷光效应而引起的。

**关键词** 激光技术; 飞秒激光加工; 黑硅; 锥状尖峰结构; “陷光”作用

**中图分类号** O436 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/CJL201138.0603029

## Simulation of Optical Model Base on Micro-Cones Structure of “Black Silicon”

Wu Wenwei Xu Jiaming Chen Hongyan

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

**Abstract** In order to study the special optical absorption efficiency of “black silicon” materials, “black silicon” material with different heights of micro-cones is successfully fabricated, and the geometric parameters of the micro-cones are measured by scanning electron microscope (SEM). Then a model is built to calculate the surface effective absorption area of “black silicon” material based on the measured structure of “black silicon” material, and the surface area of “black silicon” is more than 20 times than that of normal silicon. Meantime, according to the geometrical optics method, the reflectivity is simulated during the wavelength from 200 nm to 2000 nm. The simulation results are relatively close to the experimental results. It is theoretically verified that the strong optical absorption ability of the silicon with micro-nano structure is due to special structure for light trapping effect and the increase of surface effective absorption area.

**Key words** laser technique; femtosecond laser processing; black silicon; micro-cones structure; “light trapping” effect

**OCIS codes** 140.7090; 220.4000; 300.1030

## 1 引 言

1998 年, Mazur 小组<sup>[1]</sup>首次成功制备了“黑硅”

材料,在 SF<sub>6</sub> 或 Cl<sub>2</sub> 气体氛围下,利用飞秒激光照射单晶硅表面,使其表面产生一种特殊的尖峰微纳结

收稿日期:2011-01-25; 收到修改稿日期:2011-04-06

**基金项目**: 国家自然科学基金(61007059)、教育部留学回国科研启动基金、国家教育部博士点新教师基金(20093120120007)、上海市教育发展基金会曙光计划(08SG48)、上海市科委纳米技术专项(0952nm02400)、上海市科委浦江人才计划(09PJ1407800)和上海市教育委员会科研创新项目(11YZ117)资助课题。

**作者简介**: 吴文威(1989-),男,本科生,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: wuwenwei555@yahoo.cn

\* 通信联系人。E-mail: xujiamingnil@126.com

构,从而使得硅表面呈现黑色。这种特殊材料具有极强的光吸收能力,特别是在近紫外至中红外波段都具有超过 90% 的吸收效率<sup>[2]</sup>。“黑硅”材料的出现,使得硅材料在光电探测、光通信、光伏电池等领域具有突破性的应用<sup>[3~8]</sup>。因此,国内外许多研究小组针对“黑硅”材料的制备及其特殊的性质展开了一系列的研究<sup>[9~14]</sup>。然而,到目前为止,关于“黑硅”材料强烈吸收效率的物理本质的解释,学界还没有给出一个明确的答案。本文在成功制备表面具有不同高度的特殊锥状尖峰结构的“黑硅”光伏材料的基础上<sup>[15]</sup>,利用扫描电子显微镜(SEM)测量了“黑硅”表面椭圆锥状尖峰的几何参数,以几何光学中的光在固体表面的反射与折射原理为物理基础,利用数值仿真的办法,分析“黑硅”表面形成特殊的椭圆锥状尖峰结构的强烈“陷光”作用。仿真实验结果与利用光谱仪 Lambda 750S 测试的反射效率曲线相比较为接近,在理论上验证了该特殊结构的强吸收率,从而证明了“黑硅”材料相对于普通硅材料在光电吸收和光电转换领域将具有更为重要的潜在应用价值。

## 2 “黑硅”的制备表面形貌建模

阮召崧等<sup>[15]</sup>成功搭建了制备“黑硅”光伏材料所使用的实验系统。首先将硅样品固定在真空腔内,利用真空泵将真空腔抽到其腔内气压小于 $10^{-3}$  Pa后再填充所需要压强的 $\text{SF}_6$ 气体。 $\text{SF}_6$ 气体压强为 69200 Pa,采用的激光器能提供波长 800 nm,频率 1 kHz,脉宽 40 fs 的脉冲激光。飞秒激光脉冲功率为 1100 mW,通过一个焦距为 100 cm 的透镜会聚后穿过厚度为 0.4 mm 的真空室窗片,垂直入射到样品表面,样品表面处的光斑半径为  $100 \mu\text{m}$ 。通过调节脉冲计数器,飞秒激光以 1000 个脉冲照射单晶硅表面[晶向为(100),n型磷掺杂,电阻率在  $0.01 \sim 0.02 \Omega \cdot \text{m}$ 之间]。实验中使用二维步进电机在两个维度上进行扫描,控制电机的运动速度使硅片表面被均匀照射,从而使得单位面积上的脉冲数恒定,扫描产生具有均匀微纳结构的“黑硅”材料。图 1(a) 是 SEM 拍摄的表面形成平均锥状尖峰高度为  $30 \mu\text{m}$  微纳结构“黑硅”的俯视图,图 1(b) 是其侧视图。根据该测量结果,采用随机椭圆锥状尖峰模型进行表面建模,获得了该结构的表面模型如图 2 所示。

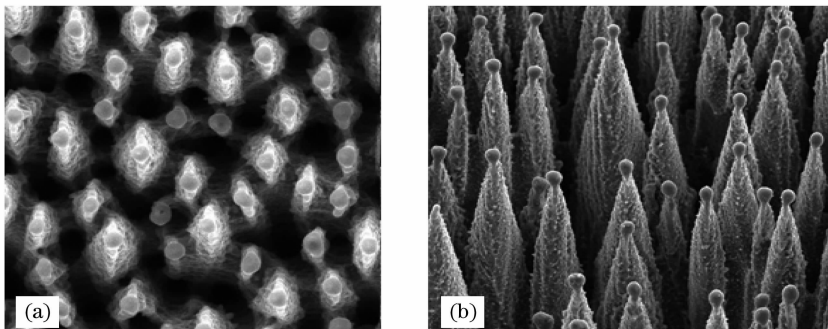


图 1 “黑硅”表面形貌 SEM 照片。(a) 俯视图, (b) 45°侧视图  
Fig. 1 SEM photos of “black silicon”. (a) top view, (b) 45° side view

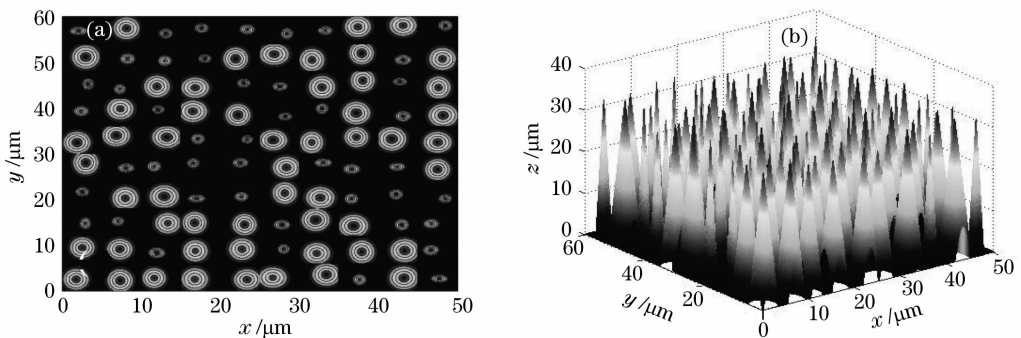


图 2 基于“黑硅”表面椭圆锥状尖峰结构的建模形貌。(a) 俯视图, (b) 45°侧视图  
Fig. 2 Surface structure of the “black silicon” from the measured parameters for simulation  
(a) top view, (b) 45° side view

建模方案如下：首先测量椭圆锥状山峰的表面形貌，发现椭圆锥状山峰出现 $\alpha, \beta$ 两种形态，其中 $\alpha$ 形貌的锥状山峰底面椭圆具有较长的长短轴， $\beta$ 形貌的锥状山峰底面椭圆的长短轴较短，如图1(a)所示。从统计学的角度发现，两种基本形态大致有50%的概率出现。利用SEM软件分别测量其高度中心值和底边椭圆长短轴中心值，得到表1数据；通过概率统计的方式得到其标准差，样本的平均值可以由表1的数据计算得到，公式为

$$s = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{k=1}^n (x_k - \bar{x})^2}. \quad (1)$$

通过对表1的数据进行处理，计算出其标准差，从而得到表2的数据。

表1 单个锥状尖峰几何测量数据

 Table 1 Data of single micro-cone  $\mu\text{m}$ 

Height	Elliptic long	Elliptic short
	axis	axis
33.2	7.2	5.2
32.5	3.1	2.4
33.3	6.5	5.6
32.6	3.3	2.5
27.3	3.4	2.2
28.3	7.4	4.7
28.5	6.8	5.2
30.7	3.5	2.1
27.6	7.1	5.2
28.3	3.3	2.5

表2 “黑硅”表面椭圆形锥状尖峰计算数据

 Table 2 Data of micro-cone of “black silicon” for calculation  $\mu\text{m}$ 

Peak height center value	Standard deviation	$\alpha$ type peaks	Standard deviation	$\alpha$ type peaks	Standard deviation	$\beta$ type peaks	Standard deviation	$\beta$ type peaks	Standard deviation
		elliptic long axis		elliptic short axis		elliptic long axis		elliptic short axis	
30.0	2.3	7.0	0.3	5.0	0.4	3.3	0.2	2.3	0.2
25.0	1.5	6.0	0.2	4.0	0.3	2.2	0.2	1.5	0.2
8.0	1.1	2.0	0.1	1.5	0.2	1.4	0.2	1.0	0.1

现进行网格的划分，如图2(a)所示，将 $60 \mu\text{m} \times 60 \mu\text{m}$ 大小的区域，划分成宽 $a = 5 \mu\text{m}$ 、长 $b = 6 \mu\text{m}$ 的小格，随机取每个格点的中心区域为椭圆锥状尖峰的底端中心位置，则其坐标为

$$x(i, j) = 2l_{\text{rand}} + (a/2 - 1) + (j - 1)a, \quad (2)$$

$$y(i, j) = 2l_{\text{rand}} + (b/2 - 1) + (i - 1)b, \quad (3)$$

$x$ 方向每格划分格数： $dx = 100$ ； $y$ 方向每格划分格数： $dy = 120$ ； $l_{\text{rand}}$ 为 $0 \sim 1$ 之间的一个随机数。

第 $i$ 个离散点坐标为 $(m_i, n_i)$ ，则有

$$m_i = 1 + (i - 1) \times dy, \quad n_j = 1 + (j - 1) \times dx. \quad (4)$$

锥状尖峰的高度为平均高度 $h$ 加上标准差的随机值

$$h(i, j) = l_{\text{rand}} \times s_a + h. \quad (5)$$

利用循环来计算椭圆锥体的高度坐标 $z$

$$z(m_i, n_j) = h(i, j) \times (1 - \sqrt{dh}), \quad (6)$$

式中

$$dh = \frac{[(j - 1) \times a - x(i, j)]^2}{[a(i, j)]^2} + \frac{[(i - 1) \times b - y(i, j)]^2}{[b(i, j)]^2}. \quad (7)$$

对整个区域进行扫描，可以绘制出如图2所示模型。

对 $60 \mu\text{m} \times 60 \mu\text{m}$ 大小的“黑硅”区域，计算其表面积为

$$S = A(i, j) \sqrt{1 + [z(i, j) - z(i, j + 1)]^2 + [z(i, j) - z(i + 1, j)]^2}. \quad (8)$$

基于二重离散梯形积分公式求解表面积，式中 $A(i, j)$ 为计算表面积时引入的参数。积分后将随机产生的椭圆锥状尖峰表面积相加，仿真得到“黑硅”表面形成的椭圆锥状尖峰结构，其有效吸光表面积是平整

的硅表面积的20倍左右。“黑硅”表面的特殊结构，使其有效吸光表面积极大地增加，并且增大了入射光线的光程，是“黑硅”具有较高吸收效率的原因之一。

### 3 基于“黑硅”表面特殊结构的反射率模型仿真

由于硅的复折射率随入射光波的波长发生变化,而现已测量的黑硅材料折射率表只测量了离散波长对应的折射率,为了仿真从 200~2000 nm 的全光谱范围内“黑硅”结构的反射率,采用三次样条插值函数拟合硅的复折射率,复折射率  $n_{Si} = n + iK$ , 其中  $n$  为折射率,  $K$  为消光系数。

图 3 为光线入射椭圆锥状尖峰的示意图。光入射硅表面,对于 TE 波,一次反射后其反射率为<sup>[16]</sup>

$$R_e = \frac{\sin \theta - n_{Si} \sin \alpha}{\sin \theta + n_{Si} \sin \alpha} \quad (9)$$

对于 TM 波,一次反射后其反射率为

$$R_m = \frac{n_{Si} \sin \theta - \sin \alpha}{n_{Si} \sin \theta + \sin \alpha} \quad (10)$$

其中  $\theta$  为入射角

$$\theta = 90^\circ - \arctan[h/(0.5a)], \quad (11)$$

$$\alpha = \arccos(\cos \theta / n_{Si}), \quad (12)$$

则 TE 波的反射率  $R_e = E^2$ , TM 波的反射率  $R_m = M^2$ 。

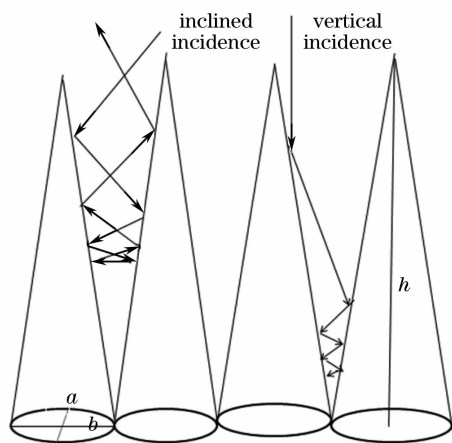


图 3 光线从不同角度入射锥状尖峰的“黑硅”表面  
Fig. 3 Incident light from different injected angles to the surface of “black silicon” with micro-cones

在图 2 的模型上,入射光线垂直入射到“黑硅”模型表面[如图 2(b)所示]。针对表面具有不同高度的锥状尖峰结构的“黑硅”材料,采用不同波长下硅材料的折射率进行 200~2000 nm 光谱范围内的仿真,得到图 4(a)的全光谱范围内的反射率。利用光谱仪 Lambda 750S 测试表面具有不同高度的锥状尖峰的“黑硅”材料,其反射率如图 4(a)所示。

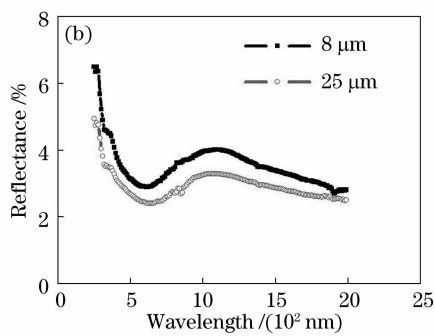
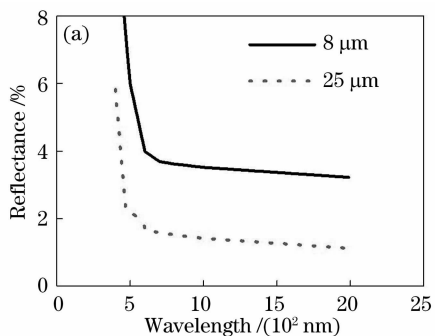


图 4 具有不同高度的锥状尖峰“黑硅”表面的反射率。(a) 仿真结果, (b) 实验测试结果

Fig. 4 Different heights of micro-cones peak of “black silicon” surface reflection. (a) simulation results, (b) experimental results

针对“黑硅”形成的特殊椭圆锥状尖峰,通过对入射光线反射率的仿真,发现在全光谱范围内,“黑硅”椭圆锥状尖峰结构具有强烈的“陷光”作用,不仅增大了太阳能电池的有效吸收表面积,还使得光线在尖峰之间进行反复的反射,从而大大减少了光反射到空间的能量损失。

仿真结果表明,基于“黑硅”表面形成的椭圆锥状尖峰结构建模的全光谱范围反射率模型,与实际情况具有较高的相似度。该模型说明了“黑硅”表面形成的椭圆锥状尖峰结构的“陷光”作用对于减少反

射率,提高入射光的光程和多次吸收具有重要的作用,从而极大地提高了“黑硅”的吸收效率。

### 4 结 论

介绍了“黑硅”材料的制备,并研究了“黑硅”光伏材料表面的结构;通过建模,计算出“黑硅”表面形成的椭圆锥状尖峰结构相比于普通硅材料其有效吸收表面积提高了 20 倍以上。另外,基于几何光学中关于光在晶体表面反射折射定律以及菲涅耳定律和“黑硅”表面结构模型,计算出“黑硅”表面模型在

200~2000 nm 光谱范围内的反射率,与实验测试数据对比较为接近,从而从理论上证明了“黑硅”材料具有较高吸收效率的原因是由于材料的有效吸收表面积增加和“黑硅”结构的陷光效应而引起的。

**致谢** 本工作得到了朱亦鸣教授的悉心指导,在此表示感谢。

### 参 考 文 献

- 1 Her Tsinghua, R. J. Finlay, Wu Claudia *et al.*. Microstructuring of silicon with femtosecond laser pulses[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1998, **73**(12): 1673~1675
- 2 Y. Liu, S. Liu, Y. Wang *et al.*. Broad band enhanced infrared light absorption of a femtosecond laser microstructured silicon [J]. *Laser Phys.*, 2008, **18**(10): 1148~1152
- 3 J. E. Carey, C. H. Crouch, E. Mazur. Femtosecond-laser-assisted microstructuring of silicon surfaces; for new optoelectronics applications [J]. *Opt. Photon. News*, 2003, **14**(2): 32~36
- 4 B. Marios, Z. Vassilia, P. Alexios *et al.*. Electrowetting properites of micro/nanostructured black silicon [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **26**(15): 13007~13014
- 5 L. Seongkuk, D. F. Yang, S. Nikumb. Femtosecond laser micromilling of Si wafers [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2008, **254**(10): 2996~3005
- 6 D. G. Cahill, S. M. Yalisove. Ultrafast lasers in materials research[J]. *MRS Bulletin*, 2006, **31**(8): 594
- 7 C. H. Crouch, J. E. Carey, M. Shen *et al.*. Infrared absorption by sulfur-doped silicon formed by femtosecond laser irradiation [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, **79**(7): 1635~1641
- 8 M. Halbwx, T. Sarnet, P. Delaporte *et al.*. Micro and nano-

- structuration of silicon by femtosecond laser: application to silicon photovoltaic cells fabrication[J]. *Thin Solid Films*, 2008, **516**(20): 6791~6795
- 9 C. H. Crouch, J. E. Carey, J. M. Warender *et al.*. Comparson of structure and properites of femtosecond and nanosecond laser structured silicon [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, **79**(11): 1850~1852
- 10 R. Younkin, J. E. Carey, E. Mazur *et al.*. Infrared absorption by concical silicon microstructures made in a variety of background gases using femtosecond laser pulses[J]. *J. Appl. Phys.*, 2003, **93**(5): 2626~2629
- 11 N. Takayuki, J. R. Qiu, C. H. Zhou *et al.*. Fabrication of dammann gratings glasses by femtosecond laser[J]. *Chin. Phys. Lett.*, 2004, **21**(6): 1061~1063
- 12 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
- 13 S. Y. Liu, J. T. Zhu, Y. Liu *et al.*. Laser induced plasma in the formation of surface-microstructured silicon [J]. *Mater. Lett.*, 2008, **62**(23): 3881~3883
- 14 T. Sarnet, M. Halbwx, R. Torres *et al.*. Femtosecond laser for black silicon and photovoltaic cells[C]. *SPIE*, 2008, **6881**: 688119
- 15 Ruan Zhaosong, Peng Yan, Zhu Yiming *et al.*. Influence of the number of femtosecond laser pulses on femtosecond laser ablation silicon surface producing micro-nano structure [J]. *Optical Technique*, 2011, **37**(2): 245~248

阮召崧,彭 滢,朱亦鸣等. 飞秒激光烧蚀硅表面产生微纳结构过程中激光脉冲数目的影响[J]. *光学技术*, 2011, **37**(2): 245~248

- 16 Zhang Yimo. *Applied Optics*[M]. Beijing: Publishing House of Electronics Industry, 2008. 2~13

张以谟. *应用光学*[M]. 北京: 电子工业出版社, 2008. 2~13