

超快激光微构造硅的研究与应用

陈长水 何慧丽 李江华 刘颂豪

(华南师范大学信息光电子科技学院, 广东 广州 510631)

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,或者离子注入在硅中引入硫族元素等方法,可在硅表面得到具有奇特光电性质的微米量级尖锥结构,该微锥结构被称为黑硅。这一新材料有奇特的光电性质,如对 $0.25\sim 17\ \mu\text{m}$ 波长的光有强烈的吸收,具有良好的场致发射特性等,为硅提供许多新的功能。Mazur教授预言这种新材料相当于60年前的半导体,在探测器、传感器、显示技术及微电子等领域都有重要的潜在应用价值,尤其在高效太阳能电池领域具有其他材料无可比拟的优越性。本文介绍了超快激光微构造硅的形成机理,研究进展、光电特性以及应用前景。

关键词 材料;黑硅;光电探测器;太阳能电池;超快激光

中图分类号 O472⁺.3 文献标识码 A doi: 10.3788/LOP49.030003

The Research and Application of Ultrafastlaser Microstructured Silicon

Chen Changshui He Huili Li Jianghua Liu Songhao

(School of Information and Optoelectronic Science and Engineering, South China Normal University,
Guangzhou, Guangdong 510631, China)

Abstract Black silicon with quasi-regular arrays of micrometer-sized spikes, which is obtained by irradiating the surface of a Si wafer with ultrafast laser pulses in the presence of a chalcogen-bearing gas, or prepared by ion implantation and pulsed-laser-melting-induced rapid solidification, holds great promise in the preparation of high performance intermediate band solar cells. This new material has unusual optical and electrical properties, such as strong absorption of light with wavelength between $0.25\ \mu\text{m}$ and $17\ \mu\text{m}$, nice field emission characteristics and so on, offers silicon many new features. Professor Mazur predicted that black silicon would have incomparable superiority to other materials in solar cell field. Besides, black silicon has important potential applications in the fields of detector, sensor, display technology, microelectronics and so on. The forming mechanism, recent development, photoelectric characteristics and application prospect of black silicon are introduced in this paper.

Key words materials; black silicon; photoelectric detector; solar cell; ultrafast laser

OCIS codes 140.3390; 160.6030

1 引言

以半导体材料为基础的微电子工业在国民经济、国防和科技现代化方面起着举足轻重的作用,已成为国民经济的支柱产业。硅单晶不仅是微电子工业的主体材料,而且在其他领域(如微机械、真空微电子和传感器等)也有日益广泛的用途。但硅在光电子技术领域显得无能为力,直接原因是它的禁带宽度是 $1.12\ \text{eV}$,并且它是一种间接带隙半导体材料,发光效率很低,很难用于制作发光器件。在光电子领域中的主体材料是GaAs, GaP, InP等,但它们价格昂贵,而且无论是从材料制备还是器件工艺上来说,都不如硅的完美成熟。此外,由于微电子技术和光电子技术使用不同的材料,使它们相关的器件工艺不兼容,造成单片集成的困难。可见,研制硅光电探测器具有迫切而重要的价值。

近年来,飞秒激光已经在物理、化学、生物等基础科学以及工程学、医学、生命科学、环境科学、能源科学

收稿日期: 2011-08-02; 收到修改稿日期: 2011-09-07; 网络出版日期: 2012-01-12

基金项目: 国家自然科学基金(60878063)、广东省自然科学基金重点项目(10251063101000001, 8251063101000006)资助课题。

作者简介: 陈长水(1969—),男,教授,博士生导师,主要从纳米材料、激光光学、光子生物学等方面研究。

E-mail: cschen@aiofm.ac.cn

甚至宇宙科学各个领域获得了广泛的应用。在材料处理方面,飞秒激光凭借其超短持续时间和超高峰值功率,已经在金属、半导体和透明介质等材料表面和内部实现了微米或纳米量级的加工、改性和修复等多种处理^[1,2],为制备各种结构和功能性微器件提供了一种全新的技术途径。硅作为一种重要的半导体材料,在微电子和光学等领域有着非常重要的地位和广阔的应用前景。利用飞秒激光在硅表面进行各种微细加工的基础和应用研究已经引起国内外学者愈来愈多的关注。

1997年,哈佛大学 Eric Mazur 教授研究组在飞秒激光与物质相互作用研究的过程中,发现利用飞秒激光在一定气体环境下照射硅片可在硅表面激光辐照区产生微米量级的尖峰结构^[3]。至1999年,他们发展了这种微观构造硅表面的新技术,即利用飞秒激光在一定气体环境下刻蚀硅,制备出具有一定刻蚀面积的新材料。本来灰色有光泽的硅表面在刻蚀过的地方肉眼看去完全变成了黑色,因而这种新的硅材料也被称为黑硅^[4]。用超短脉冲激光作用于硅表面,除了飞秒脉冲外,在皮秒和纳秒激光照射下,也可产生尖峰结构。普通硅由于禁带宽度的限制,只能吸收波长低于 $1.1\ \mu\text{m}$ 的光,而哈佛大学制备出的这种微构造过的硅材料具有奇特的光电性质,如对 $0.25\sim 2.5\ \mu\text{m}$ 波长的光几乎全部吸收,具有良好的场致发射特性等。

这种新材料一出现就引起了人们的高度注意,1999年,Scientific American 杂志 Discover,2000年,Los-Angeles 时报科学版,2001年,New Scientist 杂志等都发表专栏文章,评述这一新现象的发现及其潜在的应用性,认为它在遥感、光通讯及微电子等领域都具有重要的潜在应用价值。本文介绍了超快激光微构造硅的形成机理,研究进展及应用前景。

2 微构造形成机理

微构造硅的物理及化学形成机制很复杂,包括硅基底的激光蚀除及熔化,活性离子刻蚀及激光强场下的碎片产生以及烧蚀羽的再沉淀等过程^[5]。虽然利用纳秒、皮秒和飞秒激光脉冲微构造硅表面,均可在硅表面形成准规则排列的微米量级尖峰结构,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^[6]。

纳秒激光作用于固体材料时主要表现出热效应,颗粒的形成源于纳秒激光脉冲的热机制效应^[7]。硅在吸收激光能量后,由于脉冲持续时间大于电子-声子散射的晶格热时间,故有足够的时间在电子与晶格之间建立平衡。继续累积脉冲辐照,硅表面温度会上升到熔点产生液相,经过再沉积最后在锥形顶端和边缘形成颗粒状物质。

在激光与硅材料相互作用过程中会产生表面应力波^[8],表面应力梯度驱动硅液体层从较热区域到较冷区域运动并进行非均匀沉积,导致凸起物的形成。整个尖峰的产生主要是累积激光脉冲不同程度地移走硅基底上的凸起物,并在尖端沉积下来,最终形成尖峰结构。但随着脉冲数的增加,会导致已形成的锥形微结构变小,最终消失。累积更多的脉冲辐照会在激光能量密度大的地方形成较大较深的坑,只在坑的边缘出现少许的微结构。

对于皮秒脉冲激光,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,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。

实验现象也说明在 SF_6 中的刻蚀是一个激光辅助的化学刻蚀过程,而在 N_2 、空气或者真空环境下,仅仅是一个消融的过程^[9]。

3 超快激光微构造硅研究进展

Mazur 研究小组先后做了大量实验探究黑硅锥状形态的成因,其形态同激光脉宽、能量密度、偏振性等的关系^[5]。而黑硅强烈的广谱吸收无疑是最受关注的一个特点,而硫族元素的掺入对黑硅的广谱吸收至关重要。2002年,Mazur 小组报道了在空气中用飞秒激光制备出的黑硅的荧光发光现象,这一发现给了单片

集成微电子器件与光电子器件新的希望^[10]。2004年, Mazur 小组报道了基于黑硅的可见光/近红外(VIS/NIR)光电探测器,其可见光范围内的探测灵敏度比普通商业 PIN 光电探测器高约 10 倍,在 1650 nm 处仍可用^[11]。2006年,德克萨斯大学奥斯汀分校的 Z. H. Huang 等^[12]报道了基于黑硅的光电探测器的制成,并提出产生-再复合机制阐述其光响应。同年, Myers 等^[13]报道了高量子效率的雪崩光电二极管,其在 1064 nm 处的量子效率达到 58%,响应率达到 200 A/W。产生这种增益的确切原因仍需要进一步的研究。

黑硅的应用研究并不仅限于光电器件方面,随着研究的深入,黑硅在生物、化学等方面的应用也被挖掘出并逐渐成为热点。

自从 Mazur 小组报道了发现黑硅以来,国内外已经有大量的关于黑硅的研究工作。目前,法国的 T. Sarnet 等^[14,15]、爱尔兰的 Anofe M. Moloney 等^[16]、伊朗的 Bassam M. A. 等^[17]、复旦大学的赵利^[18~20]以及中国科学院的门海宁等^[21]都已经开展了很多黑硅的研究工作,并取得了初步的研究成果。相比国外黑硅的研究,国内研究起步较迟且不多。复旦大学于 2003 年研究了在 SF₆ 气体中微构造的 2 mm×2 mm 黑硅样品的场发射性质,得到的结果能够与当时研制的最好的场发射源相匹敌,然而黑硅的制备方法却要简单得多^[20]。中国科学院西安光机所于 2006 年报道了利用峰值功率密度高、脉冲作用时间短的飞秒激光加工 N 型单晶硅制备黑硅,并研究了黑硅的荧光发光特性。他们的实验手段较传统的“湿处理”工艺更简单,且与 Mazur 小组的实验相比,无需考虑因使用硫化氢等有毒气体所造成的污染,是一种新的改善硅材料的荧光发射特性的有效方法^[21]。2006 年,中国计量科学研究院报道了不同气体氛围中超短激光脉冲连续照射单晶硅片表面,形成了准规则排列的微米量级尖峰结构,分析了 SF₆ 气体氛围中,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^[22]。近几年,复旦大学等单位研究了不同气压、不同气体环境、不同激光参数(激光通量、脉冲数、脉宽、偏振、照射方向)等对微构造硅表面形貌的影响,获得了控制表面形貌的基本实验参数和规律。他们还研究了以表面微构造硅为基底得到的具有复杂微结构的金属薄膜的光吸收性质以及不同表面形貌的适合增强喇曼光谱测量的黑硅基板对表面增强喇曼散射光谱的影响,并探讨了其物理机理及潜在应用^[22,23]。

理论研究方面,国内外很多单位都做过对飞秒激光与硅相互作用的详细研究,但还没有系统的理论解释飞秒激光与物质的相互作用机制,这一方面的研究主要依靠实验和数值模拟。常用的研究方法有连续介质力学方法、分子动力学模拟等。目前数值模拟的结果能很好地与实验结果匹配。虽然截至目前已经有大量的关于黑硅的研究工作发表,但是人们对黑硅形成机制,其强烈的光谱吸收机制以及其光电器件的高量子效率产生原因等都未十分清楚。因此,这一问题的解决还需要大量的理论和实践相结合的研究工作。

4 微构造硅的光电特性与应用

黑硅材料最引人注目的两个特点是对太阳光具有极低的反射率以及目前测得的宽至近 17 μm 的广谱吸收,这正是其作为探测器、太阳能电池等的材料所具有的独特优点。研究表明,黑硅对可见光吸收的增强主要归结于微构造硅表面周期性结构的多次反射;而其对红外光的强烈吸收则是由于通过掺入高浓度的杂质和缺陷在禁带中引入了深能级,并且缺陷使原来晶格的周期性排列发生偏离,导致在禁带中产生电子能级^[24]。

2001 年, C. Wu 等发表了微构造硅从近紫外到近红外的吸收谱测试结果如图 1 所示^[1],图中最上面的三条曲线分别为尖峰高度为 1~2 μm, 4~7 μm, 10~12 μm 时的微构造硅的吸收率曲线,最下面的是未经刻蚀的晶体硅的吸收率曲线。可以看到,经刻蚀后,即使尖峰高度最矮的微构造硅对光的吸收也比未经刻蚀的晶体硅有极为显著的增强,尤其是对波长 λ>1.1 μm 的光波。0.3~

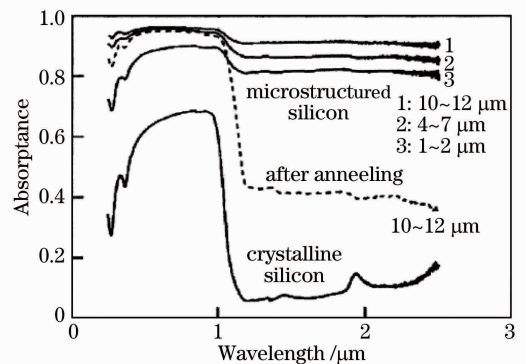


图 1 普通晶体硅及表面微构造硅样品的光吸收曲线
Fig. 1 The light absorption curve of ordinary crystalline silicon and microstructured silicon samples

1.1 μm 波段的吸收率都约在 0.9, 在波长超过禁带边缘的时候, 普通硅的吸收率下降, 但是黑硅的吸收率仍然保持在 0.8 以上。

图 2 中曲线 *a, b, c, d* 分别是退火温度为 775 K 时, 掺有 S, Se, Te 的微构造硅以及普通硅的光吸收特性。在 S, Se, Te 的掺杂中, Te 的扩散系数最小, 在相同退火温度和退火时间下, 掺 Te 黑硅的红外吸收率下降得也最少^[25], 从一定程度上说明, 退火后, 黑硅对红外光的吸收有所降低, 其下降幅度与杂质在硅中的扩散系数有关。

近几年来, 利用几何光学中光的传输理论, 研究了黑硅材料的陷光特性, 以及黑硅表面准规则排列的微米量级锥形尖峰结构的形状和密度对反射次数的影响^[26]。获得黑硅的表面准规则排列的微米量级锥形尖峰结构的高度越高、间距越小和底角越大, 它的陷光效果就越好的结论。

利用三能级光吸收模型分析了微构造硅对太阳光利用的增强, 详细研究了硅中掺入杂质的电离能, 杂质带宽度与光损失的关系, 找出最佳掺杂位置和掺杂带宽, 得到最低的光损失率, 约 35.6%; 并利用多能级光吸收模型分析了在禁带中引入两个中间能级后的硅对太阳光利用的增强, 详细研究了硅中掺入杂质的位置与光损失的关系。得出当引入能级距离导带底 $E_{11} = 0.186 \text{ eV}$, $E_{12} = 0.711 \text{ eV}$ 或者 $E_{11} = 0.409 \text{ eV}$, $E_{12} = 0.934 \text{ eV}$ 时光损失率最小, 约为 32.55%; 此外, 根据细致平衡理论计算了基于硅的三能带太阳能电池的极限转换效率, 得出在硅中引入能带位置为距离导带底 0.362 eV 时能获得约为 54.1% 的极限转换效率的结论^[27,28]。

5 结束语

飞秒激光可避免传统长脉冲红外和可见激光与材料作用时热影响区大的缺点, 可以提高激光微加工的精度; 同时又可克服紫外激光对大多数材料不透明的缺点, 可以在透明介质内部形成介观尺度三维调控的功能微结构。随着飞秒激光技术的不断创新和飞秒激光器的不断发展, 飞秒激光技术将会在更多的领域发挥越来越重要的作用。

微构造硅广谱吸收特性将为根本改变红外探测技术提供可能。红外探测器在军事上有着广泛的应用, 例如夜视、航海和航空、远距离传感、空间探测、目标跟踪等, 特别是在重要的大气窗口 3~5 μm 波段和 8~13 μm 波段。尤其重要的是长波及特长波段红外探测器在导弹的探测、监视和跟踪中有非常重要的意义。现在红外探测器也开始越来越多地进入民用市场, 在光通信、环境检测、医学诊断和微电子装置的热探测等方面得到了广泛的应用。理想的红外探测其材料必须具有良好的红外吸收特性和化学稳定性。直至 16 μm 的增强光吸收使表面微构造硅可望用于增强红外光探测器的效率。凭借硅加工的广泛基础, 适当修改现存的硅探测技术, 开发应用微构造硅的广谱吸收特性将为根本改变红外探测技术提供可能。而且使用硅红外探测器在光通信中有利于器件的集成。目前的激光功率测量中存在着在不同波段使用不同功率计的问题, 不同波段的功率计相互之间难于标定, 而使激光功率测量存在诸多问题。若利用黑硅的广谱吸收特性, 对不同波段的光生载流子效率进行标定, 将可能制备全波段激光功率计。

黑硅的强吸收特性也可使其成为制备高效太阳能电池的理想材料。黑硅在可见光和近红外的光致发光使黑硅可以应用在短距离光通信上。此外, 由于黑硅表面是有规则的微米量级尖峰结构, 研究其场致发射特性, 在平板显示、冷阴极微电子设备等领域具有重要的应用意义。黑硅的应用并不仅限于光电器件方面, 随着研究的深入, 黑硅在生物、化学等方面的应用也被挖掘出并逐渐成为热点。人们从飞秒激光脉冲形成的基质微结构出发将继续寻找新的应用和感兴趣的特性。

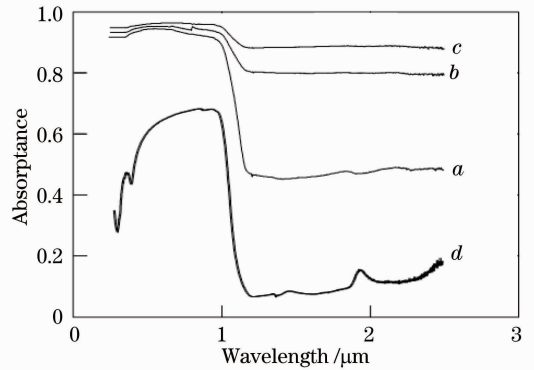


图 2 退火温度为 775 K 时, 掺有 S, Se, Te 的微构造硅的光吸收特性与普通硅的对比

Fig. 2 Light absorption curve of microstructured silicon prepared in S, Se, Te and the trace for crystalline silicon is included for reference

参 考 文 献

- 1 J. Yang, Y. Zhao, X. Zhu. Transition between nonthermal and thermal ablation of metallic targets under the strike of high-fluence ultrashort laser pulses[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, **88**(9): 094101
- 2 Deng Yunpei, Jia Tianqing, Leng Yuxin *et al.*. Experimental and theoretical study on the ablation of fused silica by femtosecond lasers[J]. *Acta Physica Sinica*, 2004, **53**(7): 2216~2220
邓蕴沛, 贾天卿, 冷雨欣 等. 飞秒激光烧蚀石英玻璃的实验与理论研究[J]. *物理学报*, 2004, **53**(7): 2216~2220
- 3 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
- 4 T. H. Her, R. J. Finlay, C. Wu *et al.*. Femtosecond laser-induced formation of spikes on silicon[J]. *Appl. Phys. A*, 2000, **70**(4): 383~385
- 5 A. Pedraza, J. D. Fowlkes, D. H. Lowndes. Self organized silicon microcolumns arrays generated by pulsed laser irradiation[J]. *Appl. Phys. A*, 1999, **69**(7): S731~S734
- 6 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
- 7 Zhu Jingtao, Yin Gang, Zhao Ming *et al.*. Evolution of silicon surface microstructures by picoseconds and femtosecond laser irradiations[J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2005, **245**(1-4): 102~108
- 8 A. J. Pedraza, J. D. Fowlkes, S. Jesse *et al.*. Surface micro-structuring of silicon by excimer-laser irradiation in reactive atmospheres[J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2000, **168**(1-4): 251~257
- 9 M. A. Sheehy, L. Winston. Role of the background gas in the morphology and optical properties of laser-microstructured silicon[J]. *Chem. Mater.*, 2005, **17**(14): 3582~3586
- 10 C. Wu, C. H. Crouch, L. Zhao *et al.*. Visible luminescence from silicon surfaces microstructured in air[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2002, **81**(11): 1999~2001
- 11 J. E. Carey, E. Mazur. High sensitivity silicon-based VIS/NIR photo-detectors[C]. CLEO. San Francisco, CA, 2004
- 12 Z. H. Huang, J. E. Carey, M. G. Liu *et al.*. Microstructured silicon photodetector[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, **89**(3): 033506
- 13 R. A. Myers, R. Farrell, A. M. Karger. Enhancing nearinfrared avalanche photodiode performance by femtosecond laser microstructuring[J]. *Appl. Opt.*, 2006, **45**(35): 8825~8831
- 14 T. Samet, M. Halbwx, R. S. Torte *et al.*. Femtosecond laser for black silicon and photovoltaic cells[C]. *SPIE*, 2008, **6881**: 688119
- 15 M. Halbwx, T. Samet, 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
- 16 Anofe M. Moloney, Liam Wall. Novel black silicon PIN photodiodes[C]. *SPIE*, 2006, **6119**: 61190B
- 17 Bassam M. A., Parvin P., Sajad B. *et al.*. Measurement of optical and electrical properties of silicon microstructuring induced by ArF excimer laser at SF₆ atmosphere[J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2008, **254**(9): 2621~2628
- 18 X. Chen, J. T. Zhu, G. Yin *et al.*. Thermal diffusivity of surface-microstructured silicon measured by photothermal detection technique[J]. *Materials Lett.*, 2006, **60**(1): 63~66
- 19 J. T. Zhu, G. Yin, M. Zhao *et al.*. Evolution of silicon surface microstructures by picosecond and femtosecond laser irradiations[J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2005, **245**(1-4): 102~108
- 20 Zhao Ming, Su Weifeng, Zhao Li. Microstructured silicon—a new type of opto-electronic material [J]. *Physics*, 2003, **32**(7): 455~457
- 21 Men Haining, Cheng Guanghua, Sun Chuandong. Microstructure and fluorescence property of silicon fabricated by femtosecond laser[J]. *High Power Laser and Particle Beams*, 2006, **18**(7): 1081~1084
门海宁, 程光华, 孙传东. 飞秒激光作用下的硅表面微结构及发光特性[J]. *强激光与粒子束*, 2006, **18**(7): 1081~1084
- 22 Li Ping, Wang Yu, Feng Guojin *et al.*. Study of silicon micro-structuring using ultra-short laser pulse[J]. *Chinese J. Lasers*, 2006, **33**(12): 1691~1699
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): 1691~1699
- 23 Liu Yang. The optical properties of femtosecond laser microstructured silicon[D]. Shanghai: Fudan University, 2007
刘洋. 飞秒激光微构造硅的光学特性[D]. 上海: 复旦大学, 2007
- 24 Y. L. Wang, S. Y. Liu, Y. Wang *et al.*. Infrared light absorption of silver film coated on the surface of femtosecond laser microstructured silicon in SF₆[J]. *Mater. Lett.*, 2009, **63**(30): 2718~2720
- 25 Brian R. Tul. Femtosecond laser ablation of silicon; Nanoparticles, doping and photovoltaics[D]. Harvard University, 2007
- 26 He Huili, Chen Changshui, Wang Fang *et al.*. Study of microstructured silicon on the surface morphology characteristics of light trapped[J]. *Chinese J. Quantum Electronics*, 2011, **28**(5): 617~621
何慧丽, 陈长水, 王芳 等. 微构造硅表面形貌的陷光特性研究[J]. *量子电子学报*, 2011, **28**(5): 617~621
- 27 Wang Fang, Chen Changshui, He Huili *et al.*. Analysis of sunlight loss for femtosecond laser microstructured silicon and its solar cell efficiency[J]. *Appl. Phys. A: Materials Science & Processing*, 2010, **103**(4): 977~982
- 28 J. Fang, C. S. Chen, F. Wang *et al.*. Analysis of sunlight loss for femtosecond microstructured silicon with two impurity bands[J]. *Chinese Physics B*, 2011, **20**(7): 074202