

文章编号: 1005-5630(2015)05-0402-05

新型微纳结构硅宽谱高效吸收效率的 量化分析

彭 滢^{1,2,3}, 陈向前^{1,2,3}, 朱亦鸣^{1,2,3}

(1. 上海理工大学 光电信息与计算机工程学院, 上海 200093;

2. 上海理工大学 上海市现代光学系统重点实验室, 上海 200093;

3. 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: 飞秒激光制备的微纳结构硅材料由于其在可见光和近红外波段都有很高的吸收而在硅基光电、光电探测器以及超疏水设备等方面都具有重要应用。然而,其高宽谱高效吸收特性的机理从没有被准确量化,这在很大程度上限制了这类材料的进一步发展与应用。通过实验,量化了飞秒激光制备的微纳结构硅的不同吸收影响因素,包括硅衬底的掺杂以及在激光制备过程中使用掺杂剂在材料中引入的杂质,激光制备过程中形成的增强光吸收的无序的表面微纳结构等因素。通过这些分析,确定了硅衬底的掺杂比激光制备过程中引入的硫杂质的掺杂对于红外波段的吸收有更大的贡献,此外,该种以硅衬底的掺杂为主要红外吸收介质的材料具有耐退火性。这些结果对设计和制造高效率的光电器件有着重要影响。

关键词: 微纳结构; 吸收效率; 硅

中图分类号: O 0437 **文献标志码:** A **doi:** 10.3969/j.issn.1005-5630.2015.05.006

Quantitative analysis for micro/nano-structure silicon with wide spectrum and high absorption efficiency

PENG Yan^{1,2,3}, CHEN Xiangqian^{1,2,3}, ZHU Yiming^{1,2,3}

(1. School of Optical-Electrical and Computer Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China;

2. Shanghai Key Laboratory of Modern Optical System, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China;

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

Abstract: Due to the high absorption efficiency in both visible and infrared wave bands, micro/nano-structure silicon prepared by femtosecond laser has many important applications in the silicon-based optoelectronics, photoelectric detectors and super hydrophobic devices. However, the mechanism of the absorption characteristics with wide spectrum and high efficiency has never been quantified accurately, which limits further development and application of this kind of material. Therefore, we experimentally quantified the different

收稿日期: 2015-06-02

基金项目: 国家重大仪器专项(2011YQ150021, 2012YQ15009205); 上海市教育委员会上海市教育发展基金会“晨光计划”(12CG54)

作者简介: 彭 滢(1982—), 女, 副教授, 主要从事飞秒脉冲激光制备硅基微纳结构、太赫兹技术等方面的研究。E-mail: py@usst.edu.cn

通信作者: 朱亦鸣(1979—), 男, 教授, 主要从事超快光学、超快电子学、太赫兹技术应用等方面的研究。E-mail: ymzhu@usst.edu.cn

absorption factors of the micro/nano-structure silicon prepared by femtosecond laser, including the dopant impurities in the silicon substrate, doping impurities induced during the laser fabrication process, absorption enhancement from the surface amorphous light-trapping structure. By these analyses, we determine that as compared to the doping sulfur impurities induced during the fabrication process, dopant impurities in the silicon substrate can contribute much more to the infrared absorption. Furthermore, the material is annealing-insensitive. These results have important influence on the design and manufacture of high efficiency optoelectronic devices.

Keywords: micro/nano-structure; absorption efficiency; silicon

引 言

锥形微米/纳米结构可有效降低入射光从空气到硅表面的反射,但这种结构对硅能带下的红外吸收并没有促进作用。Mazur 等在 SF_6 气体环境下用飞秒激光脉冲重复照射硅表面,从而在飞秒激光制备微纳结构硅的过程中掺入了硫杂质,因此引入另一种微纳结构的吸收机制,使得这种新型飞秒激光制备的微纳结构硅(LFMS)在硅基光电材料、光探测器和疏水器件方面均具有重要的应用价值^[1-4]。在宽光谱范围内影响这种特殊的 LFMS 红外吸收效率的因素有:硅衬底的掺杂杂质^[5]、制备过程中硫杂质的掺入^[6]以及表面的无序结构^[7-8]。基于不同的制备过程,每个因素对 LFMS 材料的影响都不同。例如,LFMS 一般在含硫气体环境下制备,因此硫元素取代了晶格中的硅,从而提高了红外吸收效率^[9]。另一方面,硅衬底的掺杂杂质(如磷)也会影响红外吸收,即使这个影响甚微,但在表面无序结构的影响下也可以累积成显著的效果^[5-7]。因此,不同的因素都对 LFMS 的红外吸收有影响。在高效光电器件的设计和制备中,如果我们可以量化每种因素对后期器件的影响,将会极大优化器件的性能以及降低成本。因此,本文着重研究了影响吸收效率的各个因素以及量化分析的方法。

1 实验

首先,在真空中和传统的 SF_6 气体环境中分别制备 LFMS 材料,并在实验中确保它们有相似的红外吸收效率($>90\%$);其次,使用高温退火工艺来区分活性硫杂质与表面无序结构对吸收的贡献;再次,确定硅衬底中的掺杂杂质对于吸收的贡献;最后,通过比较这些数据,可以得到每一种因素对总的吸收效率的贡献,其可用于设计和优化不同的制作方法和参数制备的 LMFS 材料。

1.1 实验装置

实验中,我们在硅片表面制备了二维的具有大深宽比的微纳硅结构。图 1 为实验装置,实验使用的光源是飞秒激光钛宝石再生放大系统,其产生的飞秒激光中心波长为 800 nm,重复频率为 1 kHz,脉冲宽度为 130 fs。飞秒激光脉冲通过一个焦距为 1 m 的透镜会聚后透过厚度为 0.4 mm 的石英窗片入射到硅片表面。分别在 SF_6 以及真空环境下制备样品作对比实验。为了避免残留杂质对气体氛围的影响,在两个独立的腔室中分别制备微纳结构样品。在真空环境下制备样品需使真空腔室压强维持在 10^{-4} Torr ($1\text{Torr}=133.322\text{ Pa}$)左右,而在 SF_6 气氛中制备样品则需要将腔内的压强抽至 10^{-4} Torr 再充入压强为 500 Torr 的实验背景气体 SF_6 。真空腔室被安装在二维步进电机上进行垂直于激光方向的左右和上下两个维度的扫描。实验所用硅片(单晶硅,n 型磷掺杂,电阻率为 $0.01\sim 0.02\ \Omega\cdot\text{cm}$)被固定在腔室内,会聚的飞秒激光脉冲垂直照射在其 100 晶向面上。用 CCD 光束探测

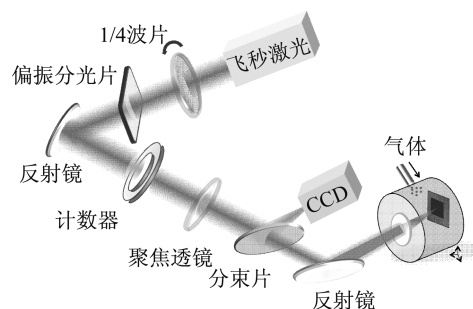


图 1 制备微纳结构硅的实验装置图

Fig. 1 Experimental setup for the fabrication of micro/nano-structure silicon

用 CCD 光束探测

器监测照射在样品表面的激光光斑,通过调节透镜与硅片之间的距离确保每个光斑的直径为 $300\ \mu\text{m}$ 。此外,激光强度通过一个 $1/4$ 波片和一个偏振分束片组合来进行调节,硅表面一次所接受的脉冲数目则由一个脉冲快门来控制。材料的吸收效率是由一个配备了积分球以收集所有透过以及反射光的 UV/Vis/NIR 光谱仪测量的。样品的吸收效率 A 通过公式 $A=1-R-T$ 计算得出,其中 T 是透过率, R 是反射率。为了制备出一块足够大面积的材料用于光学反射率和透射率的光谱测量,我们在水平方向以速度 V (宽度 a)扫描直线,在竖直方向两个相邻的水平扫描区域之间有一个纵向位移 D ,从而在硅片表面制备二维激光烧蚀结构。根据公式 $N=a^2 f/(VD)^{[10]}$,照射到硅片表面各处(除了边界)的激光的脉冲数 N 都是 $1\ 000$ ($a=300\ \mu\text{m}$,激光重复频率 $f=1\ \text{kHz}$, $V=1\ 200\ \mu\text{m/s}$, $D=75\ \mu\text{m}$)。

在进行量化分析之前,我们需要先明确 LMFS 材料的所有吸收因素。首先,考虑硅衬底中的初始掺杂杂质磷对于吸收的影响。实验中所用单晶硅是一种低电阻率的样品($0.01\sim 0.02\ \Omega\cdot\text{cm}$,相应的磷掺杂浓度为 $10^{18}\ \text{cm}^{-3}$),其中磷杂质可以增强红外吸收。其次,激光制备过程中引入的掺杂会使吸收效率达到一个更高的水平。一种杂质,比如硫杂质,可以在激光与 SF_6 气体以及硅片的相互作用过程中被嵌入到微纳结构的表面层,从而增强材料对光的吸收^[8]。再次,考虑陷光结构辅助下的磷杂质的吸收。尖峰与平板材料吸收效率的差异主要是由于尖峰材料其粗糙的表面的多次反射作用,陷光材料本身并没有创造或者隐含任何吸收机制,但是每一次反射都会为入射光或反射光提供折射回材料并且被磷杂质吸收的机会。当这些小的吸收贡献被许多次反射累积起来,整个红外吸收就会被大大增强。最终,在形成结构的过程中,一层无序结构(包括硅纳米晶,纳米孔以及杂质)将会形成并覆盖在尖峰表面,这也可以增强某个子带隙的吸收^[8-11]。因此,在真空中制备的 LFMS 材料有三个因素对总的吸收效率有贡献:磷杂质、陷光结构以及无序材料。而在 SF_6 气体中,则有四个因素:磷杂质、硫杂质、陷光结构以及无序材料。

1.2 样品制备与参数

为了清楚地量化 LFMS 中这些因素对于吸收的贡献及影响,有必要在进行任何处理之前制作具有相似吸收效率的样品。在真空中与 SF_6 中用不同激光能量制备的尖峰结构具有不同的平均峰值高度^[12-13],因此,为了实现与 SF_6 中制备的样品具有相似的光吸收效率($>90\%$),我们采用了真空中制备的样品的平均峰高比 SF_6 中的高很多的办法。这些峰的典型尺寸如下:真空中与 SF_6 中制备的样品的峰平均高度分别约为 $56\ \mu\text{m}$ 和 $14\ \mu\text{m}$;相应的基底宽度分别为 $25\ \mu\text{m}$ 和 $8\ \mu\text{m}$ 。相应的吸收效率如图 2 所示, SF_6 中制备的样品与真空中制备的样品的吸收效率在整个光谱范围都保持在 90% 以上,并且两个样品的吸收效率在整个波段的差值都在 5% 以内。因此,这些吸收效率基本一致的样品可用于后面的测试。再将样品放进充着流动氩气的退火炉中进行退火,退火时间为 $5\ \text{min}$,退火温度分别为 $600\ ^\circ\text{C}$ 、 $800\ ^\circ\text{C}$ 和 $1\ 000\ ^\circ\text{C}$ 。退火炉的温度变化率是 $100\ ^\circ\text{C/s}$ (AccuThermo AW610,快速退火系统)。

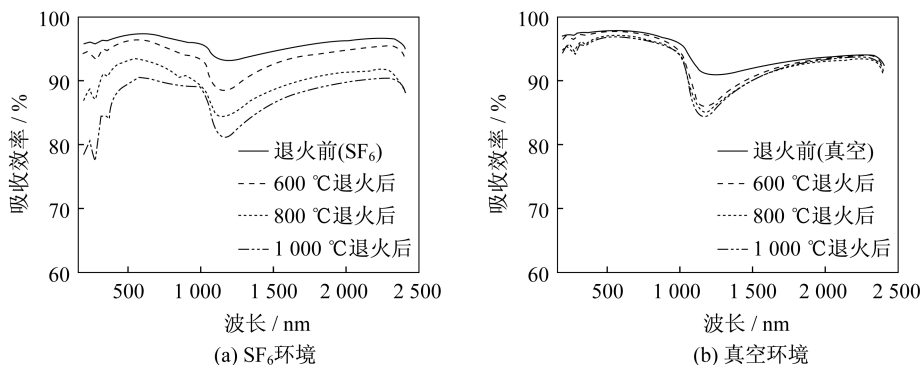


图 2 SF_6 与真空环境下制备的样品在退火前后吸收效率的对比图

Fig. 2 The comparison of absorption efficiency between annealing and un-annealing samples prepared in SF_6 and vacuum

2 实验结果与讨论

从图2可以看到温度越高, SF_6 中制备的样品的吸收效率快速下降, 而真空中制备的样品的吸收效率除了 1 100 nm 附近一小段波段几乎没有改变。退火前后样品对比的 SEM 图片如图3所示, 可以看到两种环境下制备的微纳结构在退火前后都没有明显的改变。但是在高温退火条件下, 表面无序材料会发生显著重结晶而变为晶体硅, 从而硫杂质对于红外吸收的贡献可以完全被去除(微观区域的硫杂质的平均浓度为 $3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ [5-14]), 真空中由于没有硫元素的流失则吸收效率几乎不受影响。

在 1 100 nm 波段附近两种环境下制备的样品的吸收效率降低, 理论上可以认为是由于退火过程中微纳结构结晶变化引起的。单晶硅的带隙是 1.1 eV, 因此只有波长低于 1 100 nm 的入射光子能被有效吸收以创建自由载流子。当硅片表面形成微纳结构时, 在磷杂质的作用下陷光结构增强了红外吸收。此外, 还形成了一层无序材料覆盖在尖峰表面。无序材料包括硅纳米晶, 纳米孔以及杂质, 这些可以增加光的多次反射, 从而促进杂质对于光的吸收。在高温退火环境下, 这些无序材料会再结晶, 但是即使这样也不能完全消除材料对于带隙以下的吸收。为了进一步验证这一原因, 我们用 X 射线衍射仪(XRD)测试了退火前后样品的晶化程度, 如图4所示。通过在 69° 位置的衍射峰可以看出, 两种环境中制备的微纳结构硅在退火后衍射峰的宽度均变窄, 接近于单晶硅的峰, 但是还是比单晶的峰略宽一些。因此, 可以确定该区域在 1 100 nm 附近波段的吸收在退火后会降低, 但不会降低至原始衬底硅的吸收水平。

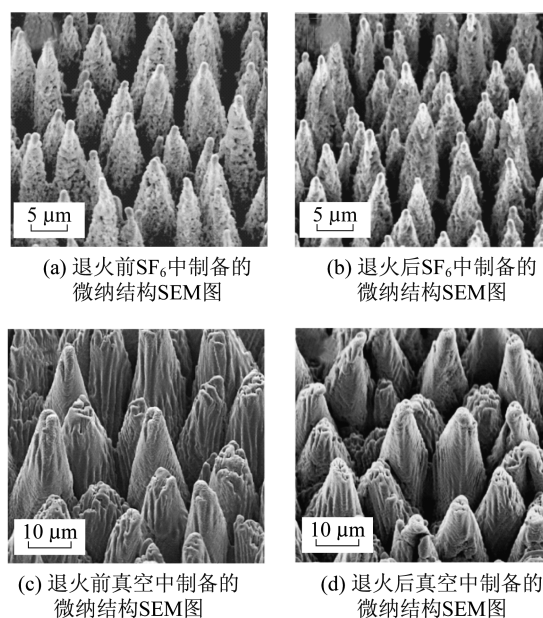


图3 微纳结构的 SEM 图片

Fig. 3 SEM pictures of micro/nano-structures

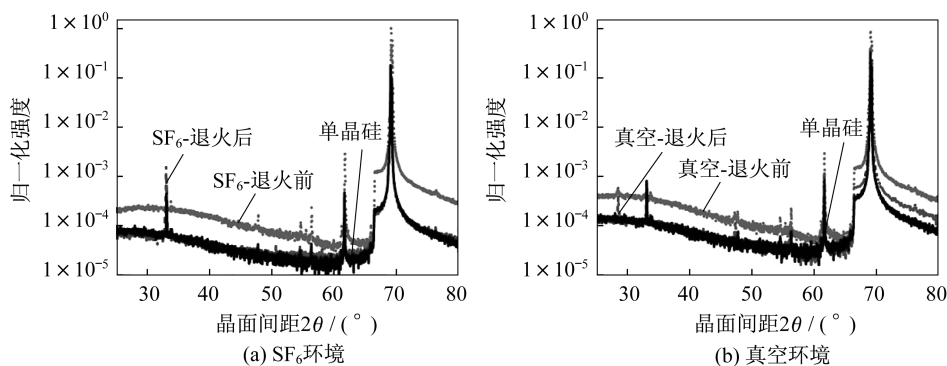


图4 单晶硅在 SF_6 和真空环境中各自制备的微纳结构硅在退火前和 $1\ 000^\circ\text{C}$ 退火后的晶面间距

Fig. 4 The interplanar crystal spacing of single crystal silicon and microstructured silicon fabricated in the ambient of SF_6 and vacuum before and after $1\ 000^\circ\text{C}$ annealing

对于真空而言, 无序材料在不同波段对光吸收的贡献可以通过退火前后的吸收差别计算出来。而对 SF_6 而言, 退火引起吸收改变的原因有两部分: 硫杂质和无序材料。考虑到无序材料的成分在退火后基本上是相同的, 而且无序材料仅覆盖在尖峰的表面, 因此, SF_6 中的无序材料对于吸收的贡献可以根据两种环境中制备的结构尖峰高度比计算出来。此后, 硫杂质作为波长的函数对于吸收的贡献就可以被计算出来了。

结合以上提供的累积数据以及单晶硅的吸收系数, 通过陷光结构增强的吸收也可以被推断出来。需

要强调的是陷光结构本身是不吸收光的,但它可以促进光被磷杂质吸收。因此,如果硅衬底中仅有微量的磷杂质,两种情况 LMFS 的吸收效率在退火后应当是相同的。为了验证这一点,我们通过使用高阻硅(20 000~28 000 Ω·cm)来重复实验,相应的结果如图 5 所示。由图可以清楚地看出,在真空中制备的 LFMS 材料不再如 SF₆ 中制备的材料一样具有高吸收效率,此外,在退火后,两种情况下的吸收效率曲线几乎彼此重叠。与图 2 相比较,我们可以更好地理解,陷光结构对于吸收的增强只有在衬底中具有磷掺杂或者制备过程引入新的掺杂才可以实现。

综上所述,量化 LFMS 材料的所有吸收贡献因素的表达式可以归纳为

$$A = A_{ps} + A_s + A_{dm} + A_{pLT} \quad (1)$$

式中:A 是总的吸收效率;A_{ps},A_s,A_{dm},A_{pLT} 分别是硅衬底中的磷杂质、硫杂质、表面无序材料、陷光结构中的磷杂质对于吸收的贡献。A_{ps} 可以从单晶硅的吸收曲线中得到^[7],其中单晶硅两个表面之间的多次反射大大提高了衬底中磷杂质的吸收。A_{dm} 可以从真空环境下制备的样品退火前后的吸收差别得到。A_s 可以通过结合 A_{dm} 与 SF₆ 环境下制备的样品退火前后的吸收差别得到。A_{pLT} 可以通过 A_{ps} 与退火后的吸收的差别得到。以 2 000 nm 波长为例,真空环境以及 SF₆ 样品的各个相对吸收贡献因素如表 1 所示。

在 SF₆ 情况下,比例被确定为 A_{dm}:A_s:A_{pLT}:A_{ps}=0.25:5.75:25:65;而在真空的情况下,该值为 A_{dm}:A_s:A_{pLT}:A_{ps}=1:0:27:65。显而易见,在不存在硫杂质的情况下,高吸收效率依然可以通过陷光结构与使用磷掺杂低阻抗硅衬底的组合来实现。此外,每一个影响红外吸收贡献因素的数据累积将大大有益于基于微纳结构硅的光电器件的制备。

3 结 论

本文在光谱范围 200~2 500 nm 内,量化分析了飞秒激光制备的微纳结构中的影响吸收效率的不同因素,包括衬底所掺杂的杂质(磷),制备过程中硫的掺杂,内部结构吸收增强和表面无序材料等因素。经过实验分析可确定,衬底中的磷杂质、内部结构对吸收起主要作用。这些结果对后期设计和制备高效率的半导体器件具有指导作用。

参考文献:

[1] HER T, FINLAY R J, WU C, et al. Microstructuring of silicon with femtosecond laser pulses[J]. Applied Physics Letters, 1998, 73(12): 1673-1675.

[2] PENG Y, ZHANG D S, CHEN H Y, et al. Differences in the evolution of surface-microstructured silicon fabricated by femtosecond laser pulses with different wavelength[J]. Applied Optics, 2012, 51(5): 635-639.

[3] PRIOLO F, GREGORKIEWICZ T, GALLI M, et al. Silicon nanostructures for photonics and photovoltaics [J]. Nature Nanotechnology, 2014, 9(1): 19-32.

[4] MAILLOA J P, AKEY A J, SIMMONS C B, et al. Room-temperature sub-band gap optoelectronic response of hyperdoped silicon[J]. Nature Communications, 2014, 5: 3011.

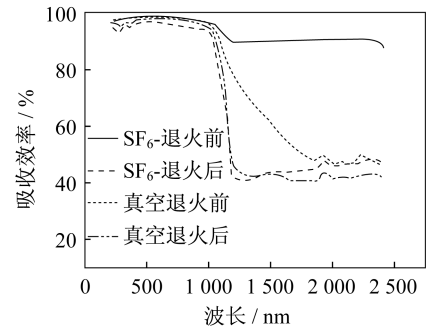


图 5 高阻硅制备的 LFMS 材料的吸收曲线图(电阻率:20 000~28 000 Ω·cm)

Fig. 5 The absorption curve of LFMS prepared by high resistance silicon (resistivity:20 000~28 000 Ω·cm)

表 1 源于不同因素的吸收效率

Tab. 1 The absorption efficiency of different factors				
吸收效率	SF ₆ /%	标准偏差/%	真空/%	标准偏差/%
A	96	0.12	93	0.04
A _{dm}	0.25	0.02	1	0.04
A _s	5.75	0.14	0	0
A _{ps}	65	0.01	65	0.01
A _{pLT}	25	0.13	27	0.05

注:表中数据是退火温度为 1 000 °C 时的数据。

参考文献:

- [1] KOGLIN J E, CHEN C M, CHONKO J C, et al. Hard X-ray optics; from HEFT to NuSTAR[J]. SPIE, 2004, 5488: 856-866.
- [2] WEISSKOPF M C, O'DELL S L, ELSNER R F, et al. Advanced X-ray astrophysics facility (AXAF): an overview[J]. SPIE, 1995, 2515: 312-329.
- [3] KUNIEDA H, ISHIDA M, ENDO T, HIROHIKO Y, et al. X-ray telescope onboard Astro-E: optical design and fabrication of thin foil mirrors[J]. Applied Optics, 2001, 40(4): 553-564.
- [4] KOGLIN J E, CHRISTENSEN F E, CRAIG W W, et al. NuSTAR hard X-ray optics[J]. SPIE, 2005, 5900: 2-7.
- [5] DEBOO B, SASIAN J. Precise focal-length measurement technique with a reflective Fresnel-zone hologram[J]. Applied Optics, 2003, 42(19): 3903-3909.
- [6] 黄卫佳. 光学和光学仪器——光学传递函数——测量原理和步骤[J]. 光学仪器, 2008, 30(1): 90-94.
- [7] 卢振武, 刘华, 李凤有. 利用曲面计算全息图进行非球面检测[J]. 光学精密工程, 2004, 12(6): 555-559.
- [8] 许英朝, 周平, 张新. 三次位相传播中的波像差及在CGH中衍射级次的分离[J]. 光学精密工程, 2008, 16(11): 2104-2109.
- [9] 胡特, 张海涛, 宠永杰, 等. 计算全息检测非球面的模拟计算研究[J]. 激光杂志, 2009, 30(1): 44-46.
- [10] 梁柱. 光学原理教程[M]. 北京: 北京航空航天大学出版社, 2005.
- [11] BURGE J H. Applications of computer generated holograms for interferometric measurement of large aspheric optics[J]. SPIE, 1995, 2576: 258-269.

(编辑: 刘铁英)

(上接第406页)

- [5] KIM T G, WARRENDER J M, AZIZ M. Photoluminescence properties peculiar to the Mn-related transition in a lightly alloyed ZnMnO thin film grown by pulsed laser deposition[J]. Applied Physics Letters, 2006, 88(24): 241902.
- [6] WU C, CROUCH C H, ZHAO L, et al. Near-unity below-band-gap absorption by microstructured silicon[J]. Applied Physics Letters, 2001, 78(13): 1850-1852.
- [7] PENG Y, CHEN X Q, ZHOU Y Y, et al. Annealing-insensitive "black silicon" with high infrared absorption[J]. Journal of Applied Physics, 2014, 116(7): 073102.
- [8] CROUCH C H, CAREY J E, SHEN M, et al. Infrared absorption by sulfur-doped silicon formed by femtosecond laser irradiation[J]. Applied Physics A, 2004, 79(7): 1635-1641.
- [9] SIMMONS C B, AKEY A J, KRICH J J, et al. Deactivation of metastable single-crystal silicon hyperdoped with sulfur[J]. Journal of Applied Physics, 2013, 114(24): 243514.
- [10] SARNET T, HALBWAX M, TORRE R S. Femtosecond laser for black silicon and photovoltaic cells[J]. SPIE, 2008, 6881: 688119.
- [11] CROUCH C H, CAREY J E, WARRENDER J M, et al. Comparison of structure and properties of femtosecond and nanosecond laser-structured silicon[J]. Applied Physics Letters, 2004, 84(11): 1850-1852.
- [12] PENG Y, WEN Y, ZHANG D S, et al. The optimal relation between laser power and pulse number for the fabrication of surface-microstructured silicon[J]. Applied Optics, 2011, 50(24): 4765-4768.
- [13] PENG Y, CHEN H Y, ZHU C G, et al. The effect of laser wavelength on the formation of surface-microstructured silicon[J]. Materials Letters, 2012, 83: 127-129.
- [14] SHER M J, MAZUR E. Intermediate band conduction in femtosecond-laser hyperdoped silicon[J]. Applied Physics Letters, 2014, 105(3): 032103.

(编辑: 刘铁英)