

## 真空环境下飞秒激光制备的微构造硅的吸收和退火特性

陈向前, 彭滢, 方丹, 周云燕, 刘姝祺, 蔡斌, 朱亦鸣

(教育部光学仪器与系统工程研究中心 上海市现代光学系统重点实验室  
上海理工大学 光电信息与计算机工程学院, 上海 200093)

**摘要:** 在真空环境下利用飞秒激光制备的“黑硅”材料, 其形貌与 SF<sub>6</sub> 气氛中制备的“黑硅”材料有着很大的区别。为了研究这种真空环境下制备的微构造硅的相关光学特性, 通过改变入射脉冲能量研究其峰值变化以及吸收特性, 发现当峰值达到一定高度时其对 200~2500 nm 波段的光波有 95% 左右的吸收效率, 这与 SF<sub>6</sub> 气氛中制备的微构造硅的吸收效率不相上下。最后对两种环境下制备的“黑硅”样品进行退火处理, 发现真空环境下制备的“黑硅”材料比 SF<sub>6</sub> 气氛中制备的“黑硅”样品具有更好的耐退火性。这些结果对于利用真空环境下制备的微构造硅制作红外传感器具有重要意义。

**关键词:** 黑硅; 微构造; 吸收效率; 退火; 红外传感器

**中图分类号:** O436 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-2276(2014)02-0398-06

## Micro-structured silicon fabricated by femtosecond laser pulse for infrared sensor

Chen Xiangqian, Peng Yan, Fang Dan, Zhou Yunyan, Liu Shuqi, Cai Bin, Zhu Yiming

(Engineering Research Center of Optical Instrument and System, Ministry of Education, Shanghai Key Lab of Modern Optical System, School of Optical-Electrical and computer Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China)

**Abstract:** It is found that the black silicon fabricated by femtosecond laser in the vacuum is different from that fabricated in the gas atmosphere of SF<sub>6</sub>. To study the related optical properties of this micro-structured silicon fabricated in the vacuum, the changes of its peak height and absorptance were studied by changing the energy of laser pulse. It is found that the microstructures fabricated in the vacuum can also reach the absorptance of ~95% in the spectral range of 200~2500 nm as that fabricated in the gas atmosphere of SF<sub>6</sub>. Finally, by annealing the black silicon fabricated in two different environments, the black silicon fabricated in the vacuum has better annealing resistance. These results are very significative for the fabrication of infrared sensor.

**Key words:** black silicon; microstructure; absorptance; annealing; infrared sensor

收稿日期: 2013-06-12; 修订日期: 2013-07-13

基金项目: 上海市重点学科项目第三期工程(S30502); 科技部国家重大基础研究项目 973 计划(2012CB934203); 上海市教育委员会-上海市教育发展基金会“晨光计划”(12CG54); 中国国家自然科学基金会(61007059, 11104186, 61138001, 11174207); 国家重大仪器专项(2011YQ150021, 2012YQ150092, 2012YQ140005); 上海市基础研究重点项目(12510502300)

作者简介: 陈向前(1990-), 男, 硕士生, 主要从事飞秒脉冲激光制备硅基光伏材料方面的研究。Email: kuailecxq@163.com

导师简介: 彭滢(1982-), 女, 副教授, 博士, 主要从事飞秒脉冲激光制备硅基光伏材料以及超快光学、超快电子学、太赫兹技术应用三者交叉领域的理论和实验等方面的研究。Email: py@usst.edu.cn

## 0 引言

利用飞秒激光在一定气体环境中制备“黑硅”材料,比较有代表性的方法就是在  $\text{SF}_6$  气氛中制备。这种在  $\text{SF}_6$  气体中制备的“黑硅”材料由于其表面具有特殊的微米量级结构使得其在超宽波段范围内(200~2 500 nm)都有很高的吸收效率,此种微结构材料在红外传感器、光通信以及光伏电池等领域都有着重要的潜在应用价值<sup>[1-2]</sup>,因此,国内外许多科研小组针对“黑硅”的制备方法以及其各种特殊光学性质展开了大量研究<sup>[3-7]</sup>。

在制作红外传感器的工艺中,杂质激活就是使掺杂原子与周围的硅原子形成共价键链接,这样就可以形成 PN 结,最终的器件才得以工作,而杂质激活的途径就是对材料进行高温退火处理。另外,利用飞秒激光在  $\text{SF}_6$  气氛中制备出来的“黑硅”材料表面比较粗糙,这种结构在光电器件中非常容易复合载流子从而使得光电器件的响应度以及灵敏度降低,也需要通过退火来解决。这就要求在制备过程中对其进行多次退火处理。然而对  $\text{SF}_6$  气氛中制备的“黑硅”材料进行退火处理,其吸收效率会明显下降,原因是退火过程中其内部杂质湮灭,大量的硫杂质溢出。总而言之, $\text{SF}_6$  气氛中制备的“黑硅”材料具有较差的耐退火性<sup>[8]</sup>,不适合用于制作需要高吸收效率的光电器件。因此,文中针对这一状况,对另一种“黑硅”制备方法(即真空中制备)制备出来的“黑硅”材料的退火特性进行研究,并对两种方法制备的“黑硅”材料的退火特性的原因进行了深入分析。

## 1 实验装置

制备“黑硅”材料的实验系统装置图如图 1 所示。实验使用的光源是飞秒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 100 cm 的透镜会聚后透过厚度为 0.4 mm 的真空室窗片,垂直入射到样品表面,样品表面处的激光光斑半径为 150  $\mu\text{m}$ 。实验中使用二维步进电机在左右和上下两个维度上进行扫描,控制步进电机的运动速度(1200  $\mu\text{m}/\text{s}$ )使硅片(单晶硅,晶向(100),n 型磷掺杂,电阻率为 0.01~0.02  $\Omega \cdot \text{m}$ )的表面被均匀照射,从而使硅片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<sup>[9]</sup>。在真空环境下制备“黑硅”样品只需将真空腔抽至  $10^{-2}$  Pa,不需要充入背景气体直接用激光脉冲照射硅片表; $\text{SF}_6$  气氛中制备“黑硅”材料则需要将腔内的压强抽至  $10^{-2}$  Pa 以下再充入压强为 65 KPa 的实验背景气体  $\text{SF}_6$ 。

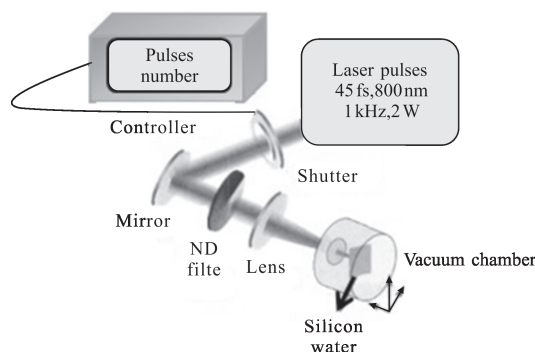


图 1 制备“黑硅”样品的实验装置图

Fig.1 Experimental setup for the fabrication of "black silicon"

## 2 不同入射脉冲能量制备的“黑硅”样品峰高变化情况研究

图 2 是扫描电子显微镜(SEM)拍到的两种环境下制备的“黑硅”样品的表面形貌。显然两种方法制备出来的“黑硅”材料的表面形貌有着很大的区别,图 2(a)为功率 1.0 mJ,脉冲数 1000, $\text{SF}_6$  气氛中制备的“黑硅”材料的表面微结构,其峰顶端有个小球,峰表面比较粗糙,峰高约 14  $\mu\text{m}$ ;而图 2(b)为功率 1.2 mJ,脉冲数 1000,在真空环境下制备的“黑硅”材料表面微结构其峰顶端没有圆球,峰表面比较光滑,峰高约 55  $\mu\text{m}$ 。

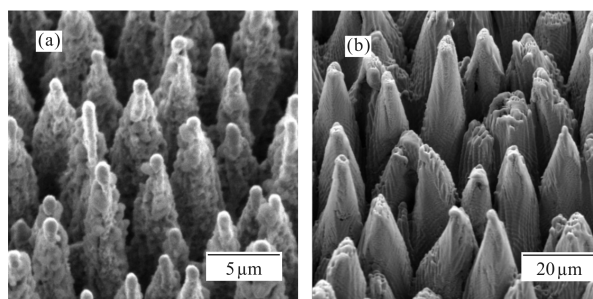


图 2 SEM 所观察到的硅表面微结构图(观察角度均为倾斜 45°)

Fig.2 SEM photos of surface-microstructured silicon (viewed at angle of 45° from surface normal)

保持其他所有实验条件不变,只改变入射的脉冲能量,分别在  $\text{SF}_6$  气氛中与真空环境下制备两组“黑硅”样品,通过扫描电子显微镜分别观测其表面

形态,并对两组“黑硅”样品的峰高进行测量,结果如表 1 所示。在  $\text{SF}_6$  和真空气氛中制备的“黑硅”材料的尖峰结构随着入射脉冲能量的改变均呈现规律性变化:硅表面的尖峰高度先是随着入射脉冲能量的升高而增加,然而当入射脉冲能量增大到一定程度时,入射脉冲能量的继续增大会导致尖峰高度的降低。尖峰高度在开始阶段的增加是由于激光的消融作用;而过高的能量在前几百个脉冲入射后无法穿透到硅材料深处,聚集在硅表面的能量除了引发最外层的硅材料的飞溅,还使次外层的硅一直处于熔融状态,这种状态阻碍了尖峰结构的形成,即使后继能量顺利导入内部,但由于前一部分脉冲对尖峰结构的形成并无贡献,因此表面的尖峰高度反而有所降低<sup>[10]</sup>。

表 1 不同功率制备的“黑硅”材料的尖峰几何测量数据

Tab.1 Data of micro-cone of "black silicon" produced by different powers

Environment and energy per pulse	Peak height / $\mu\text{m}$	Environment and energy per pulse	Peak height / $\mu\text{m}$
SF <sub>6</sub> -0.2 mJ	3.2	vacuum-0.2 mJ	2.5
SF <sub>6</sub> -0.4 mJ	5.4	vacuum-0.4 mJ	7.2
SF <sub>6</sub> -0.6 mJ	8.2	vacuum-0.6 mJ	15.3
SF <sub>6</sub> -0.8 mJ	10.3	vacuum-0.8 mJ	30.8
SF <sub>6</sub> -1.0 mJ	14.4	vacuum-1.0 mJ	48.5
SF <sub>6</sub> -1.2 mJ	14.5	vacuum-1.2 mJ	56.4

### 3 不同入射脉冲能量制备的“黑硅”样品的吸收特性

用 LAMBDA 1050 分别测出在两种环境下制备的两组“黑硅”样品的反射率  $R$  和透射率  $T$ ,利用公式  $A=1-R-T$ ,即可得出每一个样品的吸收效率,两组样品的吸收效率曲线如图 3 所示。图 3(a)是  $\text{SF}_6$  气氛中制备的“黑硅”材料的吸收效率随着入射脉冲能量增大的变化曲线图,可以发现  $\text{SF}_6$  气氛中制备的“黑硅”材料的吸收效率随着入射脉冲能量增大的变化不是太大,0.2~1.0 mJ 的单脉冲激光能量制备出来的“黑硅”材料的吸收效率都在一个很高的水

平,均超过 85%。0.2 mJ 入射脉冲能量制备的“黑硅”材料的吸收效率相对而言比较低,只有 90%左右。0.4 mJ、0.6 mJ、0.8 mJ 入射脉冲能量制备的“黑硅”材料的吸收效率基本相同,1.0 mJ 入射脉冲能量制备的“黑硅”材料的吸收效率达到 95%左右。图 3(b)则是真空环境下制备的“黑硅”材料的吸收效率随着入射脉冲能量增大的变化曲线图,可以发现真空环境下制备的“黑硅”材料样品的吸收效率随着入射脉冲能量增大的变化很快,入射脉冲能量为 0.2 mJ 制备的“黑硅”材料的吸收效率只有 80%左右,1.2 mJ 入射脉冲能量制备的“黑硅”材料的吸收效率达到 95%左右,因此决定后续退火实验在  $\text{SF}_6$  气氛中和在真空环境下制备“黑硅”材料样品时单脉冲激光能量分别选择 1.0 和 1.2 mJ,这样不同环境制备的“黑硅”材料样品在 200~2 500 nm 光波范围内都保持超过 95%的吸收效率。

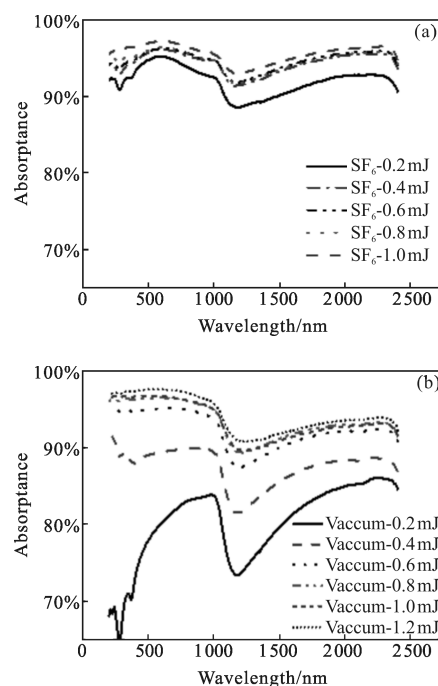


图 3 两种样品的吸收效率曲线

Fig.3 Absorbance curves of two samples

### 4 退火特性

红外传感器的制备工艺中,退火处理是十分重要的,通常是采用高温下真空或者充入惰性气体进行退火。笔者选取  $\text{SF}_6$  气氛中入射脉冲能量为 1.0 mJ 与真空环境下入射脉冲能量为 1.2 mJ 制备的两组

“黑硅”材料进行退火实验,这两组都具有很高的吸收效率,且吸收效率最为接近文中采用管式气氛炉在通入氩气的环境中进行退火,退火的时间为30 min。用 SEM 记录下退火前后样品的表面形貌,并放在一张图中进行比较,如图4所示。通过对比退火前后的样品表面形貌图,可以发现无论是  $\text{SF}_6$  气氛中还是真空环境下制备的“黑硅”材料在退火之后其圆锥结构并没有发生明显改变,但是峰的表面都会变得比退火之前光滑一些,其表面的10~100 nm的树枝状纳米结构大量减少<sup>[11]</sup>,而通过对样品的表面微结构的峰高的测量,发现退火前后样品表面微结构的峰高是没有改变的。

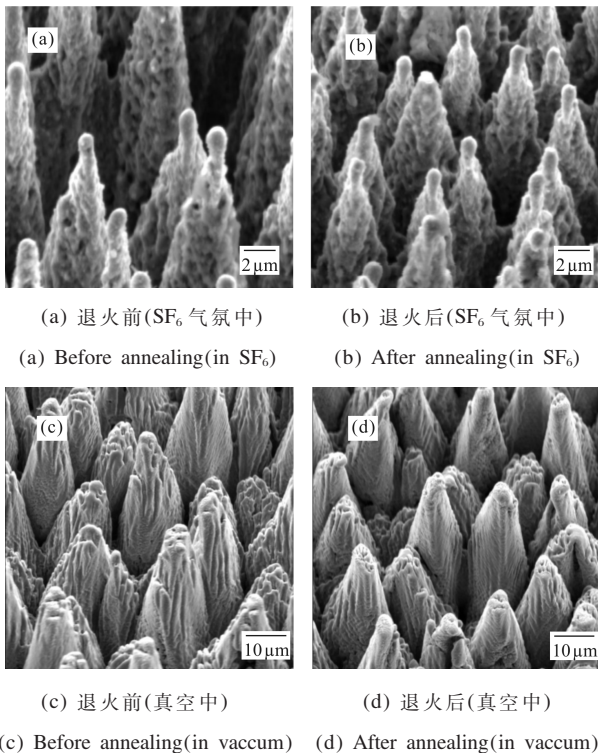


图4 不同环境中制备的“黑硅”材料退火前后的表面形貌图  
Fig.4 SEM photos of "black silicon" fabricated in the different environment before and after annealing

在分别对两组样品进行退火实验之后,利用 LAMBDA 1050 测出每种温度退火之后样品的吸收效率,与退火之前的样品吸收效率进行对比,退火前后的吸收效率曲线如图5所示。图5(a)为  $\text{SF}_6$  气氛中制备的“黑硅”样品退火前后的吸收效率对比图,可以发现该方法制备的“黑硅”样品在  $600\text{ }^\circ\text{C}$  退火后吸收效率就有所下降;当退火温度升高至  $800\text{ }^\circ\text{C}$  和  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  时,退火后的样品吸收效率相比退火之前的

吸收效率都有下降,且下降的幅度随着退火温度的升高而变大,当退火温度达到  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  时,该方法制备的“黑硅”材料的吸收效率在退火后下降了10%左右;就  $1500\text{ nm}$  之后的红外波段来看,其吸收效率也下降了10%左右。图5(b)为真空环境下制备的“黑硅”样品退火前后的吸收效率对比图,可以发现该方法制备的“黑硅”样品在可见光波段以及  $1500\text{ nm}$  之后的红外波段的吸收效率在退火前后几乎没有变化,仅仅在  $1100\text{ nm}$  附近的一小段波段,其吸收效率在退火后有所下降,且下降的幅度随着退火温度的升高有所增大。比较图5(a)和图5(b)可以得出,真空环境下制备的“黑硅”材料比  $\text{SF}_6$  气氛中制备的“黑硅”材料在吸收特性方面有更好的耐退火性。这个结果对于利用真空环境下制备的“黑硅”材料制作红外传感器具有重要意义。

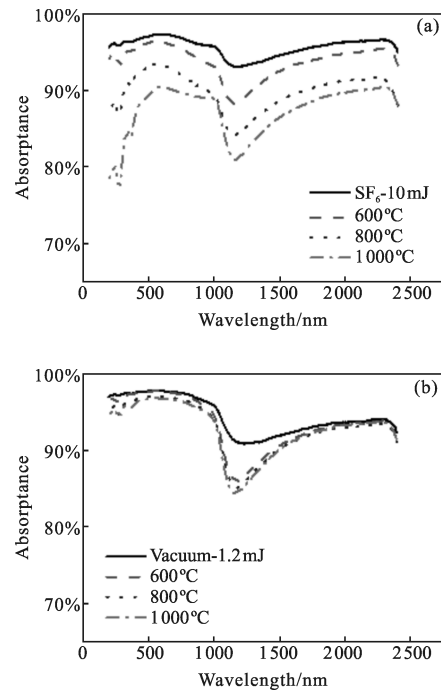


图5 两个样品退火前后的吸收效率对比图

Fig.5 Absorbance curves of two samples before and after annealing

## 5 实验结果分析

### 5.1 $\text{SF}_6$ 气氛中制备的“黑硅”样品在退火后吸收效率下降原因分析

(1)  $\text{SF}_6$  气氛中制备的“黑硅”样品具有强吸收特性的一个重要原因是硫元素的注入<sup>[12]</sup>。硫的注入产生了杂质能级和缺陷能级,高温退火必然会使得杂质湮



灭,即硫杂质的大量溢出,这是  $\text{SF}_6$  气氛中制备的“黑硅”样品在退火后吸收效率下降的一个重要原因<sup>[13]</sup>。

(2) 退火后峰表面的 10~100 nm 的树枝状纳米结构大量减少<sup>[11]</sup>,这是  $\text{SF}_6$  气氛中制备的“黑硅”样品在退火处理后吸收效率下降的另一个重要原因。

(3) 硅是一种晶体,在制备成“黑硅”材料的过程中,部分晶体转化为了非晶体,而在退火过程中又有部分非晶体转化为晶体,退火过程使得“黑硅”材料的晶化程度加深,从而使得“黑硅”材料的吸收效率曲线有向没有微结构的硅的吸收效率曲线靠近的趋势,所以吸收效率在退火之后有所下降。

### 5.2 真空环境下制备的“黑硅”样品在退火之后吸收效率变化的原因分析

真空环境下制备的“黑硅”样品在可见光波段以及 1 500 nm 之后的红外波段的吸收效率在退火前后下降很少,原因是真空环境下制备的“黑硅”材料具有强吸收特性的原因主要是因为其峰高很高,渐变折射率效应导致减反效果明显,而样品在退火前后的峰高值是没有改变的,所以样品的吸收效率在退火前后变化不是很大。

### 5.3 两种环境下制备的“黑硅”样品退火后在 1 100 nm 附近波段吸收效率变化的原因分析

可以看出:无论是  $\text{SF}_6$  气氛中制备的“黑硅”材料还是真空环境下制备的“黑硅”材料其退火之后的吸收效率在 1 100 nm 附近一小段波段都有明显的下降,其原因如下。

(1) 硅的禁带宽度为 1.12 eV,对应的波长为 1 100 nm,因此在 1 100 nm 之前的光波段, $\text{SF}_6$  气氛中制备的“黑硅”材料具有强吸收特性,这是由于硅材料本身对该波段有很强吸收,以及微结构的影响;而在 1 500 nm 之后的红外波段其具有强吸收特性是由于硫杂质的影响;在 1 100 nm 附近波段,材料未退火前其峰表面的 10~100 nm 的纳米结构颗粒对于其吸收起到了一个很好的弥补作用,因此材料在退火前该波段也能有很强吸收,然而退火使得材料表面的这种纳米结构颗粒大量减少,因此 1 100 nm 附近波段吸收下降更为明显。

(2) 真空环境下制备的“黑硅”材料在 1 100 nm 之前的光波段的高吸收是由于硅材料本身对该波段有强吸收,且受微结构的影响;在 1 500 nm 之后的红外波段其仍具有强吸收特性是由于渐变折射率效应

导致的减反效果明显。而退火对材料表面微结构的峰高是没有影响的,因此退火对其在 1 500 nm 的红外波段的吸收几乎没有影响;但是在 1 100 nm 附近波段,退火前后其峰表面的 10~100 nm 的纳米结构颗粒的变化仍然对于其吸收有很重要的影响,因此材料在退火前后该波段吸收有明显变化。

## 6 结 论

在真空环境下利用飞秒激光照射硅片成功制备了微纳结构硅基光伏材料,发现真空环境下制备的“黑硅”样品与  $\text{SF}_6$  气氛中制备的“黑硅”样品形貌有很大区别;当入射脉冲能量达到 1.2 mJ 时,真空环境下制备的“黑硅”的峰高可以达到 55  $\mu\text{m}$  以上,其对波长为 200~2 500 nm 的光波有 95%左右的吸收效率。再通过对两种不同环境中制备的“黑硅”材料分别进行退火处理,证明了在真空环境下制备的“黑硅”材料比在  $\text{SF}_6$  气氛中制备的“黑硅”材料的耐退火性好。真空环境下制备的“黑硅”材料经过退火处理后,无论在可见光波段还是 1 500 nm 以后的红外波段,其吸收效率都能基本保持不变。这一结果对真空环境下制备的“黑硅”材料代替传统方法制备的“黑硅”材料应用于制造红外传感器有着十分重要的意义。

### 参 考 文 献:

- [1] Marios B, Vassilia Z, Alexios P, et al. Electrowetting properties of micro/nanostructures black silicon [J]. *J Am Chem Soc*, 2010, 26(15): 13007-13014.
- [2] Peng Yan, Wen Ya, Zhang Dongsheng, et al. Optimal proportional relation between laser power and pulse number for the fabrication of surface-microstructured silicon [J]. *Applied Optics*, 2011, 50(24): 4765-4768.
- [3] Peng Yan, Zhang Dongsheng, Chen HongYan, 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.
- [4] Samet T, Halbwax M, Torres R, et al. Femtosecond laser for black silicon and photovoltaic cells [C]//SPIE, 2008, 6881: 688119.
- [5] Hu Chuanxin, Hu Jiahui, Huang Jiqiang, et al. Nanosecond laser and mechanism primary analysis of Si-cell optoelectric conversion efficiency [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2012, 41(12): 3226-3229. (in Chinese)

- 胡传妍, 胡家晖, 黄继强, 等. 纳秒激光与硅电池片光电转换效率变化及机理初步分析 [J]. *红外激光与工程*, 2012, 41(12): 3226–3229.
- [6] Cheng Zhengxi, Chen Yongping, Ma Bin. Electrical transport properties of black silicon thin film [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2012, 41(12): 3311–3317. (in Chinese)
- 程正喜, 陈永平, 马斌. 黑硅薄膜的电学输运特性[J]. *红外激光与工程*, 2012, 41(12): 3311–3317.
- [7] Peng Yan, Chen Hongyan, Zhu Chenggang, et al. The effect of laser wavelength on the formation of surface-microstructured silicon[J]. *Materials Letters*, 2012, 83(127): 127–129.
- [8] Liu Changjiang. The fabrication of black silicon and its application in optoelectronic devices based on femtosecond laser non-equilibrium doping technique [D]. Jilin: Jilin University, 2012:15–16. (in Chinese)
- 刘长江. 基于飞秒激光非平衡掺杂技术黑硅材料的制备与光电器件研究[D]. 吉林: 吉林大学, 2012: 15–16.
- [9] Peng Yan, Hong Miao, Zhou Yunyan, et al. Influence of femtosecond laser pulse number on spike geometry of microstructured silicon [J]. *Appl Phys Express*, 2013, 6: 051303.
- [10] Wen Ya, Peng Yan, Zhang Dongsheng, et al. Effect of pulse energy of femtosecond laser on the formation of spikes on the silicon surface in the ambient gas of SF<sub>6</sub> [J]. *Chinese J Lasers*, 2012, 39(4): 0406001. (in Chinese)
- 温雅, 彭艳, 张冬生, 等. 飞秒激光脉冲能量对 SF<sub>6</sub> 气体环境下硅表面尖峰结构形成的影响 [J]. *中国激光*, 2012, 39(4): 0406001.
- [11] Jiang Jing, Wu Zhiming, Wang Tao, et al. A new revolutionary material—black silicon [J]. *Materials Review*, 2010, 24(4): 122–126. (in Chinese)
- 姜晶, 吴志明, 王涛, 等. 革命性的新材料—黑硅 [J]. *材料导报*, 2010, 24(4): 122–126.
- [12] 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.
- [13] Crouch C H, Carey J E, Shen M, et al. Infrared absorption by sulfur-doped silicon formed by femtosecond laser irradiation[J]. *Applied Physics Letters*, 2004, 79: 1635.