

1 064 nm、532 nm、355 nm 波长脉冲激光辐照多晶硅损伤特性研究

冯爱新^{1,2,3}, 庄绪华², 薛伟¹, 韩振春^{4,2}, 孙铁囤³, 陈凤国², 钟国旗², 印成², 何叶²

(1. 温州大学机电工程学院, 浙江温州 325035; 2. 江苏大学机械工程学院, 江苏镇江 212012;
3. 常州亿晶光电科技有限公司, 江苏常州 213200; 4. 江苏锐成机械有限公司, 江苏无锡 214206)

摘要: 为系统研究不同波长激光与多晶硅材料的相互作用, 采用 1 064 nm、532 nm、355 nm 波长单脉冲激光对多晶硅进行辐照实验, 研究多晶硅在这三种波长激光下的损伤形态。实验结果表明: 在其他参数不变的情况下, 损伤阈值随激光波长的减小而变小, 且与波长呈线性关系; 在低能量密度水平下, 355 nm 激光与物质作用主要是以光化学模型为主的光化学-光热共同作用方式, 其他波长为光热模型; 在激光能量密度处于低水平时, 辐照区域出现相互连接的规则六边形微结构, 并且六边形中心呈现圆形凸起状态, 其产生是由液体横向流动的波动本质造成的, 并与多晶硅表面的粗糙度有关。

关键词: 波长; 多晶硅; 损伤阈值; 微结构

中图分类号: TN249 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-2276(2015)02-0461-05

Damage characteristics of polysilicon under wavelengths of 1 064 nm, 532 nm and 355 nm laser irradiation

Feng Aixin^{1,2,3}, Zhuang Xuhua², Xue Wei¹, Han Zhenchun^{4,2}, Sun Tietun³, Cheng Fengguo²,
Zhong Guoqi², Yin Cheng², He Ye²

(1. College of Mechanical and Electrical Engineering, Wenzhou University, Wenzhou 325035, China;
2. School of Mechanical Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China;
3. Changzhou Million Crystal Photoelectric Technology Co., Changzhou 213200, China;
4. Jiangsu Ruicheng Machinery Co., Ltd., Wuxi 214206, China)

Abstract: The wavelengths of 1 064 nm, 532 nm and 355 nm single-pulse laser were used to irradiate the polysilicon to study the interaction between different wavelengths of laser with polysilicon material systematically. The damage patterns of the polysilicon under the three laser wavelengths were studied. Experimental results shows that: with other parameters unchanged, the damage threshold decreases with the laser wavelength becomes smaller and it has linear relationship with laser wavelength; At low energy density level, the model of the interaction between the wavelength of 355nm laser and material is

收稿日期: 2014-06-07; 修订日期: 2014-07-11

基金项目: 国家自然科学基金项目(51175237); 中国博士后基金(20100481096); 江苏省博士后基金(1002029C);
江苏大学高级人才启动基金(09JDG090); 江苏省“六大人才高峰”A类项目; 江苏省企业博士集聚计划项目;
江苏大学“拔尖人才培养工程”优秀青年学术骨干培养对象课题项目

作者简介: 冯爱新(1970-), 男, 教授, 博士生导师, 博士, 主要从事激光加工与检测方面的研究。Email: aixfeng@126.com

通讯作者: 庄绪华(1988-), 男, 硕士生, 主要从事激光加工与检测技术方面的研究。Email: zhuangxuhua@yeah.net

photochemical model based on the photochemical-photothermal common mode of action and it is light and heat model for other wavelengths; When the laser energy density is in low level, the interconnected regular hexagonal microstructure appears in the irradiated area. The center of the hexagon presents circular convex status. It is generated by nature of lateral flow fluctuations of the liquid and it has relation with the roughness of the polysilicon surface.

Key words: wavelength; polysilicon; damage threshold; microstructure

0 引言

研究半导体材料的激光损伤特性,对于探索激光与物质相互作用和实现优化激光加工参数都具有非常重要的意义^[1]。靶材在强激光的作用下,由于破坏机理不同,对应的破坏阈值也不同^[2]。不同波长的激光作用于半导体材料时,也会对材料表面的温度分布产生影响,即通常所说的“波长效应”^[3]。近年来,采用脉冲激光在硅表面制备各种微纳结构的研究越来越多,激光辐照过的表面不但可以形成亚波长周期性波纹结构,而且可以形成锥形尖峰结构。周期性波纹结构具有类似光栅的结构,而锥形尖峰结构具有强吸收、场发射、疏水性和光致发光等特性。因此,研究这些微结构的影响因素和探究其表面的性质具有重要的意义^[4]。

多晶硅是硅太阳能电池的重要组成部分。采用激光技术来制备太阳能电池或替代现有太阳能电池某些工艺环节,来提高效率、降低成本和减少电池生产中的污染,是目前太阳能电池研究和开发的热点^[5]。有关激光辐照半导体材料损伤的理论及实验已经有了不少工作^[6]。但是,基本上是针对单晶硅材料以及激光单波长进行实验研究,对于不同波长激光与多晶硅材料相互作用系统的实验研究较少。此文采用不同参数激光束对多晶硅材料进行辐照实验,研究了多晶硅材料在 1 064 nm、532 nm、355 nm 三种波长单脉冲激光下的损伤形态,对多晶硅的激光损伤机制进行了初步的探究。

1 实验设计

实验采用常州亿晶光电有限公司生产的太阳能多晶硅片为研究对象。多晶硅片尺寸为:20 mm×20 mm×0.25 mm,将多晶硅样品在丙酮和乙醇中清洗,用 N₂

吹干。

实验所用激光器为北京镭宝光电设备有限公司生产的 SGR-10 型光电调 Q 脉冲 Nd:YAG 倍频固体激光器。

实验所用检测设备为德国蔡司公司 AxioCSM700 真彩色共聚焦扫描显微镜,对激光辐照区域进行观察,实验过程中激光能量的监测采用能量计。

文中采用光学显微镜观察法来进行对多晶硅在不同波长激光下损伤阈值的测定。

2 实验结果及分析

2.1 不同波长激光下多晶硅损伤阈值的测定

2.1.1 1-on-1 模式下多晶硅损伤阈值测试结果

实验采用 1-on-1 测试模式对三种波长下多晶硅的损伤阈值进行了测定。

图 1(a)-图 1(c)分别表示波长 1 064 nm、532 nm、355 nm 激光的损伤阈值概率图,通过线性拟合得出多晶硅在三种波长下,零烧蚀概率的激光能量密度分别为 3.31 J/cm²、1.74 J/cm²、1.05 J/cm²。

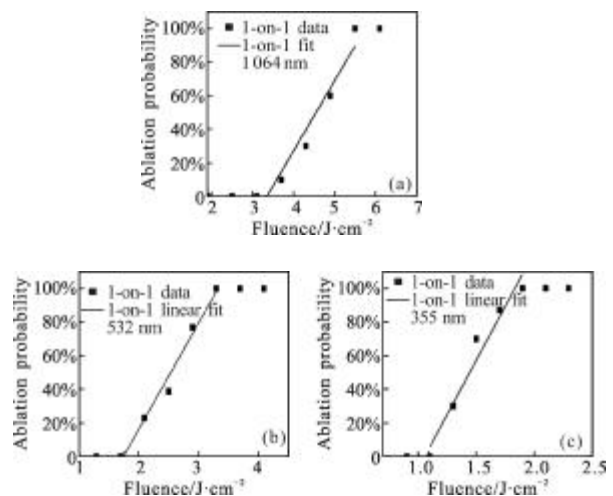


图 1 硅在不同波长激光下的损伤阈值

Fig.1 Ablation threshold of silicon under different wavelength laser

如图 2 所示,随着激光波长的增加,多晶硅的损伤阈值在实验所用波长参数内呈线性增加。

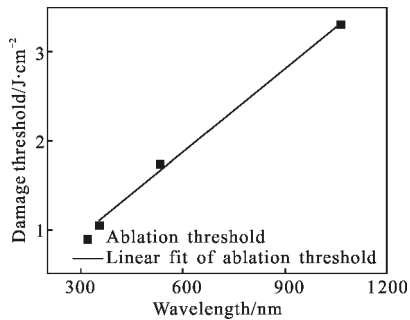


图 2 多晶硅损伤阈值与激光波长关系图

Fig.2 Relationship between polysilicon ablation threshold and laser wavelength

分析认为:(1) 从 1 064~355 nm 激光对多晶硅材料光渗透深度依次递减,在 300 K 时依次相差两个数量级^[7]。波长越短,其能量主要沉积在很浅的表层,在该能量密度下多晶硅辐照区域单位体积吸收的激光能量大于长波长,载流子吸收更多的激光能量并向多晶硅体内扩散,通过与晶格的耦合,将能量传给晶格,使晶格温度上升,使多晶硅材料更容易发生烧蚀现象;(2) 由于在 300 K 时多晶硅的带隙宽度 E_g 为 1.12 eV,根据关系式 $E(\text{eV})=h\nu=1.2 \cdot \lambda^{-1}$ 得出波长 1 064 nm、532 nm、355 nm 脉冲激光的激光光子能量分别为 1.165 eV、2.33 eV、3.49 eV,随着激光波长的减少光子能量增加且呈线性增长。故在相同的激光能量密度下,多晶硅单位面积所接收的光子能量随着波长的减少而增加;(3) 多晶硅对激光的吸收系数随着波长的变短而增加,故在相同能量密度下短波长激光更易使多晶硅发生烧蚀;(4) 激光在硅材料表面的反射量不同,随着激光波长的减小,反射激光强度逐渐变小。

2.1.2 不同波长激光单脉冲辐照多晶硅形貌对比

图 3 中(a)~(c)是在室温条件下,激光能量密度为 3.4 J/cm^2 时,波长为 355 nm、532 nm 和 1 064 nm 单脉冲激光照射多晶硅表面得到的辐照区光学显微镜图。

图 3(a)为波长 1 064 nm 激光单次辐照后的损伤图。从图中可以看到,光斑损伤表面的基本形貌描述为光斑中心发亮,明显地发生了熔融现象。中心边缘颜色发黑,这主要是由于激光的热作用使多晶硅发生了氧化反应。在该激光能量下,只有光斑中心的激光能量达到了多晶硅的损伤阈值,而中心边缘的激

光能量未达到多晶硅的损伤阈值而仅发生了氧化反应。图 3(b)为波长 532 nm 的激光单次辐照的损伤图。从图中可以看出,整个激光辐照区域可以分为三个部分:(1) 在激光直接辐照的区域,发生了严重程度熔融现象,且熔融物向四周喷溅,熔融程度分布也符合激光高斯空间分布;(2) 在激光辐照区外面的激光非直接作用区,即热影响区。在该区域明显可以看到多晶硅由于激光热效应而颜色变深,热影响区的形成可解释为激光光斑区域的热能在材料上的传播,使得材料表面温度升高,在一定区域内使辐照材料表面氧化反应;(3) 在热影响区的外围是激光无影响区。在该区域内存在一些沉积物,这是激光与多晶硅作用过程中部分熔融物质向外喷溅而造成的。图 3(c)为波长为 355 nm 激光单次辐照的损伤图。从图中可以看出,在该激光能量密度下,光斑边缘界限清晰,光斑中心熔融程度较大,但整个辐照区域整体发生熔融程度较小的烧蚀现象。

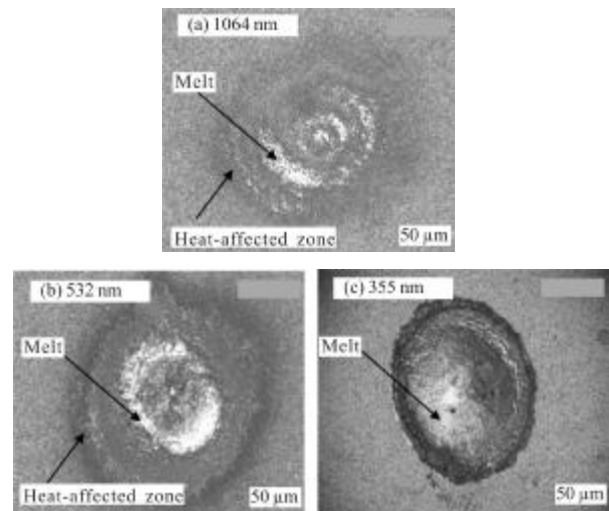


图 3 能量密度为 3.4 J/cm^2 不同波长激光单次辐照多晶硅损伤图

Fig.3 Damage of polysilicon after different wavelengths single irradiation in 3.4 J/cm^2

2.1.3 不同波长激光多晶硅损伤机理分析

该实验采用的是纳秒激光器,脉宽 $\leq 10 \text{ ns}$,属于短脉冲激光。不同波长的激光具有不同的加工机理。长波长主要是热效应而产生熔融损伤,而短波长具有较高的光子能量,通过将某些物质的化学键直接打开而发生光化学反应^[9]。如图 3(c)中所示实验中所用紫外段(355 nm)波长激光单脉辐照多晶硅,可以看到在辐照区域边缘的上有一圈黑色物质,这是由于

激光辐照区域周边基材形成高温密物质冷却后重新凝固,以及孔内高温密物质被喷射而出后,边缘重新凝固而形成的,此过程称为再结晶。再结晶的出现表明在紫外波段的激光加工硅材料的过程中存在热效应。

该实验中,在激光波长为 532 nm 时多晶硅熔融程度最大,1064 nm 次之,355 nm 最小,没有出现随着波长的减少而熔融程度增加的现象。分析认为:在该能量密度下,1064 nm 波长的激光整个光斑区域并没有达到多晶硅的熔融阈值,只有激光束高斯中心的能量达到了使其发生损伤的阈值,这主要是因为该波长光子能量小、光学渗透深度深,对该波长的激光吸收系数小的缘故;而波长 532 nm 的激光在该能量密度下,整个区域已达到了硅的损伤阈值,这主要也是因为 532 nm 波长激光比前者拥有更大的光子能量,且渗透深度小,光吸收系数比前者大;波长为 355 nm 激光辐照的多晶硅,熔融程度最小、这是因为该波长较短,其具有的光子能量比多晶硅化学键能高,而且该波长具有光学渗透深度小、光吸收系数大的特点,辐照区域多晶硅单位体积所具有的能量相对于前两者大。激光辐照后,辐照区域的材料产生高温高密等离子体,大部分物质直接喷射出去,只有少部分熔融物质由于来不及向外喷射而保存在辐照区域并再结晶。在激光能量密度为 3.4 J/cm^2 时,其属于光化学与光热耦合作用的结果,其中光化学模式占主导地位,其他两种波长为光热模式。

2.1.4 激光辐照多晶硅微纳结构的形成

在纳秒激光辐照过程中发现,三种波长在能量稍大于损伤阈值时,多晶硅表面形成了程度不同但结构相似的微纳结构。下面以波长 532 nm 的激光辐照后,硅表面结构为例进行分析。

如图 4 所示,激光辐照光斑中心 A 熔融成分较充分,边缘处 B 熔融程度比 A 小。由于激光属于高斯空间分布,光斑中心由于激光能量较高,而边缘较弱,故光斑中心熔融程度较大。同时, B 区出现相互连接的规则形状, A 区也存在但没有 B 区明显,该形状以六边形为基本结构相连接而成,并且六边形中心有凸起。分析认为:激光辐照多晶硅时,在其表面形成一层熔化层,此时将会出现膨胀气体与表面熔化层之间相互作用。首先高速气流冲压熔液,再耦合到固体部分,输入一个压力,引起液-固界面变形。此

时介质的应变既包含冲击压力引起的部分,又包含热引起的部分。形成该微纳结构的主要原因与多晶硅表面的粗糙度有关。多晶硅表面存在微观的不平整,具体为锯齿状。这种结构可以增加硅材料表面的陷光性,提高其对激光的吸收。

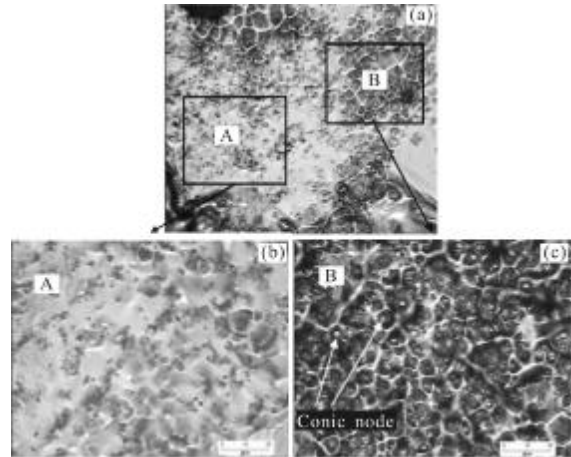
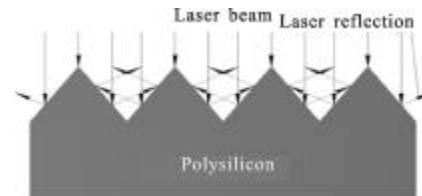


图 4 激光辐照硅材料表面形成的微结构

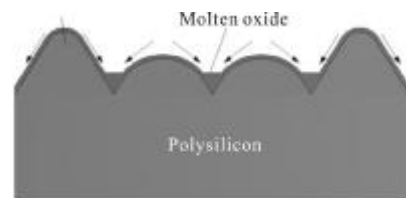
Fig.4 Surface microstructure in silicon after laser irradiation

当激光辐照(见图 5(a))在具有一定粗糙度的靶材表面时,激光在凹槽内发生多次反射,接受多次反射激光的部位吸收了较多的光子能量,熔融程度较大,加速了对凸起部分的烧蚀,对凸起部位起到了锐



(a) 激光辐照多晶硅过程

(a) Process of laser irradiation polysilicon



(b) 多晶硅表面微结构的形成

(b) Surface microstructure formation of polysilicon

图 5 多晶硅表面微结构形成模型

Fig.5 Formation microstructure model of polysilicon in surface

化的作用。由于激光能量较低,激光冲击波引起熔液层的压力波未能完全克服重力与吸附力,在熔融物

的粘性和表面张力的作用下, 向沟槽运动并在沟槽内积聚, 形成了熔融物将突起部位包围的现象, 这种现象的产生是由于液体横向流动的波动本质造成的, 如图 5(b) 所示; 由于激光束为高斯空间分布, 光斑中心的能量较高, 故中间部位熔融较充分, 微结构不是很明显; 图 6 为激光辐照区域的三维形貌图, 从图中可以看出激光辐照区域出现了谷峰与谷底, 表面粗糙度最大值 Ra_{\max} 达到 $3.39 \mu\text{m}$ 。

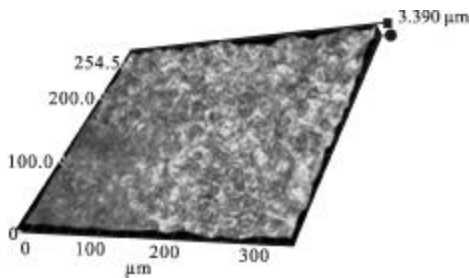


图 6 辐照后多晶硅表面状态

Fig.6 Polysilicon surface state after irradiation

3 结 论

文中分别对 Nd:YAG 脉冲激光的 1 064 nm、532 nm、355 nm 三种波长对多晶硅材料的损伤机理进行了探讨, 得到了三种波长的损伤阈值, 分析了在激光低能量密度下多晶硅微结构形成的机理。主要的研究结果如下:

(1) 采用 1-on-1 的方式建立损伤阈值概率模型。得出 1 064 nm、532 nm、355 nm 三种波长的损伤阈值分别为: 3.31 J/cm^2 、 1.74 J/cm^2 、 1.05 J/cm^2 。在其他参数不变的情况下, 随着激光波长的减小, 损伤阈值变小, 且与波长成线性关系。

(2) 在相同激光能量密度、脉宽的条件下, 波长越小, 其具有的光子能量越大, 与靶材的耦合作用更大, 烧蚀越充分, 多晶硅越易去除。在低能量密度水平下, 355 nm 的激光与物质相互作用主要以光化学模型为主的光化学-光热共同作用方式, 其他波长为光热模式。

(3) 激光能量密度处于低水平时, 辐照区域出现相互连接的规则六边形微结构, 并且六边形中心呈现圆形凸起状态。由于熔融物的粘性和在表面张力的作用下, 熔融物向沟槽运动并在沟槽内积聚, 形成了熔融物将突起部位包围的现象, 这是由于液体横

向流动的波动本质造成的, 并与多晶硅表面的粗糙度有关。

参考文献:

- [1] Stuart B C, Feit M D, Herman S, et al. Nanosecond-to-femtosecond laser-induced breakdown in dielectrics [J]. Phys Rev, 1996, B53(4): 749-1761.
- [2] Yuan Yonghua, Liu Songhao. Study of the characteristics of the surface ripple on Si material irradiated by pulsed laser [J]. Acta Optica Sinica, 2004, 24(2): 56-59. (in Chinese) 袁永华, 刘颂豪. 脉冲激光辐照硅材料引起表面波纹的特性研究[J]. 光学学报, 2004, 24(2): 56-59.
- [3] Wu Dongjiang, Ma Guangyi, Cao Xiansuo, et al. Analysis of silicon surface profile of pulsed laser bending processing [J]. Chinese J Lasers, 2007, 34(11): 1589-159. (in Chinese) 吴东江, 马广义, 曹先锁, 等. 脉冲激光弯曲成形技术中硅片表面形貌分析[J]. 中国激光, 2007, 34(11): 1589-159.
- [4] Yang Hongdao. Micro/Nano-structures on silicon surface by pulse laser [D]. Chengdu: Southwest University of Science and Technology, 2008. (in Chinese) 杨宏道. 脉冲激光在硅表面制备微纳结构的研究[D]. 成都: 西南科技大学, 2008.
- [5] Zhang Lucheng, Wang Xuemeng, Sheng Hui. Application of laser thermal effects in fabrication process of high efficiency solar cells[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2009, 46(5): 41-45. (in Chinese) 张陆成, 王学孟, 沈辉. 激光热效应在高效太阳能电池工艺中的应用[J]. 激光与光电子学进展, 2009, 46(5): 41-45.
- [6] Zhu Yaonan. Discussion of the measurement methods for laser induced damage threshold of optical coating [J]. Laser Technology, 2006, 30(5): 532-536. (in Chinese) 朱耀南. 光学薄膜激光损伤阈值测试方法的介绍和讨论[J]. 激光技术, 2006, 30(5): 532-536.
- [7] Sheng Zhonghua, Lu Jian, Ni Xiaowu. Study of the heating mechanism of a semiconductor irradiated by picosecond and nanosecond laser pulses [J]. Chinese J Lasers, 1999, 26(9): 859-863. (in Chinese) 沈中华, 陆建, 倪晓武. 皮秒和纳秒脉冲激光作用于半导体材料的加热机理研究[J]. 中国激光, 1999, 26(9): 859-863.
- [8] Riedel D, Hernandez-Pozos J L, Palmer R E, et al. Fabrication of ordered arrays of silicon cones by optical diffraction in ultrafast laser etching with SF₆ [J]. Appl Surf A, 2004, 78(3): 381-385.