

表面微构造的硅材料——一种新型的光电功能材料*

赵明 苏卫锋 赵利†

(复旦大学物理系 应用表面物理国家重点实验室 上海 200433)

摘要 在 SF₆ 气体氛围内用飞秒激光照射硅表面,可在硅表面产生准规则排列的微米量级尖峰结构,形成“黑硅”新材料.初步研究表明,这种“黑硅”新材料对波长为 250—2500nm 的光波有大于 90% 的吸收,同时它还具有相当好的场致发射特性.由于具有这些奇特的光电性质,这种表面微构造的硅材料在光电探测器、太阳能电池、平板显示器等器件制造领域有着重要的潜在应用价值.

关键词 飞秒激光,微构造,“黑硅”

Microstructured silicon——a new type of opto-electronic material

ZHAO Ming SU Wei-Feng ZHAO Li†

(Department of Physics, State Key Laboratory of Applied Surface Science, Fudan University, Shanghai 200433, China)

Abstract Arrays of sharp spikes have been formed on the surface of silicon by cumulative femtosecond laser pulse irradiation in an SF₆ atmosphere. The absorbance of light by silicon with a microstructured surface is approximately 90% throughout the region from the ultraviolet(250nm) to the near infrared(2500nm). The sharp spikes formed on the surface using femtosecond laser-chemical etching are also good field-emitters. With its amazing optoelectronic properties, surface microstructured silicon shows promising potential applications in the manufacture of solar cells, optoelectronic detectors, flat displays and so forth.

Key words femtosecond laser, surface microstructuring, "black silicon"

1997 年,哈佛大学 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^[1].至 1999 年,他们发展了这种微观构造硅表面的新技术——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,原本是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(如图 1 所示),因而这种新的硅材料也被称为“黑硅”(black silicon).

利用扫描电子显微镜(SEM)观测发现,“黑硅”表面呈准规则排列的微米量级的尖峰结构(图 2).初步的研究表明,这种表面微构造过的硅材料具有奇特的光电性质,例如:对 250—2500nm 波长的光几乎全部吸收^[2];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

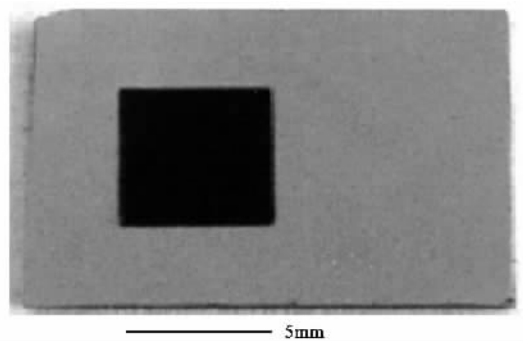


图 1 SF₆ 气体中飞秒激光刻蚀硅表面得到的“黑硅”样品

意^[3],1999 年的 Scientific American 杂志,Discover Magazine 2000 年的 Los - Angles 时报科学版,2001

* 国家自然科学基金(批准号 60076025),上海市科技发展基金(批准号 01JC14010)资助项目

2002 - 10 - 14 收到初稿 2003 - 01 - 22 修回

† 通讯联系人. E-mail lzhaol@srcap. stc. sh. cn

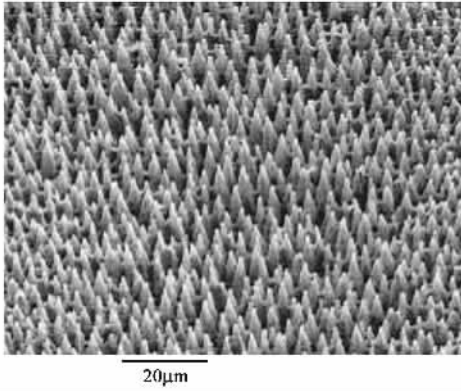


图2 扫描电子显微镜 (SEM)下观察到的“黑硅”表面形态

年的 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、光通信及微电子等领域都具有重要的潜在应用价值。

“黑硅”可简单地利用飞秒激光辅助刻蚀硅表面获得。将洁净的硅片置于真空腔内的可移动靶台上,硅片可采用各种掺杂的单晶硅,晶面取向可为(100)面,也可为(111)面;腔内充一定气压的反应气体(SF_6);经透镜聚焦后的飞秒激光脉冲(约100fs)照射到硅表面上将引起硅表面的微构造。通过改变激光通量,可以控制尖峰的高度、间距,而移动靶台使激光光斑扫描硅表面就可以获得大面积的“黑硅”材料。

这种表面微构造过的硅材料之所以引起人们的注意,不仅仅是因为其独特的表面微观结构。初步的研究表明;“黑硅”具有奇特的光电性质。

在肉眼观察下就可以发现飞秒激光的照射使硅表面对可见光的吸收明显增强了:硅表面被刻蚀过的部分由原来的灰色变为了黑色。实验测量表明,刻蚀后的硅表面对可见至近红外波段的光(250—2500nm)几乎全部吸收。我们知道普通晶体硅的禁带宽度为1.07eV,对应的波长为1100nm,波长大于1100nm的光波由于其光子能量小于禁带宽度而不能被硅所吸收。对硅表面刻蚀前后吸收率的测量结果如图3所示^[2]。图3中给出了硅表面经刻蚀后尖峰状结构高度分别为1000—2000,3000—7000,10000—12000nm的表面微构造硅样品以及普通晶体硅的吸收曲线。可以看到尖峰高度为10000—12000nm的“黑硅”在300—2500nm的波长范围内都有大约90%的吸收,尖峰高度较小的吸收稍小,但都比普通晶体硅有显著的提高,尤其是在禁带部分($\lambda > 1100\text{nm}$)。

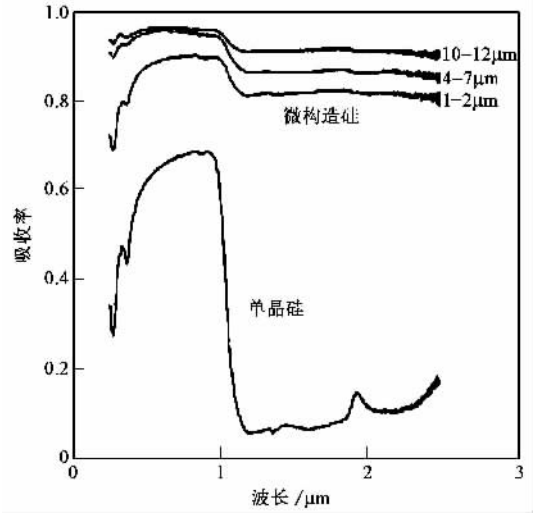


图3 普通晶体硅及表面微构造硅样品(尖峰高度分别为1-2,3-7,10-12 μm)的光吸收曲线

“黑硅”的表面为微米量级准规则排列的尖峰,这些尖峰可以成为良好的场致发射器。图4为在 SF_6 气体中微构造的2mm×2mm“黑硅”样品的场发射电流随所加偏置电压变化的曲线^[4],实验中尖峰至阳极的距离为 $2 \times 10^4\text{nm}$ 。场发射源的性质常用启动电场(turn-on field)和阈值电场(threshold field)表征,本实验中分别为 $1.3\text{V}/\mu\text{m}$ 和 $2.15\text{V}/\mu\text{m}$ 。这个结果能够与目前研制中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。

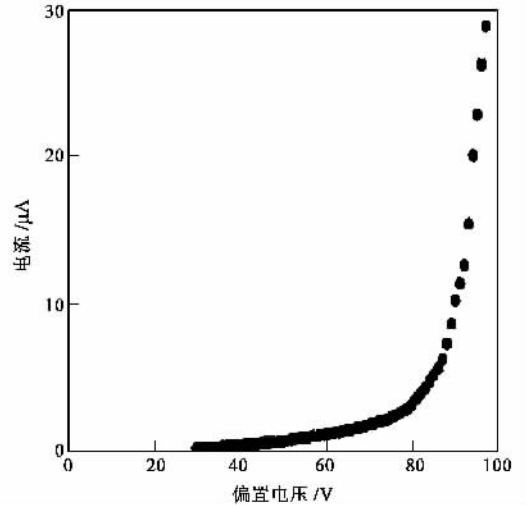


图4 在 SF_6 气体中微构造的“黑硅”样品的场发射电流随所加偏置电压变化的曲线

“黑硅”的这些不同寻常的光电性质为其带来了巨大的潜在应用价值。如目前的激光雷达接收器由于受其探测器(雪崩光电二极管和倍增管)敏感性的限制而有很大的局限性。硅是可见波段光探测

器的首选材料,由于它具有很高的碰撞电离系数比($\alpha_{\text{electron}}/\alpha_{\text{hole}}$),使得硅探测器具有很好的信噪比,但是普通硅对于能量低于带隙的辐射是透明的,因而硅探测器的工作范围为400—1000nm. 锗和InGaAs探测器在1000—1600nm(Ge)和1700nm(InGaAs)时具有很高的量子效率,但由于它们的电子和空穴碰撞电离系数可相比拟,信噪比远差于硅. 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“黑硅”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. 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”作为一种新的材料,尚有大量的科学技术问题需要研究解决,例如其微观构造的表面是如何形成的,表面的形态如何影响材料的光电性质,如何控制表面形态,以及对不同波段光的光生载流子量子效率等等.

参 考 文 献

[1] Her T H , Finlay R J , Wu C *et al.* Appl. Phys. Lett. ,1998 , 73 :1673
 [2] Wu C , Crouch C H , Zhao L *et al.* Appl. Phys. Lett. ,2001 , 78 :1850
 [3] Schechter Bruce , New Scientist ,2001 , 13 :34
 [4] Carey J E , Crouch C H , Younkin R *et al.* Proceedings of the 14th International Vacuum Microelectronics Conference ,2001 . 75

· 物理新闻与动态 ·

电荷对称破缺

(Charge symmetry breaking)

1930年,物理学家海森伯曾认为,中子与质子实质上是在质量上具有微小差别的同一种粒子,他将两者统称为“核子”. 近代的核物理学家赞同这样的观点,即在大量的核反应中,如果用中子来代替质子时,核反应过程将以相同方式继续进行下去,反之亦然. 但这种相似性在某些情况下会发生破坏,因为它将导致电荷对称破缺,简称为CSB.

2003年4月,在美国费城召开的美国物理学会的会议上,有两个实验室分别独立地宣布,他们完成了对电荷对称破缺的实验观测. 一个是美国印第安那大学回旋加速器实验室(IUCF). IUCF的E. Stephenson教授宣布,他们已经在在一个罕见的反应过程中,第一次清晰地鉴别了电荷对称破缺现象. 具体的反应过程是将重氢原子中的2个核子聚合成1个氦核与1个不带电的 π 介子,这个反应由于违反电荷对称性是不可能自然地存在着的,但IUCF的研究者在两个月的时间内几十次地观测到这个罕见的核反应过程,并且为电荷对称破缺积累了大量的实验数据.

另一个实验室是位于加拿大的TRIUMF回旋加速器实验室,他们的研究结果是由俄亥俄大学的A. Opper教授在会议上宣布的. 他们探测了另一个核反应过程. 在一个参照系中,1个质子与1个中子在参照系的中心处相会并发生聚合反应,产生1个带电的 π 介子和其他粒子. 对这个实验重复很多次后,他们发现在特定的方向上,将观测到有0.17%的超额的 π 介子出现,这是电荷对称破缺的一个重要标志. 同时这个实验结果还能对各个核子内部的电磁场的微小差别提供许多的信息,而正是这些电磁场的差异促使质子与中子有一定的质量差异.

上述两个实验为电荷对称破缺提供了新的测试方法,电荷对称破缺将会使我们对自然界中存在的质子与中子的质量差别的物理本质有进一步深入的了解和启示. 对电荷对称破缺的测量可以潜在地探讨上夸克与下夸克之间的质量值的差异对装配质子与中子的影响. 理论核物理学家们现在正忙碌地分析着这些新的实验结果,以便在基础理论方面作出新的研究成果.

(云中客 摘自 APS Philadelphia Meeting Report , April 2003)