

ФОРМИРОВАНИЕ АНТИОТРАЖАЮЩЕГО МИКРОРЕЛЬЕФА НА ПОВЕРХНОСТИ КРЕМНИЯ ПРИ ОБЛУЧЕНИИ НАНОСЕКУНДНЫМ ИТТЕРБИЕВЫМ ЛАЗЕРОМ

Д. С. ПОЛЯКОВ¹, Н. М. САЛЬНИКОВ¹, В. П. ВЕЙКО¹,
А. А. ШИМКО², А. А. МИХАЙЛОВА²

¹Университет ИТМО, 197101, Санкт-Петербург, Россия
E-mail: polyakovdmitry1988@gmail.com

²Ресурсный центр „ Оптические и лазерные методы исследования вещества“
Санкт-Петербургского государственного университета, 199034, Санкт-Петербург, Россия

Исследованы морфологические особенности микрорельефа, формирующегося на поверхности монокристаллического кремния при воздействии серии наносекундных импульсов волоконного иттербиевого лазера с плотностями потока, незначительно превышающими порог плавления, в воздушной атмосфере при нормальных условиях. Показано, что в условиях многоимпульсного облучения образующийся рельеф представляет собой массив микроконусов, плотность расположения которых зависит от плотности мощности излучения. Полученный микрорельеф обладает антиотражающими свойствами, его формирование приводит к снижению полного коэффициента отражения кремния в оптическом диапазоне спектра в 3—4 раза по сравнению с исходным.

Ключевые слова: монокристаллический кремний, волоконный лазер, наносекундные лазерные импульсы, микроконусы, антиотражающий микрорельеф

Введение. Интерес к процессам структурирования монокристаллического кремния в значительной мере связан с возможностью создания различных функциональных рельефов на его поверхности. В частности, микроструктурирование кремния используется для создания антиотражающего микро-/нанорельефа на поверхности солнечных элементов, что способствует снижению уровня оптических потерь и повышению КПД элемента [1]. Формирование подобных рельефов возможно методами реактивного ионного травления [2, 3], химического травления [4], а также лазерного структурирования [5—10]. Достоинства лазерных методов структурирования заключаются в отсутствии необходимости использовать токсичные газы или химикаты и в возможности структурирования мульткристаллического и поликристаллического кремния наряду с монокристаллическим (причем в последнем случае процесс не зависит от кристаллографической ориентации поверхности). Основным недостатком лазерных методов формирования кремния с антиотражающим рельефом (так называемого „черного кремния“) — их низкая производительность, связанная с тем, что формирование антиотражающего рельефа происходит лишь при облучении достаточно большим числом импульсов ($\sim 10^3$) и может занимать значительное время. Это препятствует широкому внедрению лазерных методов структурирования.

Наиболее часто для лазерного формирования „черного кремния“ используются фемтосекундные лазеры [6—10], наносекундные эксимерные лазеры с длиной волны $\lambda=248$ нм [7] или наносекундные Nd:YAG-лазеры с $\lambda=532$ нм (2-я гармоника) [5]. В работе [11] для формирования рельефа из массива микроконусов использовался наносекундный лазер на парах меди ($\lambda=510$ нм), при этом авторы отмечают технологические преимущества данного лазера, обусловленные высокой частотой следования импульсов и, соответственно, возможностью сравнительно легкой реализации условий роста микроструктур при увеличении числа импульсов.

С этой точки зрения, для формирования антиотражающего микрорельефа на поверхности кремния еще более перспективным представляется использование наносекундного волоконного иттербиевого лазера, который способен воспроизвести те же условия роста, что и лазер на парах меди, и, кроме того, обладает целым рядом технологических преимуществ: высоким КПД, высокой надежностью и большим ресурсом работы, простотой эксплуатации, способностью генерировать мощные наносекундные импульсы при высоких частотах повторения (до 100 кГц и выше) и т.д. Однако подобные исследования до сих пор не проводились. Следует отметить, что наряду с перечисленными технологическими преимуществами волоконный иттербиевый лазер отличается от ранее использовавшихся длиной волны излучения 1,07 мкм, не самой благоприятной, на первый взгляд, для „силового“ воздействия на монокристаллический кремний, показатель поглощения которого на этой длине волны составляет по разным данным всего лишь $10\text{--}50\text{ см}^{-1}$ [12, 13]. Однако появление ряда сильных нелинейных эффектов, связанных с генерацией электрон-дырочной плазмы, уменьшением ширины запрещенной зоны и повышением вероятности оптических не прямых переходов при нагреве решетки, приводит к существенному (на несколько порядков) росту коэффициента поглощения и делает возможной эффективную обработку кремния при $\lambda=1,07\text{ мкм}$.

В настоящей статье представлены результаты экспериментов по формированию упорядоченного рельефа в виде массива микроконусов на поверхности монокристаллического кремния серией наносекундных импульсов волоконного иттербиевого лазера на длине волны 1,07 мкм, исследованы морфологические особенности рельефа и влияние на полный коэффициент отражения в диапазоне длин волн 300...1500 нм.

Описание эксперимента. В качестве образцов использовались пластины монокристаллического кремния марки КЭФ 4,5 с кристаллографической ориентацией поверхности (100). Облучение проводилось наносекундными импульсами волоконного иттербиевого лазера, работающего в импульсно-периодическом режиме, путем построчного сканирования области размером $2\times 2\text{ мм}$ при различном числе циклов сканирования (проходов) N . Длительность импульса составляла 20 нс, частота следования импульсов 50 кГц, диаметр пучка в плоскости обработки примерно 70 мкм, скорость перемещения луча по поверхности 100 мм/с, плотность линий сканирования 100 лин/мм. Плотность мощности q одиночного импульса варьировалась в пределах от $1,75\cdot 10^8$ до $2,6\cdot 10^8\text{ Вт/см}^2$, при этом нижняя граница примерно соответствует порогу плавления кремния. Эксперименты проводились в воздушной атмосфере при нормальных условиях.

Сформированный после облучения рельеф исследовался методами оптической и атомно-силовой микроскопии (АСМ). Спектры диффузного рассеяния (включая зеркальный компонент) исследовались на спектрофотометре Lambda 1050 (Perkin Elmer), оснащенный интегрирующей сферой.

Результаты эксперимента и их обсуждение. В ходе эксперимента было установлено, что при многократном сканировании происходит формирование микрорельефа в виде массива микроконусов со сглаженной вершиной. На рис. 1 показаны АСМ-изображения микрорельефа, полученного при $q = 2\cdot 10^8\text{ Вт/см}^2$ при 5 (рис. 1, а) и 90 (рис. 1, б) проходах.

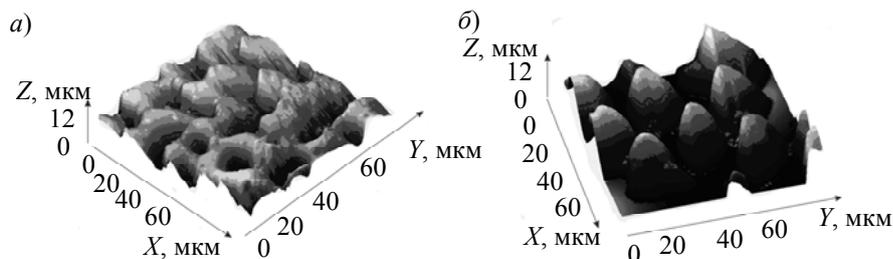


Рис. 1

Как видно из рисунка, после 5 сканирований четких топологических форм микроконусов не наблюдается и структура рельефа носит достаточно хаотичный характер. При $N=90$ рельеф приобретает вид совокупности выступов, имеющих форму, близкую к конической со сглаженной вершиной. Высота конусов составляет в среднем около 14 мкм, а диаметр основания 25—30 мкм. Плотность расположения микроконусов составляет около 1200 мм^{-2} и не изменяется в зависимости от числа проходов (от полной длительности облучения).

На рис. 2 показаны оптические и АСМ-изображения микрорельефа поверхности после обработки при различных плотностях мощности ($a, б — q=1,75 \cdot 10^8 \text{ Вт/см}^2$; $в, з — q=1,9 \cdot 10^8 \text{ Вт/см}^2$; $д, е — q=2,23 \cdot 10^8 \text{ Вт/см}^2$) и постоянном числе циклов сканирования, равном 100.

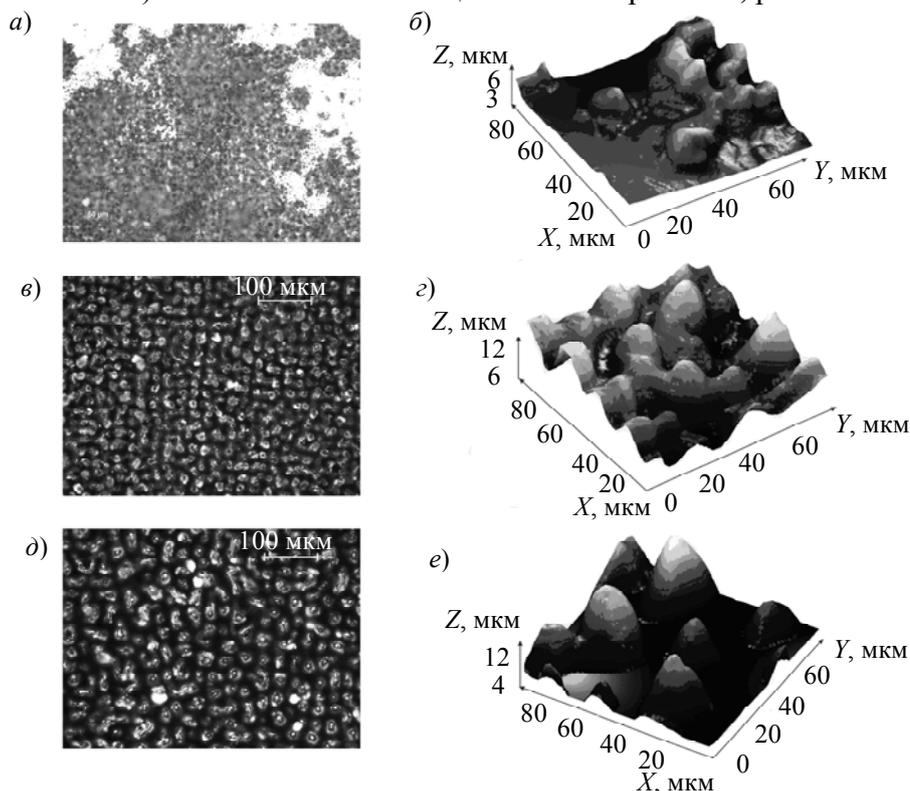
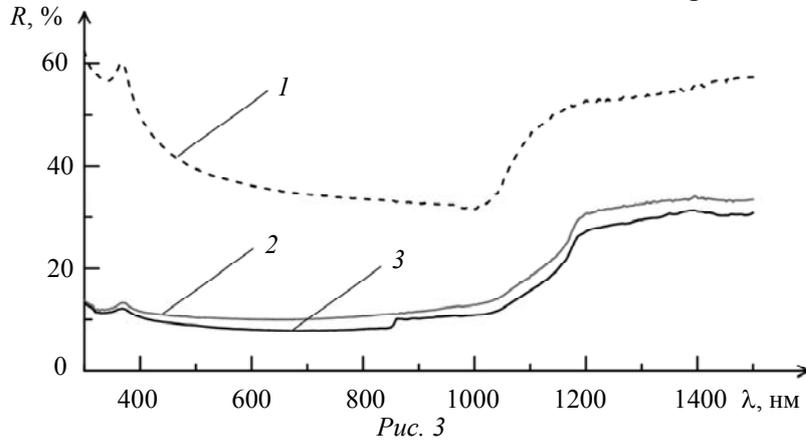


Рис. 2

Как видно из рис. 2, $a, б$, при облучении с плотностью мощности $q = 1,75 \cdot 10^8 \text{ Вт/см}^2$ поверхность структурирована неоднородно: присутствуют как участки, на которых видны следы зарождения рельефа в виде микровыступов, так и немодифицированные участки. Структурирование, протекающее, по-видимому, по механизму неустойчивости, происходит в областях, где имеет место оплавление поверхности. Следует отметить, что сам процесс плавления в условиях описываемого эксперимента развивается по механизму локального микроплавления, который связан с генерацией и накоплением дислокаций и ранее, в работах [14, 15], был выявлен для кремния и структуры кремний-окисел. При плотности мощности $q = 1,9 \cdot 10^8 \text{ Вт/см}^2$ (см. рис. 2, $в, з$) по всей облученной области формируется однородный микрорельеф в виде микровыступов (микроконусов). Их характерная высота составляет 7—12 мкм. Плотность расположения микроконусов примерно $2 \cdot 10^3 \text{ мм}^{-2}$. При увеличении плотности мощности до $q = 2,23 \cdot 10^8 \text{ Вт/см}^2$ (см. рис. 2, $д, е$) плотность расположения микроконусов уменьшается и составляет около 10^3 мм^{-2} . Высота отдельных микроконусов при этом достигает 16 мкм при диаметре основания 25—30 мкм. Дальнейшее повышение плотности мощности приводит к тому, что процесс микроструктурирования сопровождается окислением испаренных с поверхности атомов кремния с их обратным осаждением на подложку в виде крупных кластеров оксида кремния, что, по-видимому, ограничивает возможности рассматриваемого метода структурирования при проведении экспериментов в воздушной атмосфере.

Спектральный коэффициент отражения $R(\lambda)$ полученных образцов кремния в диапазоне длин волн 300...1500 нм представлен на рис. 3, где кривая 1 — спектр необлученного участка, кривая 2 — спектр облученного участка при $q = 2 \cdot 10^8$ Вт/см² и $N = 90$, кривая 3 — спектр облученного участка при $q = 2,23 \cdot 10^8$ Вт/см² и $N = 50$. Как видно, после лазерного структурирования происходит заметное снижение коэффициента отражения. Для видимой части спектра полный коэффициент отражения снижается в 3—4 раза по сравнению с исходным, а в ближней ультрафиолетовой области наблюдается снижение в 5—6 раз.

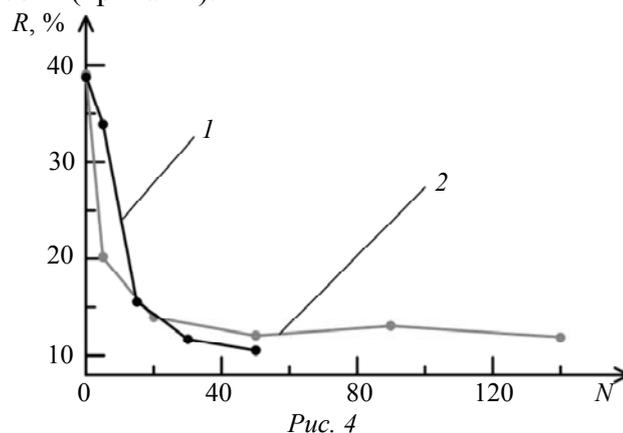


Для оценки эффективности поглощения солнечного излучения с учетом его спектрального состава были вычислены значения интегрального коэффициента отражения полученных образцов:

$$R_s = \frac{\int_0^{\infty} R(\lambda) I_S(\lambda) d\lambda}{\int_0^{\infty} I_S(\lambda) d\lambda},$$

где $I_S(\lambda)$ — спектральная плотность мощности солнечного излучения при атмосферной массе 1,5 [16].

На рис. 4 показаны зависимости коэффициента отражения R_s от числа циклов сканирования N при двух значениях плотности мощности одиночного импульса: $q = 2,23 \cdot 10^8$ Вт/см² (кривая 1) и $q = 2 \cdot 10^8$ Вт/см² (кривая 2).



В обоих случаях с ростом числа проходов наблюдается сначала быстрое снижение коэффициента отражения R_s , затем происходит стабилизация, и коэффициент отражения практически не изменяется при увеличении числа проходов. При этом в случае облучения импульсами с плотностью мощности $q = 2,23 \cdot 10^8$ Вт/см² при достаточно большом количестве проходов величина R_s оказывается на несколько процентов ниже, чем при облучении

с $q = 2 \cdot 10^8$ Вт/см². Таким образом, снижение коэффициента отражения R_s до значений $\sim 10\%$ происходит при $N \sim 40$ — это соответствует достигнутой в ходе экспериментов, при частоте следования импульсов 50 кГц, скорости обработки, равной ~ 2 мм²/мин.

Отметим, что волоконные иттербиевые лазеры могут работать при частотах следования импульсов вплоть до мегагерцовых, поэтому можно ожидать, что при их использовании могут быть реализованы и более высокие скорости обработки. Также для повышения производительности обработку можно проводить пучком большего диаметра. Более детальный анализ путей повышения производительности при обработке высокочастотными волоконными лазерами требует дополнительных исследований.

Заключение. Показано, что при облучении импульсно-периодическим излучением наносекундного волоконного иттербиевого лазера на длине волны 1,07 мкм возможно формирование регулярного микрорельефа, состоящего из массива микроконусов. Плотность расположения микроконусов зависит от плотности мощности одиночного импульса и уменьшается при увеличении последней. Формирование подобного рельефа приводит к снижению коэффициента отражения в видимой области спектра в 3—4 раза по сравнению с неструктурированной подложкой. Полученные результаты свидетельствуют о перспективности дальнейших исследований возможности применения волоконных лазерных систем для повышения эффективности работы солнечных элементов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ, соглашение №14.578.21.0197 (RFMEFI57816X0197).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Oh J., Yuan H.-C., Branz H. M. An 18.2%-efficient black-silicon solar cell achieved through control of carrier recombination in nanostructures // *Nature Nanotechnology*. 2012. Vol. 7. P. 743—748.
2. Liu S. et al. Improvement of conversion efficiency of multicrystalline silicon solar cells by incorporating reactive ion etching texturing // *Solar Energy Materials & Solar Cells*. 2014. Vol. 127. P. 21—26.
3. Nguyen K. N., Basset P., Marty F., Leprince-Wang Y., Bourouina T. On the optical and morphological properties of microstructured Black Silicon obtained by cryogenic-enhanced plasma reactive ion etching // *J. of Applied Physics*. 2013. Vol. 113. P. 194903-1—194903-8.
4. Kim J., Inns D., Fogel K., Sadana D. K. Surface texturing of single-crystalline silicon solar cells using low density SiO₂ films as an anisotropic etch mask // *Solar Energy Materials & Solar Cells*. 2010. Vol. 94. P. 2091—2093.
5. Хайдуков Е. В., Храмова О. Д., Рочева В. В., Зуев Д. А., Новодворский О. А., Лотин А. А., Паришина Л. С., Поройков А. Ю., Тимофеев М. А., Унтила Г. Г. Лазерное текстурирование кремния для создания солнечных элементов // *Изв. вузов. Приборостроение*. 2011. Т. 54, № 2. С. 26—32.
6. Vorobyev A. Y., Guo C. Antireflection effect of femtosecond laser-induced periodic surface structures on silicon // *Opt. Express*. 2011. Vol. 19. P. A1031—A1036.
7. Crouch C. H., Carey J. E., Warrender J. M., Aziz M. J., Mazur E., Genin F. Y. Comparison of structure and properties of femtosecond and nanosecond laser-structured silicon // *Applied Physics Letters*. 2004. Vol. 84. P. 1850—1852.
8. Kontermann S., Gimpel T., Baumann A. L., Guenther K.-M., Schade W. Laser processed Black Silicon for photovoltaic applications // *Energy Procedia*. 2012. Vol. 27. P. 390—395.
9. Sarnet T., Delaporte Ph., Zeiton D. E., Bastide S. Femtosecond laser for black silicon and photovoltaic cells // *Proc. of SPIE*. 2008. Vol. 6881. P. 688119-1—688119-15.
10. Vorobyev A. Y., Guo C. Direct creation of black silicon using femtosecond laser pulses // *Applied Surface Science*. 2011. Vol. 257. P. 7291—7294.
11. Воронов В. В., Долгаев С. И., Лавринцев С. В., Лялин А. А., Симакин А. В., Шафеев Г. А. Формирование конических микроструктур при импульсном лазерном испарении твердых тел // *Квантовая электроника*. 2000. Т. 30, № 8. С. 710—714.

12. *Акципетров О. А., Баранова И. М., Евтюхов К. Н.* Нелинейная оптика кремния и кремниевых наноструктур. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2012. 544 с.
13. *Mansour N., Jamshidi-Ghaleh K., Ashkenasi D.* Formation of conical microstructures of silicon with picosecond laser pulses in air // *J. of Laser Micro/Nanoengineering*. 2006. Vol. 1, N 1. P. 12—16.
14. *Банишев А. Ф.* Лазерно-стимулированные микроструктурные процессы в конденсированных средах: Автореф. дис. ... д-ра физ.-мат. наук. М., 2004. 34 с.
15. *Скворцов А. М., Хуинь К. Т., Халецкий Р. А.* Механизм микроструктурирования системы Si/SiO₂ при облучении сканирующим пучком импульсного волоконного лазера // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. 2013. Т. 3(85). С. 137—143.
16. *Mecherikunnel F. T., Richmond J. C.* Spectral Distribution of solar radiation // NASA Technical Memorandum 82021. 1980. 93 p.

Сведения об авторах**Дмитрий Сергеевич Поляков**

— канд. физ.-мат. наук; Университет ИТМО, кафедра лазерных технологий и систем; E-mail: polyakovdmitry1988@gmail.com

Николай Михайлович Сальников

— студент; Университет ИТМО, кафедра лазерных технологий и систем; E-mail: salnikovnm@gmail.com

Вадим Павлович Вейко

— д-р техн. наук, профессор; Университет ИТМО, кафедра лазерных технологий и систем; E-mail: veiko@lastech.ifmo.ru

Александр Анатольевич Шимко

— РЦ „Оптические и лазерные методы исследования вещества“ СПбГУ; ведущий специалист; E-mail: shim_ko@mail.ru

Александра Александровна Михайлова

— РЦ „Оптические и лазерные методы исследования вещества“ СПбГУ; специалист; E-mail: alexandra.mikhaylova@spbu.ru

Рекомендована кафедрой
лазерных технологий и систем
НИУ ИТМОПоступила в редакцию
29.05.17 г.

Ссылка для цитирования: Поляков Д. С., Сальников Н. М., Вейко В. П., Шимко А. А., Михайлова А. А. Формирование антиотражающего микрорельефа на поверхности кремния при облучении наносекундным иттербиевым лазером // *Изв. вузов. Приборостроение*. 2017. Т. 60, № 11. С. 1070—1076.

**FORMATION OF ANTIREFLECTION MICRORELIEF ON SILICON SURFACE
IRRADIATED WITH NANOSECOND ITTERBIUM LASER**

D. S. Polyakov¹, N. M. Salnikov¹, V. P. Veiko¹, A. A. Shimko², A. A. Mikhaylova²

¹*ITMO University, 197101, St. Petersburg, Russia
E-mail: polyakovdmitry1988@gmail.com*

²*RC “Optical and Laser Methods of Matter Researches” Saint Petersburg State University,
199034, St. Petersburg, Russia*

Specifics of morphology of microrelief formed on monocrystalline silicon surface under the action of series of nanosecond laser pulses of ytterbium fiber laser with intensities close to melting threshold are studied. It is shown that at multi-pulse irradiation the relief consist of micro cones with surface concentration depending on laser power density. The obtained microrelief has antireflective properties and its formation leads to decreasing of full reflection coefficient for 3—4 times in comparison with initial value.

Keywords: monocrystalline silicon, fiber laser, nanosecond laser pulses, micro cones, antireflective microrelief

Data on authors**Dmitry S. Polyakov**

— PhD; ITMO University, Department of Laser Systems and Technologies; Researcher; E-mail: polyakovdmitry1988@gmail.com

Nikolay M. Salnikov

— Student; ITMO University, Department of Laser Systems and Technologies; E-mail: salnikovnm@gmail.com

Vadim P. Veiko

— Dr. Sci., Professor; ITMO University, Department of Laser Systems and Technologies; E-mail: veiko@lastech.ifmo.ru

Aleksander A. Shimko

— RC “Optical and Laser Methods of Matter Researches” SPbSU; Leading Specialist; E-mail: shim_ko@mail.ru

Aleksandra A. Mikhaylova — RC „Optical and Laser Methods of Matter Researches“ SPbSU;
Specialist; E-mail: alexandra.mikhaylova@spbu.ru

For citation: Polyakov D. S., Salnikov N. M., Veiko V. P., Shimko A. A., Mikhaylova A. A. Formation of anti-reflection microrelief on silicon surface irradiated with nanosecond ytterbium laser. *Journal of Instrument Engineering*. 2017. Vol. 60, N 11. P. 1070—1076 (in Russian).

DOI: 10.17586/0021-3454-2017-60-11-1070-1076