

## 飞秒脉冲激光辐照对硅发光性能的影响\*

朱敏<sup>1)</sup> 李晓红<sup>1)†</sup> 李国强<sup>2)</sup> 常利阳<sup>1)</sup> 谢长鑫<sup>1)</sup> 邱荣<sup>1)</sup>  
李家文<sup>2)</sup> 黄文浩<sup>2)</sup>

1) (西南科技大学理学院, 中国工程物理研究院激光聚变研究中心极端条件物质特性联合实验室, 绵阳 621010)

2) (中国科学技术大学精密机械与精密仪器系, 微纳米工程实验室, 合肥 230026)

(2013年10月10日收到; 2013年11月12日收到修改稿)

利用飞秒脉冲激光对单晶硅进行辐照, 研究了在不同环境(纯水和空气)和能量密度条件下激光刻蚀过后硅片的光致荧光特性. 对于辐照后的硅片, 利用了场发射扫描电子显微镜(FESEM)、能谱仪(EDS)、傅里叶红外光谱仪(FT-IR)、光致荧光光谱仪(PL)进行表征. 结果显示: 在空气中样品表面形成了条纹状微结构, 纯水中硅片表面生成了尺寸更小的珊瑚状微结构; 激光刻蚀后在硅片表面的生成物主要是 $\text{SiO}_x (x < 2)$ , 在纯水中处理后硅片氧元素的含量接近是空气中的4倍; 傅里叶变换红外透射谱中主要为 $\text{Si-Si}$ 键( $610 \text{ cm}^{-1}$ )和 $\text{Si-O-Si}$ 键( $1105 \text{ cm}^{-1}$ )的振动; 在空气和纯水中激发出的荧光均为蓝光( $420-470 \text{ nm}$ ), 在各自最佳激发波长下, 纯水中荧光强度比空气中强2到3倍, 但是在可见光范围内荧光峰的位置和形状都基本没有发生变化. 研究表明: 氧元素在光致发光增强上起着重要作用, 光致发光最主要是由形成的氧缺陷 $\text{SiO}_x (x < 2)$ 导致的, 生成低值氧化物 $\text{SiO}_x$ 的多少决定了发光的强弱.

关键词: 飞秒脉冲激光, 单晶硅, 光致发光, 氧缺陷 $\text{SiO}_x$ 

PACS: 78.55.-m, 78.67.-n

DOI: 10.7498/aps.63.057801

## 1 引言

硅基半导体器件和光电子器件在微电子和光学领域发挥着越来越重要的作用<sup>[1-5]</sup>. 但是, 硅是间接禁带半导体材料, 发光效率非常低. 在过去的几十年里, 大量的研究致力于如何提高硅的发光效率<sup>[6-8]</sup>. 短脉冲及超短脉冲激光由于具有热效应小、加工精密以及方法简单等优势, 利用其对硅材料进行改性的研究越来越广泛<sup>[9-11]</sup>. 激光刻蚀后使硅具有独特的物理和化学性能, 可广泛应用于制作场发射器件, 生物医学成像器件和太阳能电池<sup>[12,13]</sup>. 很多研究者对于这类经过激光改性后的硅所具有的新特性做了大量探索, 特别是其光电特性. 经过激光辐照后硅片的发光特性在光电子技术 and 生物成像技术上有极大的应用价值, 让人们

看到了利用硅材料制作更高性能的硅基激光器及其在硅基光电子学等众多科技前沿的广阔应用前景<sup>[14,15]</sup>. 但是, 对于经过激光刻蚀过后硅的光致发光起源与机理却一直存在相当大的争议.

到目前为止, 对于激光辐照改性后的硅片, 为大家所接受的主要发光途径为4种: 量子限制效应发光<sup>[16,17]</sup>、缺陷发光<sup>[18]</sup>、界面层中与硅纳米颗粒相关的激子效应发光<sup>[19]</sup>以及量子限制效应-缺陷和杂质发光<sup>[20,21]</sup>. 最近, Liu等<sup>[22]</sup>发现在激光辐照单晶硅产生硅纳米颗粒的过程中形成了一种闪锌矿的微结构, 并且认为这就是产生强烈荧光的主要原因. 在这里, 我们对于改性后硅材料发光的来源与作用机理有一个更加清楚的认识.

本文中, 我们利用飞秒脉冲激光对单晶硅(100)在不同能量密度和辐照环境的条件下进行了刻蚀. 对于刻蚀后的硅片使用场发射扫描电子显

\* 国家自然科学基金(批准号: 11204250)、四川省教育厅重点项目(批准号: 12ZA186)和极端条件物质特性联合实验室开放基金(批准号: 12zxjk02)资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: [lixiaohong@swust.edu.cn](mailto:lixiaohong@swust.edu.cn)



5000倍时这种现象更加明显. 在20000倍时, 我们可以清晰的观测到条纹状的表面微结构的形成, 同时, 随着能量强度的增加, 表面起伏更明显, 条纹状微结构密度更大.

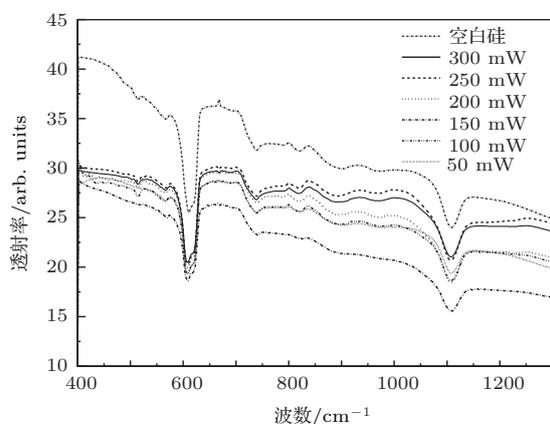


图3 空气中不同能量密度下激光辐照硅片的红外透射谱

为了确定光致荧光的来源, 用傅里叶变换红外光谱仪分析了空气中样品表面分子振动—转动能级之间的跃迁. 如图3所示, 为空气中不同能量密度下激光辐照硅片的红外透射谱. 可以看到, 透射谱中主要为Si-Si键( $610\text{ cm}^{-1}$ )和Si-O-Si键( $1105\text{ cm}^{-1}$ )的振动.  $1105\text{ cm}^{-1}$ ,  $816\text{ cm}^{-1}$ 和 $475\text{ cm}^{-1}$ 附近的吸收峰分别为Si-O-Si键的反对称伸缩、对称伸缩和弯曲振动. 同时也观察到一些相对较弱的吸收峰, 如Si-OH弯曲振动吸收峰( $905\text{ cm}^{-1}$ ), Si-H变形键( $738\text{ cm}^{-1}$ )和Si-H<sub>2</sub>( $568\text{ cm}^{-1}$ )的变形膜. 随着硅表面氧的含量增高, Si-O-Si键增多, 对应的Si-Si键则越来越少, 导致Si-O-Si键的吸收峰强度增加, Si-Si键的吸收峰强度降低. 同时,  $1100\text{ cm}^{-1}$ 处吸收峰出现的宽化证明了SiO<sub>x</sub>的存在, 这是因为激光脉冲与硅作用的过程中, 在硅表面掺入了氧元素同时产生了低值氧化物SiO<sub>x</sub> ( $x < 2$ ), 这些SiO<sub>x</sub> ( $x < 2$ )组成的复合结构导致了 $1100\text{ cm}^{-1}$ 的吸收峰宽化.

### 3.2 纯水中不同能量强度飞秒激光作用下对硅发光性能的影响

如图4所示, 这是纯水中飞秒激光刻蚀后硅样品在330 nm激发波长下的荧光光谱图. 从图中可以观察到, 尽管激光烧蚀能量强度在改变, 样品在420—470 nm处荧光峰的位置和形状基本都没有发生变化. 空白硅不发光, 飞秒激光能量强度在50

mW时发光强度最低, 随后能量增加到100 mW时荧光强度达到最大, 从100 mW到250 mW, 随着激光烧蚀能量强度的增加, 荧光峰强度出现了逐渐减弱的过程, 250 mW时荧光强度达到最低, 能量继续升高到300 mW, 荧光强度稍微升高但是低于200 mW时荧光强度.

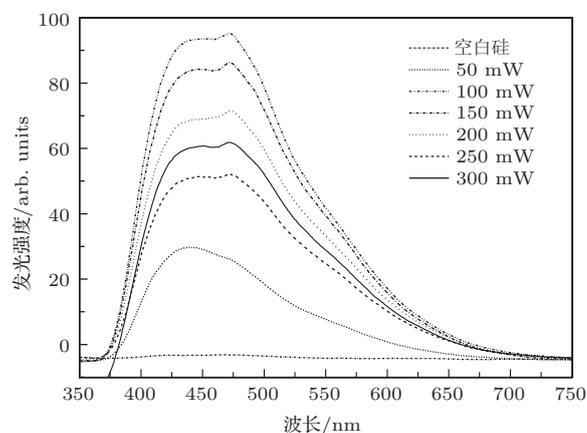


图4 纯水中不同能量密度激光作用下的荧光光谱图(激发波长330 nm)

图5为纯水中飞秒激光辐照后硅样品的表面形貌图, 从上到下分别是能量强度为100, 150, 200 mW, 从左到右放大为2000, 5000, 20000, 50000倍. 我们可以清晰的看到, 在纯水中经过飞秒激光刻蚀后单晶硅样品表面形成了珊瑚状的微结构, 随着能量强度的增加, 刻蚀深度加剧, 表面更均匀, 微结构尺寸更小. 放大为2000倍时, 随着飞秒脉冲激光能量强度的增加, 表面微结构更均匀, 生成的球状颗粒尺寸更小. 随着放大倍数的增加, 这种现象更明显. 纯水中, 由于飞秒脉冲激光作用到靶材的过程中产生的高压等离子体在水中高速传播时形成了大量冲击波, 导致了靶材与纯水界面靠近烧蚀坑洞处出现了机械破裂与紊乱<sup>[24]</sup>, 改变了出现在样品表面的热膨胀与应力, 同时因为纯水的存在对等离子体持续时间的缩短和冷却作用, 以及辐照过程中位于样品与纯水界面处水蒸气气泡的产生与破裂对样品表面产生的压力作用, 最终形成了表面更均匀, 尺寸更小的珊瑚状微结构. 同时, 随着能量强度的增加, 激光对靶材的刻蚀加剧, 材料表面的温度升高, 最终使球状颗粒尺寸更小, 表面起伏更明显, 珊瑚状微结构更密集. 当然, 不同的纯水深度对激光辐照过程中的热量损失以及水对激光能量的吸收有较大的影响, 这里我们不做详细讨论.

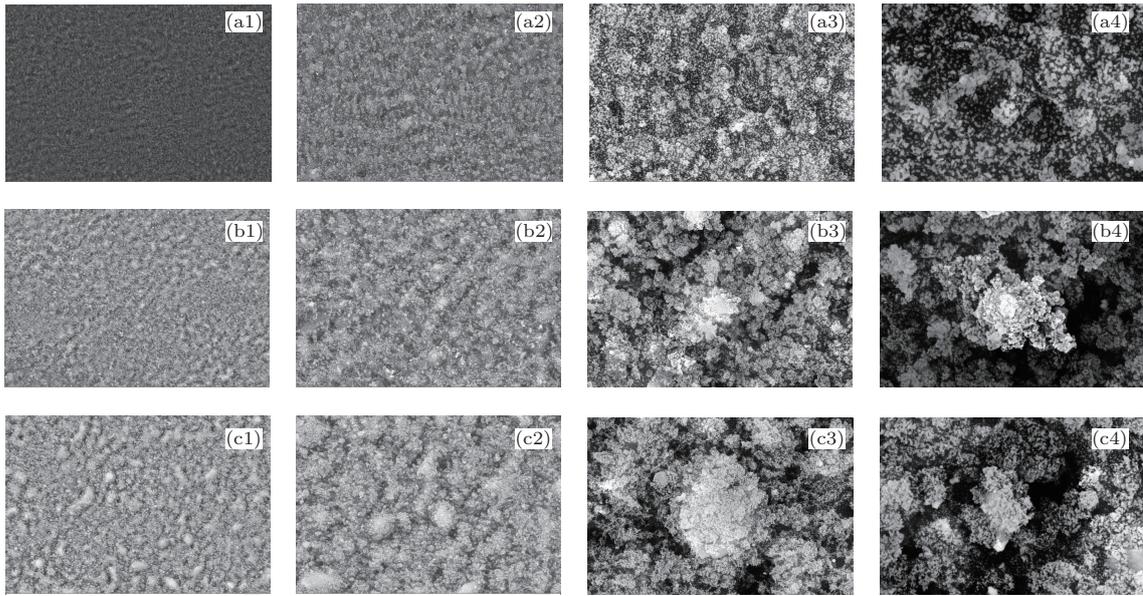


图5 纯水中不同能量强度飞秒激光辐照后硅样品在不同放大倍数下的SEM图 (a)  $P = 100$  mW; (b)  $P = 150$  mW; (c)  $P = 200$  mW

如图6所示, 为纯水中不同能量强度下激光辐照硅片的红外透射谱。可以看到, 透射谱中主要为Si-Si键振动 ( $610\text{ cm}^{-1}$ ) 和Si-O-Si键反对称伸缩振动吸收峰 ( $1105\text{ cm}^{-1}$ )。其中,  $905\text{ cm}^{-1}$  为Si-OH弯曲振动吸收峰,  $738\text{ cm}^{-1}$  为Si-H变形键,  $568\text{ cm}^{-1}$  为Si-H<sub>2</sub>的变形键。在  $1100\text{ cm}^{-1}$  处发现了吸收峰的宽化, 这是因为脉冲激光与单晶硅作用的过程中, 在硅表面掺入了氧元素同时产生了低值氧化物  $\text{SiO}_x (x < 2)$ , 这些  $\text{SiO}_x (x < 2)$  组成的复合结构而引起的。

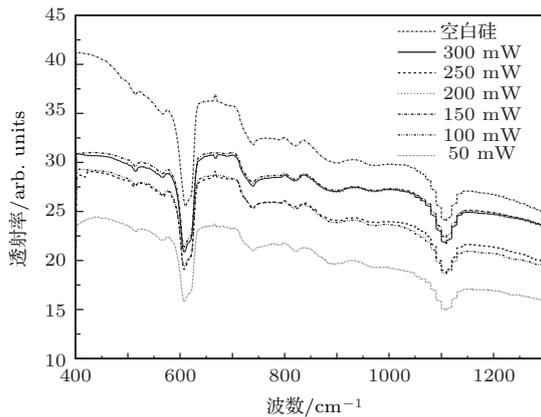


图6 纯水中不同能量密度下激光辐照硅片的红外透射谱

为了加深对飞秒激光作用到单晶硅表面的烧蚀过程的了解, 我们在低倍显微镜下观测了硅样品的表面形貌图, 如图7所示。从图7(a)中我们可以在样品表面观察到在空气中脉冲激光扫过的每个

光斑, 并且有相当大一部分没有被刻蚀; 而图7(b)中在纯水中扫描光斑则基本上是连在一起的, 辐照后形成的坑状结构相对边缘区域更深且直径更大, 这导致了能量强度在  $50\text{ mW}$  时荧光强度最低。在同样的能量强度, 不同的环境氛围下激光辐照过后的硅片展现了完全不同的形貌结构。在纯水环境下对单晶硅片进行刻蚀相较空气条件下生成表面形貌完全不同, 这主要是由于纯水的存在而引起的: 1) 纯水的存在对硅表面辐照区域有一个冷却降温的过程以及对产生的等离子体具有限制作用, 这减少了在烧蚀坑洞及其周边处熔融材料的再次固化, 降低了烧蚀深度; 2) 纯水的存在使辐照过程中在样品表面产生了气泡, 这是由于在辐照时于激光与靶材的界面处温度急剧增加引起的。这些位于靶材与纯水中的水蒸气气泡的产生与破裂增强了靶材表面的压力影响, 降低了硅片烧蚀的损伤阈值, 最终在样品表面形成了一种高温高压高强度的环境, 加剧了激光同材料的相互作用过程<sup>[18]</sup>。同时, 随着能量强度的增加, 硅基靶材的熔融现象更加明显, 并且大量熔融物再次固化沉积在坑洞周围(如图7(c), (d))。

为了更清楚的认识激光在不同辐照环境下的作用机理, 我们利用能谱仪(EDS)对处理后的样品进行了表面成分分析, 如图8(a), (b)所示。从图中可以观察到, 不论是在纯水还是在空气中, 硅氧原子比例都远小于2, 这验证了在激光辐照过后  $\text{SiO}_x (x < 2)$  的存在。我们将  $\text{SiO}_x$  的形成机

理<sup>[25-27]</sup>归结为: 飞秒脉冲激光辐照单晶硅表面时使硅原子以等离子体形式向外溅射, 离子束在样品表面附近由于同周围环境分子发生碰撞作用而与氧气反应, 从而生成了 $\text{SiO}_x(x < 2)$ 并在表面形成了周期性微结构. 同时, 还可以观察到在纯水中相同能量强度下, 刻蚀过后表面不同区域氧含量差别很大, 整体含量接近是空气中的四倍, 而硅元素的含量没有发生多大变化, 这是由于飞秒脉冲激光作用到靶材的过程中产生的高压等离子体在水中高速传播时形成了大量冲击波, 导致了靶材与纯水界面靠近烧蚀坑洞处出现了机械破裂与紊乱, 改变了样品表面的热膨胀与应力, 同时因为纯水的存在对等离子体持续时间的缩短和冷却作用, 以及辐照过程中位于样品与纯水界面处的水蒸气气泡的产生与破裂对样品表面产生的压力作用, 加剧了飞秒脉冲激光同单晶硅的相互作用, 增强了辐照过程中

氧元素的参与, 导致了样品表面氧元素含量得到显著的提高. 同时, Vikram等<sup>[28]</sup>发现生成的硅氧化物主要集中在样品浅表层, 即微结构表面到基底100 nm处, 而实验中能谱仪的测试深度一般达到微米量级, 故此EDS检测结果中Si元素含量较高, 氧元素含量相对较低. 除此之外, 由于我们的实验始终都与空气有接触, 在样品表面发现存在一定量的杂质元素(C和N). 纯水中C元素含量相较空气中减少了接近一半, 而C是一种极其敏感的元素, 因此它很容易通过仪器检测到. 硅表面上的C可能来自辐照前后样品处理过程中的污染. 样品表面N元素则非常稳定, 但是含量都很低, 这主要是因为刻蚀过程中产生的等离子体使样品周围环境中氮分子发生电离分解, 同Si原子反应生成了少量的 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 等含氮化合物<sup>[29]</sup>.

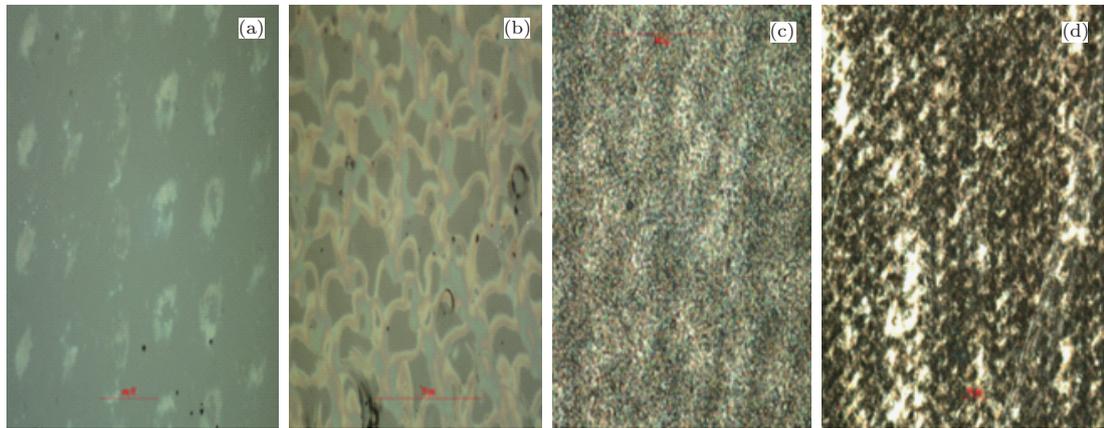


图7 飞秒激光辐照后硅样品的表面形貌图 (a) 空气中,  $P = 50 \text{ mW}$ , 放大100倍; (b) 纯水中,  $P = 50 \text{ mW}$ , 放大100倍; (c) 空气中,  $P = 200 \text{ mW}$ , 放大100倍; (d) 纯水中,  $P = 200 \text{ mW}$ , 放大100倍

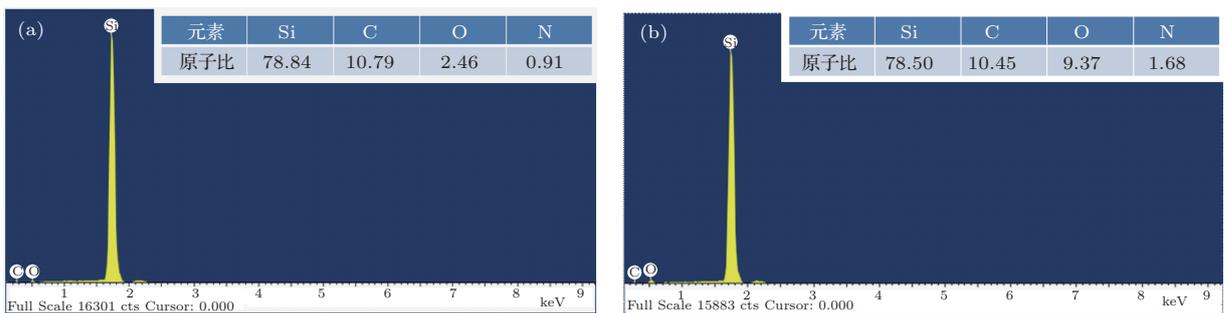


图8 能量强度为200 mW时的EDS图 (a) 空气中; (b) 纯水中

在相同的激发波长下, 当脉冲激光能量强度和辐照环境发生变化时, 处理过后样品在可见光范围内被激发出荧光的峰位和峰形基本相同, 这表明在不同的辐照条件下, 荧光的来源是相同的. Takagi等<sup>[16]</sup>认为光致发光是由激光刻蚀过后硅表面形成

的纳米颗粒而产生的量子限制效应引起的. 但是, 由量子限制效应引起的光致发光会因为脉冲激光能量强度和辐照环境发生改变而在样品表面形成不同尺寸的纳米颗粒, 最终导致荧光峰位置出现移动. 本次实验里, 随着实验条件的改变, 可见光范

围内荧光峰的位置和波形都没有发生变化,基本排除了量子限制效应对荧光来源的影响. Liu等<sup>[22]</sup>认为在激光辐照单晶硅过程中会形成一种特殊的微结构引起材料发光. 本次试验中,分别在空气中形成了条纹状的微结构和在纯水中形成了珊瑚状的微结构,两种截然不同的微结构,被激发出荧光的峰位和峰形却基本相同,这基本排除了微结构形成作为荧光来源的可能. 因此,我们将荧光的来源归结为缺陷引起的发光. 同时,氧元素对样品的光致发光有着极其重要的影响,两个另外的实验结果支持这个假设:使用氢氟酸对激光处理过的样品进行刻蚀后发现荧光消失以及在真空中( $10^{-4}$  Torr(1 Torr= $1.33\times 10^2$  Pa))利用激光辐照后的样品没有发光现象<sup>[18]</sup>. 这表明光致发光的来源与氧元素息息相关. 对此,我们认为本次发光与激光刻蚀过后样品表面形成的氧缺陷有关.

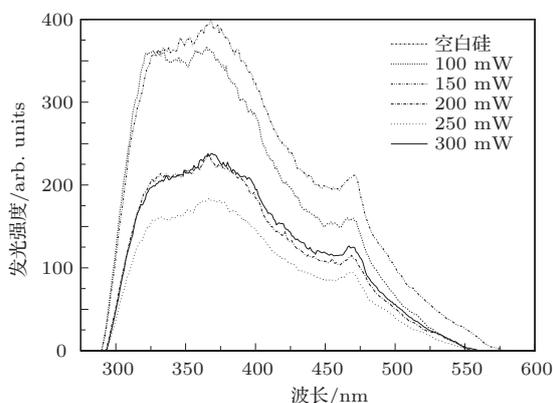


图9 纯水中不同能量密度激光作用下荧光光谱图(最佳激发波长 210 nm)

在空气中,当激光烧蚀能量强度依次从 50 mW 到 200 mW 增加时,荧光峰强度出现了逐渐增加的过程. 能量为 50 mW 时,我们从图 7 中清晰的观察到了单个光斑刻蚀过后的痕迹,此时样品表面还有一大部分没有被刻蚀,因而荧光强度最低. 随着激光能量强度的增加,激光对样品的刻蚀加剧,硅片表面温度升高,参与反应的氧元素增多,硅表面氧的含量增高,形成的 Si-O-Si 键越来越多, Si-Si 键越来越少,低值氧化物  $\text{SiO}_x$  ( $x < 2$ ) 含量增多,荧光强度逐渐增强. 能量强度在 200 mW 时,生成的  $\text{SiO}_x$  达到最大值,能量继续增加到 300 mW 时,被激发荧光由最强状态出现了下降. 这主要是由于随着激光强度的增加,激光与材料相互作用程度增强,在表面形成的微结构深度加剧,起伏变大,荧光的强度相应的随着生成的  $\text{SiO}_x$  含量增加而增强. 此后,随着激光烧蚀能量强度的增加,激光对样品刻

蚀强度加剧,晶体形状发生变化,表面起伏变大,刻蚀深度增大,而生成的氧化物主要集中在微结构顶端,相对分布减少,被激发的荧光在生成的微结构中多次反射而难以全部透射出来被检测到,换言之,尽管随着激光能量强度的增加,生成的  $\text{SiO}_x$  总含量逐渐增多,但是由于结构的加深,  $\text{SiO}_x$  的分布相对出现了减少的现象,再加上微结构本身对荧光反射的限制影响,荧光强度出现了逐渐降低的过程. 在纯水环境下对单晶硅片进行刻蚀时,由于纯水对产生等离子体的限制作用,硅片烧蚀损伤阈值的降低,烧蚀深度的改变以及产生的气泡效应<sup>[30]</sup>,最终在样品表面形成了一种高温、高压、高能量强度的特殊环境,加剧了飞秒激光同单晶硅的相互作用. 因此,飞秒激光能量强度在 50 mW 时发光强度最低,随后能量增加到 100 mW 时荧光强度即达到了最大值,在这个过程中,随着激光能量强度的增加,硅表面温度升高,氧元素参与反应增多,生成的  $\text{SiO}_x$  逐渐增多使荧光达到最强. 此后,随着激光烧蚀能量强度的增加,生成的  $\text{SiO}_x$  总含量逐渐增多,但是由于结构的加深,  $\text{SiO}_x$  的分布相对出现了减少的现象,再加上微结构本身对荧光反射的限制影响,荧光强度逐渐降低. 此外,我们还检测了纯水中辐照后的样品在最佳激发波长 (210 nm) 下的光致荧光谱,如图 9 所示. 可以观察到在可见光范围内,荧光峰的位置 (420—470 nm 处) 和形状基本没有发生变化,而强度比空气中强了 2—3 倍. 同时,在纯水中刻蚀后氧元素的含量是空气中的 3—4 倍(如图 8 所示),而硅元素的含量没有发生多大变化,这表明由于纯水的存在,加剧了飞秒脉冲激光同单晶硅的相互作用,增强了辐照过程中氧元素的参与,使样品表面氧元素含量得到显著的提高,产生的  $\text{SiO}_x$  ( $x < 2$ ) 增多,最终导致了纯水中的荧光高于空气中的荧光强度. 这说明氧元素在光致发光增强上起着重要作用,光致发光最主要是由激光辐照过后样品表面浅层生成的氧缺陷  $\text{SiO}_x$  ( $x < 2$ ) 导致的,低值氧化物  $\text{SiO}_x$  的多少决定了发光的强弱.

## 4 结 论

飞秒脉冲激光加工后的区域可以被特定波长的激发光激发产生荧光,是因为脉冲激光辐照后,在硅表面制备了微纳结构,同时硅表面中掺入了氧元素等杂质元素并形成了  $\text{SiO}_x$  组成的复合结构,表面吸附了大量的杂质及悬挂键,提高了硅样品的发光效率. 实验中,在 420—470 nm 处观察到荧

光峰的存在,主要是来自微构造硅表面的氧化硅中的发光中心 $\text{SiO}_x$  ( $x < 2$ ). 在纯水中,由于激光辐照的过程中水蒸气气泡的产生与破裂对靶材与界面处的压力作用以及纯水对辐照过程中的冷却作用,最终形成了成分和形貌与空气中截然不同的表面特征与发光特性. 通过对比纯水和空气中在不同能量强度下的飞秒脉冲激光辐照硅表面后的光致荧光特性,发现了氧元素在整个辐照过程中的显著作用,了解了 $\text{SiO}_x$ 对发光性能的影响,更明确了光致发光起主要决定作用的是与氧相关的缺陷态( $\text{SiO}_x$ )发光.

### 参考文献

- [1] Li C B, Jia T Q, Sun H Y, Li X X, Xu S Z, Feng D H, Wang X F, Ge X C, Xu Z Z 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 217 (in Chinese)[李成斌, 贾天卿, 孙海轶, 李晓溪, 徐世珍, 冯东海, 王晓峰, 葛晓春, 徐至展 2006 物理学报 **55** 217]
- [2] Yang Y, Wang C, Yang R D, Li L, Xiong F, Bao J M 2009 *Chin. Phys. B* **18** 4906
- [3] Yi Cui, Charles M. Lieber 2001 *Science* **291** 851
- [4] Erogbogbo F, Yong K T, Roy I, Xu G, Prasad P N, Swihart M T 2008 *ACS Nano* **2** 873
- [5] Kim U, Kim I, Park Y, Lee K Y, Yim S Y, Park J G, Ahn H G, Park S H, Choi H J 2011 *ACS Nano* **5** 2176
- [6] ShinjiTakeoka, Kimiaki Toshikiyo, Minoru Fujii, Shinji Hayashi, Keiichi Yamamoto 2000 *Phys. Rev. B* **61** 15988
- [7] Tyshchenko I E, Rbeohle L, Yankov R A, Skourpa W 1998 *Appl. Phys. Lett.* **73** 1418
- [8] Chen X Y, Lu Y F, Wu Y H, Cho B J, Liu M H, Dai D Y, Song W D 2003 *Appl. Phys. Lett.* **93** 6311
- [9] Deng Y P, Jia T Q, Leng Y X, Lu H H, Li R X, Xu Z Z 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 2216 (in Chinese)[邓蕴沛, 贾天卿, 冷雨欣, 陆海鹤, 李儒新, 徐至展 2004 物理学报 **53** 2216]
- [10] Yu B H, Dai N L, Wang Y, Li Y H, Ji L L, Zheng Q G, Lu P X 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 5821 (in Chinese)[余本海, 戴能利, 王英, 李玉华, 季玲玲, 郑启光, 陆培祥 2007 物理学报 **56** 5821]
- [11] Huang W Q, Xu L, Wang H X, Jin F, Wu K Y, Liu S R, Qin C J, Qin S J 2008 *Chin. Phys.* **17** 1817
- [12] Karabutov A V, Shafeev G A, Simakin A V 2003 *Diamond and Related Materials* **12** 1705
- [13] Her T H, Finlay R J, Wu C, Mazur E 1998 *Appl. Phys. Lett.* **73** 1673
- [14] Siekierzycka J R, Vasic M R, Zuihof H, Brouwer A 2011 *J. Phys. Chem. C* **115** 20888
- [15] Fan J Y, Chu P K 2010 *Small* **6** 2080
- [16] Takagi H, Ogawa H, Yamazaki Y, Ishizaki A, Nakagiri T 1990 *Appl. Phys. Lett.* **56** 2379
- [17] Weng Y M, Zong X F 1996 *Chinese Phys. Lett.* **13** 35
- [18] Wu C, Crouch C H, Zhao L, Mazur E 2002 *Appl. Phys. Lett.* **11** 1999
- [19] Yang S K, Li W Z, Cao B Q, Zeng H B, Cai W P 2011 *Phys. Chem. C* **115** 21056
- [20] Qin G G, Li Y J 2003 *Phys. Rev. B* **68** 085309
- [21] Weng Y M, Fan Z N, Zong X F 1993 *Chinese Phys. Lett.* **10** 18
- [22] Liu P, Liang Y, Li H B, Xiao J, He T 2013 *AIP Advances* **3** 022127
- [23] Li G Q, Li J W, Liang Y G, Li X H, Hua Y L, Chua J R, Huang W H 2013 *Applied Surface Science* **276** 203
- [24] Shaheen M E, Gagnon J E, Fryer B J 2013 *J. Appl. Phys.* **113** 213106
- [25] Shimizu Iwayama T, Nakao S, Saitoh K 1994 *Appl. Phys. Lett.* **65** 1814
- [26] Ghislotti G, Nielsen B, Asoda Kumar P, Lyn K G, Gambhir A, Di Auro L F, Bottani C E 1996 *J. Appl. Phys.* **79** 8660
- [27] Kenyon A J, Trwoga P F, Pitt C W, Rehm G 1996 *J. Appl. Phys.* **79** 9291
- [28] Iyengar V V, Nayak B K, Karren L, Meyer H M, Biegalski M D, Li J V, Gupta M C 2011 *Solar Energy Materials & Solar Cells* **95** 2745
- [29] Wen C, Yang H D, Li X H, Cui Y X, He X Q, Duan X F, Li Z H 2012 *Appl. Phys. A* **109** 635
- [30] Daminelli G, Krüger J, Kautek W 2004 *Thin Solid Films* **467** 334

# Photoluminescence of monocrystalline silicon irradiated by femtosecond pulsed laser\*

Zhu Min<sup>1)</sup> Li Xiao-Hong<sup>1)†</sup> Li Guo-Qiang<sup>2)</sup> Chang Li-Yang<sup>1)</sup> Xie Chang-Xin<sup>1)</sup>  
Qiu Rong<sup>1)</sup> Li Jia-Wen<sup>2)</sup> Huang Wen-Hao<sup>2)</sup>

1) (School of Science, Southwest University of Science and Technology, Laboratory of Matter Characteristic Research under Extreme Conditions, Mianyang 621010, China)

2) (Department of Precision Machinery and Precision Instrumentation, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

( Received 10 October 2013; revised manuscript received 12 November 2013 )

## Abstract

We report the photoluminescence of monocrystalline silicon irradiated by femtosecond pulsed laser in different environments (deionized water and air) and energy density conditions. The field emission scanning electron microscope (FESEM) measurement results show the formation of completely different morphologies on silicon surface in different environments. A stripe-like microstructure on the silicon surface in air is formed in contrast to the smaller and coral-like microstructure generated in the deionized water. By using the energy dispersive spectroscopy (EDS) we find that silicon and oxygen is the main elemental composition on femtosecond laser-induced silicon surface, and the content of oxygen on the sample surface formed in the deionized water is nearly four times larger than that in air. The Si-Si bond ( $610\text{ cm}^{-1}$ ) and Si-O-Si bond vibrations ( $1105\text{ cm}^{-1}$ ) are detected mainly in the Fourier transform infrared transmission spectrum (FT-IR). The photoluminescence (PL) spectroscopy measurement results show that visible blue luminescence is observed both from the silicon ablated in the deionized water and in air, while the shape and position of the emitted luminescence peak are substantially the same. However, the luminescence intensity of silicon etched in the deionized water is close to 3 times stronger than that in air when the photoluminescence is excited at respective most suitable excitation wavelength. A more interesting phenomenon is that the position and shape of the photoluminescence peak in the visible range are basically not changed. The studies confirm that oxygen plays an important role in photoluminescence enhancement. Photoluminescence may be mainly generated by the formation of oxygen defects  $\text{SiO}_x$  and the content of low oxide  $\text{SiO}_x$  ( $x < 2$ ) determines the luminous intensity level.

**Keywords:** femtosecond pulsed laser, monocrystalline silicon, Photoluminescence, oxygen defects  $\text{SiO}_x$

**PACS:** 78.55.-m, 78.67.-n

**DOI:** 10.7498/aps.63.057801

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11204250), the Sichuan Provincial Education Department Key Project, China (Grant No. 12ZA186), and the material properties under extreme conditions Joint Laboratory Open Fund (Grant No. 12zxjk02).

† Corresponding author. E-mail: [lixiaohong@swust.edu.cn](mailto:lixiaohong@swust.edu.cn)