

文章编号: 0258-7025(2010)08-2139-04

355 nm 纳秒脉冲激光在硅表面照射形成 微结构及其荧光检测

刘春阳¹ 孙立东² 傅 星¹ 孙凤鸣¹ 胡春光¹ Peter Zeppenfeld² 胡小唐¹

(¹ 天津大学精密测试技术及仪器国家重点实验室, 天津 300072)
(² 约翰·开普勒大学实验物理研究所, 林茨 A-4040, 奥地利)

摘要 利用自主研发设计的波长为 355 nm 的纳秒脉冲激光微加工系统, 在硅(100)表面进行照射加工, 形成了线槽宽度约 25 μm 的微结构。利用荧光显微检测和光谱检测等观测手段, 对形成的线槽结构进行观测分析, 发现加工过的区域可以发生强烈的光致发光现象。使用波长范围为 400~440 nm 的照明光照射加工区域, 可以激发出波长范围为 400~700 nm 的荧光, 且荧光光强随时间呈现指数衰减变化。从而证实了纳秒脉冲激光的照射加工改变了硅材料的光学属性, 为利用脉冲激光加工制备硅基光电器件和结构进行了探索。

关键词 激光技术; 纳秒脉冲激光; 微加工; 荧光检测; 硅(100)

中图分类号 TN249 文献标识码 A doi: 10.3788/CJL20103708.2139

Si Microstructure Fabricated by 355 nm Nanosecond Pulsed Laser and Its Fluorescence Microscopy Study

Liu Chunyang¹ Sun Lidong² Fu Xing¹ Sun Fengming¹ Hu Chunguang¹
Peter Zeppenfeld² Hu Xiaotang¹

(¹ State Key Laboratory of Precision Measuring Technology and Instruments,
Tianjin University, Tianjin 300072, China
² Institute of Experimental Physics, Johannes Kepler University, A-4040 Linz, Austria)

Abstract Slots with a width of about 25 μm is fabricated on Si (100) using a homebuilt micromachining system based on a 355 nm nanosecond pulse laser. Strong photoluminescence (PL) emission from the fabricated area is characterized by fluorescence microscopy and local fluorescence spectroscopy. Fluorescence emission in the wavelength range of 400~700 nm is detected with excitation wavelength range of 400~440 nm. Furthermore, a strong decay of the PL intensity is observed as a function of irradiation time. It can be confirmed that the optical property of silicon is changed after nanosecond pulsed laser fabrication. And a potential method to produce optoelectronic device based on silicon is tried with pulsed laser fabrication.

Key words laser technique; nanosecond pulsed laser; micromachining; fluorescence; Si (100)

1 引 言

地球上丰富的硅资源,使得人们对利用硅基材料制备高效率、低功耗的光电器件充满了希望, Canham^[1]在室温下发现了多孔硅(PS)的光致荧光

(PL)效应,更加激发了人们对硅材料光电应用的兴趣和研究^[2,3]。关于多孔硅的发光机理、荧光特性、表面形态等方面的研究在不断地取得进展,但多孔硅电致发光的效率较低、稳定性差等缺点,使其应用

收稿日期: 2009-10-14; 收到修改稿日期: 2009-12-16

基金项目: 中国-奥地利国际合作项目(WTZ-CN31/2007-2009)资助课题。

作者简介: 刘春阳(1982—),男,博士研究生,主要从事激光微加工技术方面的研究。E-mail: chunyangliu@tju.edu.cn

导师简介: 傅 星(1957—),男,教授,博士生导师,主要从事微纳检测技术、精密测控技术、激光微加工技术等方面的研究。E-mail: xingfu@tju.edu.cn

进展缓慢^[4]。目前,人们大多采用阳极电镀刻蚀、分子沉积、离子溅射、激光诱导等电化学、光化学的方法制备具有荧光特性的硅结构^[5~7],工艺复杂,对环境要求高,即使是激光诱导的方法,也大多是在利用电化学方法制备了样品后,利用激光对表面进行整形,诱导产生荧光^[8~12],而直接利用激光照射加工得到硅的多孔状微结构激发出荧光的研究相对较少。脉冲激光微加工技术已经在很多领域得到了应用,利用脉冲激光脉冲宽度窄、峰值功率高等特点,照射硅材料表面,可以诱导产生多孔状微细结构,在特定波长照明光的激发下可以发出荧光,通过量子效应能够有效增加吸收面积和改变材料的能带结构,提高其发光效率和吸收效率^[13]。

本文利用 355 nm 纳秒脉冲激光在硅(100)表面照射形成微结构,然后利用荧光显微镜和光谱仪等设备,对结果进行测量和评估,观测并分析其荧光特性,从而得到一些有意义的结论,为使用激光加工技术制备硅基光电器件结构做出探索尝试。

2 样品制备

利用实验室自行设计搭建的纳秒脉冲激光微加工系统,在硅(100)表面加工得到多种微米量级结构图案^[14,15]。

纳秒脉冲激光微加工系统的设计如图 1 所示。系统使用波长为 355 nm 的紫外纳秒脉冲激光器作为加工光源,通过光路引导和会聚,由控制系统控制三维工作平台带动样品运动,完成激光加工的过程。借助照明光源和 CCD 等辅助设备,可以实现激光加工的在线监测。分光镜上镀有 355 nm 波长的反射膜,用以提高激光光束的传输质量和效率,同时允许波长更长的照明光源透过,便于通过 CCD 进行观测。

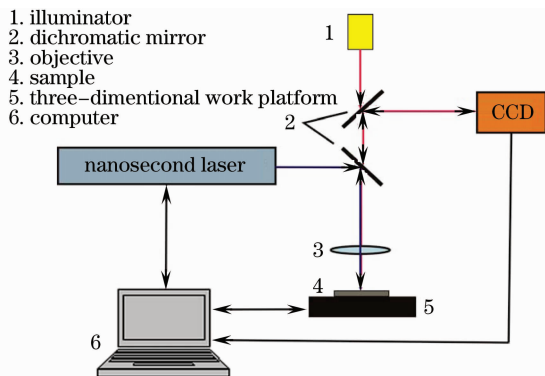


图 1 355 nm 纳秒脉冲激光微加工系统设计框图

Fig. 1 Configuration of 355 nm nanosecond pulsed laser micromachining system

由于加工器件结构的最小尺寸受到激光波长衍射效应的影响,因此波长较短的紫外脉冲激光有利于微结构器件的加工。此外,微加工的质量和效率还受到激光的脉冲重复频率、平均功率等参数的影响。系统中选用的紫外纳秒脉冲激光器具有较高的脉冲重复频率和平均功率,脉冲重复频率最高达 100 kHz,当脉冲重复频率小于 60 kHz 时,脉冲宽度小于 40 ns,且在脉冲重复频率为 20 kHz 时平均功率达到最大值 3 W,同时还采用了调 Q 技术,抑制弛豫振荡,使得输出的激光具有较高的光束质量和脉冲稳定性,保证了加工的质量和效率。

利用设计的纳秒脉冲激光微加工系统,在硅(100)表面,进行了加工试验,发现不同加工参数对形成的结构的尺寸和质量具有不同影响^[14,15]。通过对加工参数的优化,在脉冲重复频率为 20 kHz,激光能量为 70 μJ ,工作平台运动速度为 1 mm/s 的参数下,在单晶硅表面加工得到边缘较为整齐、热效应影响较小的线槽微结构,线槽宽度在 25 μm 左右,深度在 20~30 μm 。

3 荧光检测

使用尼康公司的带有不同波长范围滤光模块的荧光显微镜对得到的线槽进行观测,发现激光加工后的区域可以被特定波长的照明光激发出荧光,而未加工的硅表面则没有明显的荧光现象。

荧光显微镜采用光谱范围较广的汞灯作为照明光源,采用不同的滤光模块,通过照明光滤波可以得到不同波长范围的照明光,见表 1。利用这些照明光束照射加工区域,可以激发得到更长波长范围的荧光。激发的荧光和反射的照明光,经过滤光模块的激发光滤波,照明光被滤除,荧光被 CCD 捕捉成像。

表 1 不同滤光模块的技术参数

Table 1 Specification of filter blocks

Filter block	Excitation filter /nm	Emission filter /nm
BV-2A block	400~440	470~800
V-2A block	380~420	450~750
UV-1A block	365~370	400~750

图 2 为不同放大倍数下,采用 BV-2A 滤光模块观测到的荧光图像。从图 2(a)中,可以明显看到,经过脉冲激光加工的区域,形成了线槽,表面结构也发生了改变,并且在照明光的激发下,发出了明显的荧光,而在没有加工的区域,则是明显的相对较暗的视场。在图 2(b)中,较高放大倍率下,线槽中加工形成的多孔状结构更加明显。通过荧光显微镜的观

测,还可以发现加工区域荧光光强分布并不均匀,说明激光加工形成的多孔状微结构尺寸并不一致。在激光加工线槽的起点,荧光更加强烈,是因为工作平

台启动和激光脉冲照射的不同步,导致了加工起点的“火柴头”现象,改进激光出光控制,即可消除这一现象。

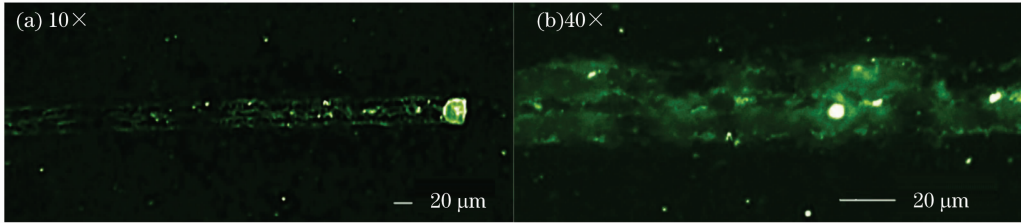


图 2 使用 BV-2A 滤光模块激发得到的荧光图像

Fig. 2 Fluorescence images of fabricated area measured with BV-2A filter block

图 3 为采用不同滤光模块情况下得到的加工区域被激发的荧光光谱。从中可以看出,荧光光谱的波长响应范围在 400~700 nm,且光强随滤光模块的不同而不同。荧光光谱起始部分显得陡峭,是因为尼康的滤光模块在接收被激发的荧光时采用高通滤波模式,滤除反射的照明光的同时,也有部分较短波长的荧光被过滤掉了,但不同波长照明光得到的荧光的光谱特征还是得到了表征和区分。采用 BV-2A 滤波模块得到的荧光强度最高,且主要光谱波长得到表征,适合用作激光加工结果的观测。

谱强度随着时间不断衰减。这更加证实了,利用脉冲激光直接加工硅材料,可以改变硅材料的光学属性,激发得到荧光,并且荧光的光强随时间发生衰减。

图 4(b)是为波长为 490 nm 处荧光光强信号的衰减变化以及拟合曲线,从中可以看出,脉冲激光加工区域的荧光强度随着时间呈现指数衰减变化趋势,而硅表面未加工区域的光谱强度信号基本保持不变。经过拟合,得到与荧光光强衰减相一致的拟合曲线,拟合公式为

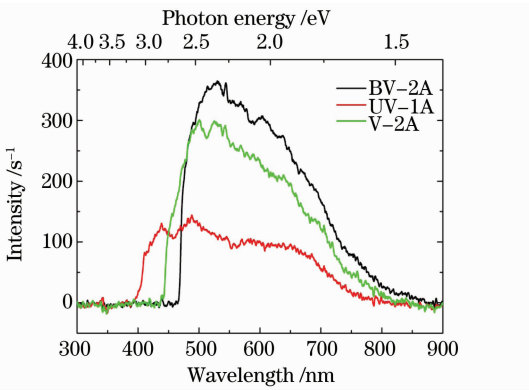


图 3 不同波长照明光束照射下得到的荧光光谱

Fig. 3 Fluorescence spectra from fabricated slots for excitation at different wavelengths

延长照明光的照射时间,荧光的强度会随照明时间的延长而不断衰减,即发生光致消光现象。图 4 为采用 BV-2A 滤光模块,荧光随时间变化的情况。

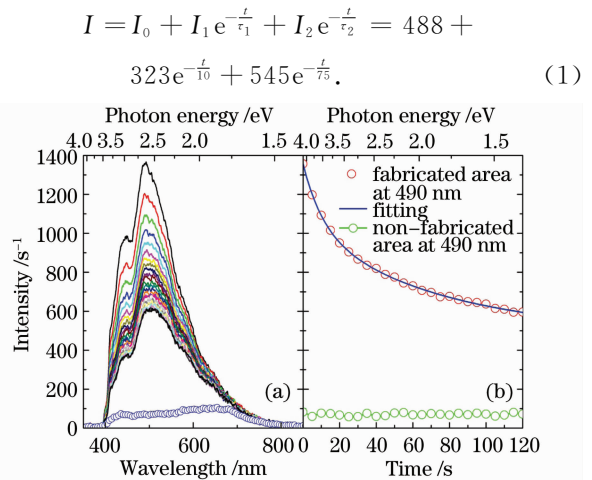


图 4 加工区域荧光随时间衰减的变化。(a)光谱随时间变化;(b)490 nm 波长处光强随时间的变化

Fig. 4 Fluorescence decay of fabricated area. (a)spectra decay;(b)intensity decay at the wavelength of 490 nm

图 4(a)荧光光谱随时间变化的结果,其中线条谱线为加工区域的荧光光谱,圆圈组成的谱线为硅表面非加工区域的光谱,光谱测量间隔时间为 5 s,总观测时间为 120 s。从图中可以看到,加工区域的荧光光谱与硅表面非加工区域的光谱信号明显不同,其峰值位置保持在 447 和 490 nm 处不变,但光

从拟合曲线及计算公式也可以看出,激光加工后的区域受激辐射出的荧光,其衰减过程是一个复杂的过程,受到二级指数组合的共同作用和影响。在较快衰减的阶段结束后,光强衰减变得很慢,相对硅表面光谱信号,仍然存在较强的荧光激发,这对利用激光加工的方法制备得到稳定的硅基微光电器件和结构具有重要意义。

关于激光加工区域产生光致荧光现象的原因,大多认为加工过程中,硅表面的氧化改变了其组成成分,形成的微结构和缺陷成为发光中心,导致了荧光的激发。而荧光光强随时间呈指数衰减变化则是因为长时间的照射,导致氧化层和发光中心遭到破坏,对此,将做进一步的分析研究。

4 结 论

利用设计的 355 nm 波长纳秒脉冲激光微加工系统,在硅(100)表面上加工线槽微结构,并用特定波长的照明光照射加工区域,激发出了荧光。通过荧光显微镜等设备,得到激发出的荧光图像和光谱,分析了荧光光谱的特征,拟合了光强衰减的变化过程,证明了激光加工对硅材料表面结构和光学属性的改变。通过对激光加工形成的微结构荧光现象的分析,不仅为激光在硅材料表面加工微结构提供了方便的表征手段,也因为荧光效应的广泛存在,为激光加工系统在线监测提供了新的思路。同时,激光加工技术与硅材料荧光效应的结合,也为利用激光加工的方法制备多孔硅以及其他微光电器件提供了新的简单方便、易于实现的研究方法。

致谢: 特别感谢泛欧亚太平洋大学联盟(Eurasia-Pacific Uninet)提供的奖学金资助。

参 考 文 献

- 1 L. T. Canham. Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1990, **57**(10): 1046~1048
- 2 Zhang Rongjun, Chen Yiming, Zheng Yuxiang *et al.*. Research and progress of silicon luminescence[J]. *Chinese J. Lasers*, 2009, **36**(2): 269~275
张荣君,陈一鸣,郑玉祥等. 硅发光研究与进展[J]. *中国激光*, 2009, **36**(2): 269~275
- 3 Peter Würfel. Limits on light emission from silicon[J]. *Chin. Opt. Lett.*, 2009, **7**(4): 268~270
- 4 Xu Li, Huang Weiqi, Wu Keyue *et al.*. Hole-net structure and

- photoluminescence emission monocrystalline on silicon irradiated by laser[J]. *High Power Laser and Particle Beams*, 2008, **20**(1): 58~61
- 许丽,黄伟其,吴克跃等. 脉冲激光辐照单晶硅形成的低维结构及其光致荧光特性[J]. *强激光和粒子束*, 2008, **20**(1): 58~61
- 5 H. J. Zhang, L. Z. Lin, S. J. Jiang. Fabrication of nc-Si/SiO₂ structure by thermal oxidation method and its luminescence characteristics[J]. *Chin. Opt. Lett.*, 2009, **7**(4): 332~334
 - 6 A. V. Kabashin, M. Meunier. Laser-induced treatment of silicon in air and formation of Si/SiO_x photoluminescent nanostructured layers[J]. *Mater. Sci. Eng. B*, 2003, **101**(1-3): 60~64
 - 7 Li Ping, Wang Yu, Feng Guojin *et al.*. Study of silicon microstructuring using ultra-short laser pulses[J]. *Chinese J. Lasers*, 2006, **33**(12): 1688~1691
李平,王煜,冯国进等. 超短激光脉冲对硅表面微构造的研究[J]. *中国激光*, 2006, **33**(12): 1688~1691
 - 8 M. Fujiwara, T. Matsumoto, H. Kobayashi *et al.*. Strong enhancement and long-time stabilization of porous silicon photoluminescence by laser irradiation[J]. *J. Lumi.*, 2005, **113**(3-4): 243~248
 - 9 J. Sun, Y. W. Lu, X. W. Du *et al.*. Blue-light emission from porous silicon induced by laser irradiation[J]. *Mater. Lett.*, 2005, **59**(19-20): 2394~2397
 - 10 Zhang Rongtao, Xu Li, Wu Keyue. Emission of low-dimensional structures formed by femtosecond laser interaction with semiconductor[J]. *Acta Optica Sinica*, 2009, **29**(3): 743~746
张荣涛,许丽,吴克跃. 飞秒激光形成的半导体低维结构与发光[J]. *光学学报*, 2009, **29**(3): 743~746
 - 11 W. Q. Huang, L. Xu, K. Y. Wu. Enhancement of photoluminescence emission in low-dimensional structures formed by irradiation of laser[J]. *J. Appl. Phys.*, 2007, **102**(5): 053715
 - 12 W. Q. Huang, F. Jin, H. X. Wang *et al.*. Stimulated emission from trap electronic states in oxide of nanocrystal Si[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2008, **92**(22): 221910
 - 13 Men Haining, Cheng Guanghua, Sun Chuandong. Microstructure and luminescence property of silicon induced by femtosecond laser[J]. *High Power Laser and Particle Beams*, 2006, **18**(7): 1081~1084
门海宁,程光华,孙传东. 飞秒激光作用下的硅表面微结构及发光特性[J]. *强激光和粒子束*, 2006, **18**(7): 1081~1084
 - 14 Y. Wu, X. Fu, X. T. Hu. Study of fabricated system based on laser[C]. *3rd IEEE international Conference on Nano/Micro Engineered and Molecular Systems, NEMS2008*, 2008: 677~680
 - 15 C. Y. Liu, X. Fu, Y. Wu *et al.*. Realization of nanosecond pulse laser micromachining system[J]. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 2009, **27**(3): 1319~1322