



飞秒激光过饱和掺杂硅材料的研究及发展

贾子熙¹, 黄松¹, 进晓荣¹, 杨明¹, 陈战东^{1,2}, 姚江宏¹, 吴强^{1*}, 许京军¹

¹南开大学弱光非线性光子学教育部重点实验室, 物理科学学院&泰达应用物理研究院, 天津 300457;

²广西民族大学理学院, 南宁 530006

摘要: 飞秒激光利用其超快的作用时间、超强的峰值功率的特性, 可以与半导体材料表面发生瞬态光化学反应, 从而对材料进行有效的掺杂, 且可以实现超过材料固溶度极限的过饱和掺杂, 同时能在材料表面形成准周期的微纳结构。导致半导体表面性质发生改变, 产生超宽光谱高吸收的特性, 从而突破传统物理限制, 并由此产生了一系列全新的应用。本文总结了飞秒激光与硅相互作用的基本理论和几种物理模型, 介绍了其在相关领域的应用, 并对飞秒激光过饱和掺杂及改性硅的发展前景作出展望。

关键词: 过饱和掺杂; 飞秒激光掺杂; 飞秒激光加工; 硅

中图分类号: TN304

文献标志码: A

Research and development of femtosecond-laser hyperdoped silicon

Zixi Jia¹, Song Huang¹, Xiaorong Jin¹, Ming Yang¹, Zhandong Chen^{1,2}, Jianghong Yao¹, Qiang Wu^{1*} and Jingjun Xu¹

¹Key Laboratory of Weak-Light Nonlinear Photonics, Ministry of Education, TEDA Institute of Applied Physics and School of Physics, Nankai University, Tianjin 300457, China; ²Faculty of Science, Guangxi University for Nationalities, Nanning 530006, China

Abstract: Femtosecond laser pulses induce intriguing transient photochemical reactions with semiconductors at the sample surface, due to its ultrashort duration and ultrahigh peak power. Taking advantage of these characteristics, material can be effectively doped. The doping level is likely far beyond the solid solubility limit (so called supersaturated doping), meanwhile quasi-periodic structures with micro/nano- scales are created at the material surface as well. As a result, surface properties are strikingly changed, e.g. ultra-high absorption over a broad range from near ultraviolet to infrared emerges, which breaks the limit of traditional physics and brings novel applications. In this review, we summarize the basic theories and several physical models of femtosecond laser-silicon interaction, introduce its applications in relevant areas, and depict future prospects of femtosecond laser hyperdoped and processed silicon.

Keywords: hyperdoping; femtosecond laser doping; femtosecond laser processing; silicon

DOI: 10.3969/j.issn.1003-501X.2017.12.002

Citation: *Opto-Elec Eng*, 2017, 44(12): 1146-1159

1 引言

现代电子工业中, 晶体硅的应用十分广泛, 硅微

电子集成技术是二十世纪最引人注目的高新技术成就之一, 常用于制作二极管、三极管、晶闸管和各种集成电路(包括计算机内的芯片和 CPU), 还可以做成太阳能电池以及光电探测器。硅单晶不仅是微电子工业的主体材料, 而且被广泛应用于航空航天、电子

收稿日期: 2017-10-20; 收到修改稿日期: 2017-11-14

*E-mail: wuqiang@nankai.edu.cn

电气、建筑、运输、能源、化工、纺织、食品、轻工、医疗、农业等行业。但硅在光电子技术领域却受到很大限制，众所周知，晶体硅是间接带隙半导体材料，其禁带宽度只有 1.12 eV，对应的波长约为 1.1 μm ，这表明晶体硅无法吸收波长大于 1.1 μm 的光波；同时，硅的折射率较高，表面反射较强，这两个因素使得硅在近红外波段的光吸收能力和光敏感性都很弱，从而限制了硅基光电子器件的可用波长范围、灵敏性以及光电转化效率。目前光电子领域仍然常用 GaAs、GaP、InP 等材料，但是这类材料成本高昂，而且制备工艺远没有硅成熟稳定。此外，使用的材料不同，导致了微电子和光电子相关的器件在工艺上的不兼容，造成单片集成困难。克服这些限制因素将为硅基光电子器件带来新的发展和应用。

掺杂是提高半导体电学特性的重要方法，也是硅基半导体加工领域的一种基本工艺。掺杂原子在基底材料中的含量会受到固溶度限制，而达到物理极限。过饱和掺杂方法可使杂质浓度超越固溶度，从而改变基底材料的能带结构^[1]，在带隙中间形成杂质子带^[2,3]，使得材料具有新的特性，制备出的器件具有更多优势。

目前能够达到过饱和掺杂的方法有两种：离子注入和飞秒激光制备。离子注入虽能实现高纯度精确的大面积均匀掺杂，但注入过程会引起空位和填隙原子等点缺陷。随着温度的升高，点缺陷扩散几率也会提

高，从而聚集成团，重新组合形成扩展缺陷，如双空位、位错环等，因此只能通过高温退火工艺消除缺陷，激活杂质。然而，如此高的温度又会引起杂质的再分布，导致表面掺杂浓度降低，掺杂精度下降。而飞秒激光制备形成的过饱和掺杂，利用瞬态效应，可以将掺杂原子直接固定在晶格，形成替代位或准替代位；甚至当替代位掺杂的形成能高于间隙位的形成能，使得热扩散或离子注入后高温退火都无法掺杂时，飞秒激光仍能进行有效的过饱和掺杂。

同时，得益于超快激光光源的迅猛发展，利用飞秒激光在硅表面制作微结构以改善其光电性能的研究非常活跃，并取得了里程碑式的研究成果，为硅基光电子器件及其新应用带来了广阔的前景^[4,5]。当飞秒激光辐照物质表面时，这种超强和超快激发效应带来的极端条件是其它方法难以实现的，激光束作用于物体所引起的快速热效应以及高密度高能量光子引发的光化学反应日益受到人们的重视。由于飞秒激光微加工具有高效率、高精度、清洁无污染等优点，所以在材料科学等领域受到了广泛关注，并且超快激光与物质相互作用中所包含的基本物理问题也成为人们关注的焦点。

飞秒激光过饱和掺杂及改性硅最初是在 1998 年由美国哈佛大学的 Mazur 教授带领的课题组发现的。他们利用飞秒激光在不同气氛下加工金属和硅，偶然

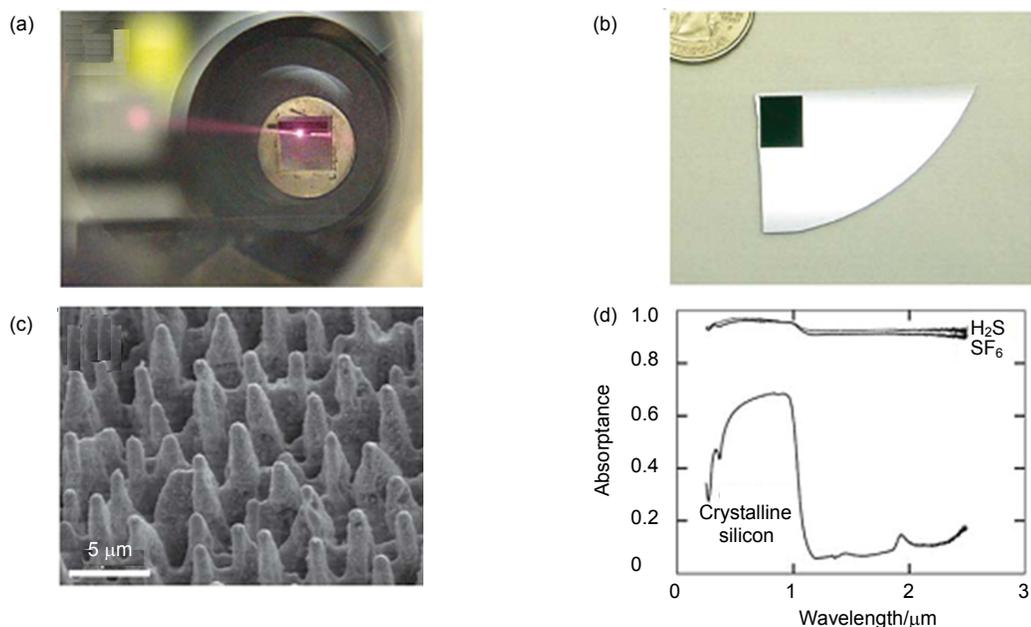


图 1 黑硅的制备和光学特性^[6]。

Fig. 1 Fabrication and optical property of black silicon^[6].

发现在六氟化硫(SF₆)中加工的硅,具有很广的吸收谱和极高的吸收率。因为这种经飞秒激光改性后的硅在可见光范围内的反射率接近为零,肉眼看上去呈现黑色,因此将其命名为黑硅(black silicon)^[7,8]。如图1,其中图1(a)为在SF₆飞秒激光中加工制备黑硅的实验过程图。图1(b)为制备成黑硅的表面照片,可见加工后的区域完全不同于单晶硅的银白色,而是呈现出明显的黑色。图1(c)为黑硅的扫描电镜图,可以看出其表面形成了准周期排列的微锥结构。图1(d)为飞秒激光过饱和掺硫(在SF₆和H₂S气氛中)及改性硅的吸收谱。这种改性硅从近紫外到近红外波段(250 nm~2500 nm)的吸收率均达到90%以上,而传统单晶硅的带隙为1.12 eV,只能吸收400 nm~1100 nm的光。之所以飞秒激光改性后的硅有如此高的吸收,不仅因为黑硅表面的微锥结构引起了陷光效应,还因为飞秒激光与硅相互作用的过程中发生了光化学反应,将S元素过饱和地掺入到Si的晶格之中,且掺杂浓度高达1%左右^[9],过饱和和掺杂的S元素在硅表面形成深能级,使能量小于禁带的光子也可以被吸收。随后不同课题组从实验和理论上证明了通过飞秒激光过饱和和掺杂硫族元素(S、Se、Te)的改性硅材料也具有宽光谱高吸收的特性^[6,10-15]。这种改性硅材料的优异特性,使硅基半导体工业拥有了更大的发展潜力。

2 飞秒激光与硅材料相互作用的物理机制

电子与晶格热传导的弛豫时间为皮秒(1×10^{-12} s)量级,而飞秒激光脉冲的持续时间非常短,通常脉宽小于等于几百飞秒(1×10^{-15} s),因此电子晶格能量传递的平衡时间远大于激光脉冲的作用时间。飞秒激光与固体材料的相互作用,在时间尺度上的细分过程如图2所示,包括:载流子的激发、载流子与晶格的热化、载流子的移除,以及热效应和晶格结构的变化^[16]。

2.1 飞秒激光作用硅材料的超快热力学模型

2.1.1 双温模型(two-temperature model, TTM)的研究背景和现状

双温模型是一种描述超短激光脉冲与固体材料相互作用时,载流子与晶格热量传递过程的数学模型。该模型最早是由前苏联科学家 Anisimov 和 Rethfeld 于1974年在研究超短脉冲烧蚀金属时提出^[17]。

当飞秒激光辐照固体材料时,电子和晶格的能量传递分成两个过程:在飞秒的时间尺度内,电子就能吸收光子能量,导致电子温度急剧上升,而激光脉冲能量不能被晶格吸收,此时晶格的温度几乎没有改变,因此电子与晶格处在两种极其不同的温度状态;随后在皮秒的量级,能量才逐渐由载流子传递给晶格,

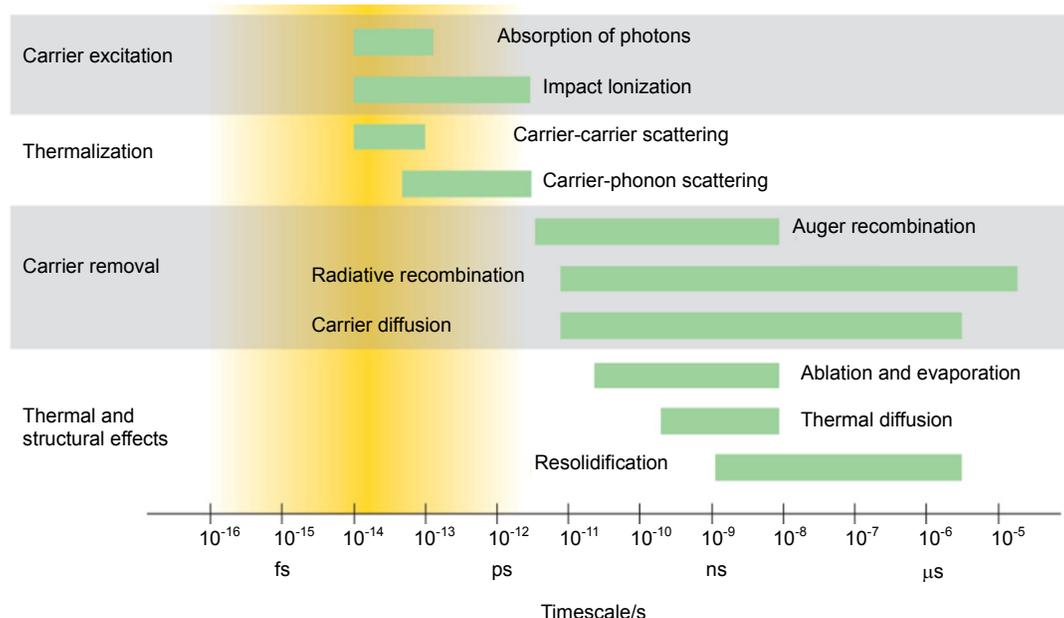


图2 飞秒激光与固体材料相互作用过程^[16]。

Fig. 2 The interaction between femtosecond laser and solid state materials^[16].

发生载流子-声子散射作用,同一材料中电子与晶格通过两种不同的温度曲线逐渐达到平衡状态。如式(1)、式(2)所示,该模型以非稳态热传导方程为基础并做出改进。

$$c_e \frac{\partial}{\partial t} T_e = k_e \nabla^2 T_e - g(T_e - T_1) + S(x, t), \quad (1)$$

$$c_1 \frac{\partial}{\partial t} T_1 = g(T_e - T_1), \quad (2)$$

其中: T_e 、 T_1 、 c_e 、 c_1 分别为电子和晶格的温度和比热容, k_e 为电子热导率, g 为电子-晶格耦合系数, $S(x, t)$ 为电子吸收的激光能量。由于金属中电子热导率远大于晶格热导率,因此该模型忽略了金属的晶格热导项。

而飞秒激光与半导体相互作用机制和飞秒激光与金属相互作用机制有所不同。除了晶格热导项,半导体在飞秒激光辐照后其自由电子浓度的改变也不能被忽略^[18,19]。

2.1.2 二维 TTM-Drude 模型(2D TTM-Drude model)的建立

南开大学在双温模型的基础上,建立了飞秒激光与材料相互作用的二维空间模型(根据硅片和激光脉冲的对称性,将三维空间问题转化为二维空间中的问题),并引入了描述自由电子气体光学性质的 Drude 模型对表面反射率进行修正,从而发展出了二维 TTM-Drude 模型(2D TTM-Drude model),能够更准确解决飞秒激光与硅材料相互作用中遇到的问题^[20]。

电子浓度随时间和空间的变化规律:

$$\frac{\partial N}{\partial t} = \nabla \cdot (D_0 \nabla N) - \gamma N^3 + \delta N + \frac{\alpha I}{\hbar \omega} + \frac{\beta I^2}{2\hbar \omega}, \quad (3)$$

其中: N 为载流子浓度, D_0 为双极扩散系数, γ 为俄歇复合系数, δ 为碰撞电离系数, α 为线性吸收系数, β 为双光子吸收系数, I 为激光强度, ω 为入射激光频率。

载流子-晶格的热传导方程分别为

$$\frac{\partial U_c}{\partial t} = \nabla \cdot (k_c \nabla T_c) - \frac{3Nk_B}{\tau_{c-1}} (T_c - T_1) + (\alpha + N\theta)I + \beta I^2, \quad (4)$$

$$\frac{\partial U_1}{\partial t} = \nabla \cdot (k_1 \nabla T_1) + \frac{3Nk_B}{\tau_{c-1}} (T_c - T_1), \quad (5)$$

其中: k_c 和 k_1 分别为载流子和晶格的热导率, k_B 为波尔兹曼常数, τ_{c-1} 为载流子-晶格弛豫时间, T_c 和 T_1 分别为载流子与晶格的温度, θ 为自由载流子吸收系数, I 为飞秒激光脉冲强度, U_c 和 U_1 分别为载流子和晶格的內能, $U_c = NE_g + C_c T_c$ 、 $U_1 = C_1 T_1$, C_c 和 C_1 为载流

子和晶格热容, E_g 为材料的带隙。在计算模拟时将飞秒激光在时间和空间上近似为高斯分布,其表达式:

$$I(r, z, t) = \frac{J(1-R)}{t_p} \exp\left[-\int_0^z (\alpha + \theta N) dz\right] \times \exp\left(-\frac{r^2}{r_0^2} - 2.773 \frac{t^2}{t_p^2}\right), \quad (6)$$

其中: J 为入射激光能流, R 为材料表面反射率, t_p 为飞秒激光脉宽, r_0 为光束半径。

经典双温模型的计算通常认为材料的反射率不受激光辐照影响。但由于飞秒激光辐照半导体时,材料表面会激发出大量自由电子,由自由电子气体近似的 Drude 模型可知,自由电子浓度的变化能直接影响材料表面的光学性质,进而会引起表面反射率的改变。所以需要引入 Drude 模型来对表面反射率进行修正,从而进一步完善双温模型。

Drude 模型中材料介电常数 ε' 的表达式:

$$\varepsilon' = \varepsilon_0 - \left(\frac{\omega_p}{\omega}\right)^2 \cdot \left(1 + i \frac{1}{\omega \tau_D}\right)^{-1}. \quad (7)$$

其中: ω_p 为等离子共振频率:

$$\omega_p^2 = \frac{Ne^2}{m_{\text{opt}}^* m \varepsilon_0},$$

τ_D 为阻尼时间, ε_0 为初始状态的介电常数。材料的复折射率 $\tilde{n} = \sqrt{\varepsilon'}$, 令 $\varepsilon' = \varepsilon'_1 + i\varepsilon'_2$, $\tilde{n} = n_1 + in_2$, 可推出折射率(实部):

$$n_1 = \sqrt{\frac{\varepsilon'_1 + \sqrt{(\varepsilon'_1)^2 + (\varepsilon'_2)^2}}{2}},$$

和消光系数(虚部):

$$n_2 = \frac{\varepsilon'_2}{2n}.$$

对于垂直入射的情况,材料表面反射率:

$$R = \frac{(n_1 - 1)^2 + n_2^2}{(n_1 + 1)^2 + n_2^2}.$$

将反射率代入到式(6)中,即可得到基于 Drude 模型修正的双温模型(TTM-Drude 模型)。通过 TTM-Drude 模型可以模拟材料表面被飞秒激光辐照后在飞秒的时间尺度内载流子浓度,温度以及晶格温度的变化趋势,从而预测出在飞秒激光辐照过程中烧蚀材料的阈值以及表面光学性质的变化。

图 3 为引入 TTM-Drude 模型理论计算分析的入射激光辐照硅表面后,载流子温度、晶格温度以及载

流子浓度的变化。其中入射的脉冲激光在 200 fs 时达到峰值,而载流子吸收激光能量后,温度在极短的时间内升高至 4.6×10^4 K,并且载流子浓度达到了 1.9×10^{21} / cm^3 ,而此时晶格温度还没有明显上升,对应温度为 514 K。随后,通过载流子-晶格散射将能量逐渐传递给晶格,在 5 ps 附近晶格和载流子温度达到了平衡,而由于没有光的继续注入载流子浓度逐渐下降。同时,通过理论模拟得出飞秒激光辐照硅的熔化阈值为 0.14 J/ cm^2 ,这与 Cavalleri 等人^[21]通过单脉冲飞秒激光辐照硅测得的 0.15 J/ cm^2 的熔化阈值得到了很好的吻合。

2.1.3 飞秒激光与硅材料作用初期竞争模式的提出

飞秒激光能够在材料表面诱导出一系列近亚波长甚至深亚波长周期性条纹。研究这些周期性条纹的形

成机制对揭示飞秒激光与物质相互作用机理,探索飞秒激光亚波长加工、飞秒激光过饱和掺杂等都有重要的意义。而且人们对于此类现象的研究,在国际上持续讨论了近三十年热度不减,也更加突出了它的重要性。南开大学研究组针对这一课题开展了研究,通过研究单脉冲飞秒激光诱导硅表面周期性条纹的起源及形成机制,首次提出了竞争机制模型,并通过详实的实验,完善周期性条纹的形成机制^[22]。

实验中采用的光源是掺钛蓝宝石飞秒激光,中心波长在 800 nm,单脉冲时域脉冲宽度(半高宽)为 120 fs,出射重复频率 1 kHz,入射激光能流为 1.6 J/ cm^2 。图 4 为粗糙表面被激光辐照后的扫描电镜图,其中图 4(a)为损伤区全貌,图 4(b)为周期性条纹放大图,其

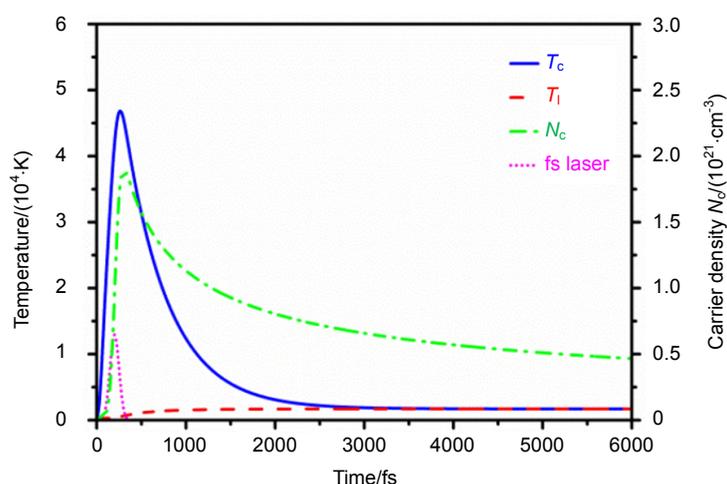


图 3 飞秒激光辐照下硅表面载流子温度(蓝色实线)、晶格温度(红色短线)以及载流子浓度(绿色点划线)随时间变化曲线,紫色点线为飞秒激光示意图^[20]。

Fig. 3 Evolution of carrier temperature (blue solid curve), lattice temperature (red dash curve) and carrier density (green dash dot curve) under the irradiating of femtosecond. The purple dot curve shows the femtosecond laser pulse^[20].

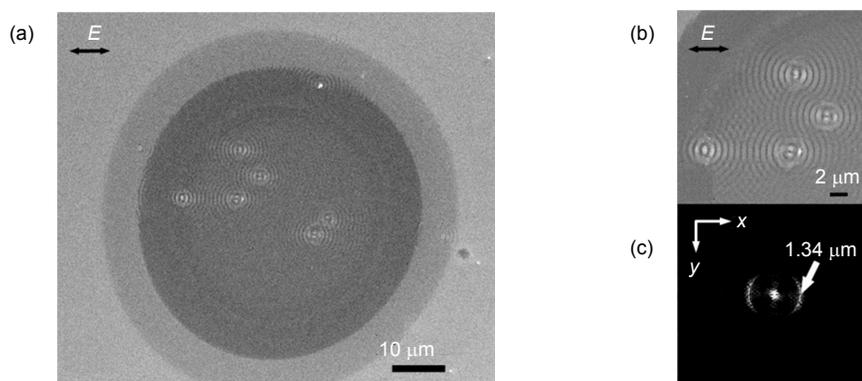


图 4 在粗糙表面 $F=1.6$ J/ cm^2 时扫描电镜图^[22]。

Fig. 4 SEM image of the nanoparticle-covered silicon surface irradiated by a single femtosecond laser pulse where laser fluence $F=1.6$ J/ cm^2 ^[22].

中 E 的方向为入射激光的偏振方向。可以看出粗糙表面被激光辐照后,在损伤区的中心有气孔产生,气孔周围分布有条纹方向垂直于激光偏振方向的镰刀状周期性条纹。图 4(c)为二维傅里叶变换图,空间频率和条纹周期呈倒数关系。表面损伤结构在 x 方向的周期性分布,使高频信息呈镰刀状分布,且计算出条纹的周期(746 ± 34) nm 为近亚波长周期性条纹。而在 y 方向并没有周期性,这与实验观察相符。

基于此现象,南开大学课题组提出了飞秒激光与硅材料作用初期的竞争机制模型:单脉冲诱导表面周期性条纹,是由表面熔化作用和表面结构化作用两种机制相互竞争导致的。其中,表面熔化作用是指飞秒激光辐照材料表面时,由于超强的脉冲能量使得表面材料在很短的时间尺度下熔化成流体,并流向被刻蚀区域,刻蚀区域形成的表面结构被擦除掉,从而抑制了周期性条纹的形成。同时,飞秒激光脉冲所引起的超快热熔,也应该起到了一定的抑制作用。两种机制相互竞争,最终导致了飞秒激光诱导周期性条纹在材料表面的产生或消失。

表面结构化作用是指形成和促进周期性条纹的机制,目前获得支持最多的是飞秒激光与表面等离激元(surface plasmon polaritons, SPPs)干涉作用理论^[23-27]:这种近亚波长条纹的形成可以归因于入射的飞秒激光与材料表面激发出的表面等离激元之间的相互干涉,导致能量周期性地分布在材料表面,进一步诱导出周期性条纹。图 5 为飞秒激光与 SPPs 干涉作用理论形成周期性条纹的原理图。飞秒激光辐照粗糙的硅表面,激发出 SPPs,使得电子在空间上周期性的排布。并且

由于自由载流子吸收等因素,电子浓度高的区域会吸收更多的能量,引起能量的堆积,从而形成周期性刻蚀,产生周期性条纹。

2009 年,中山大学黄敏等人^[23]在大量材料和实验数据的基础上,对于飞秒激光与表面等离激元干涉作用理论给出了较为完整的分析。这一理论对于近亚波长周期性条纹的产生、条纹周期随脉冲数目的变化和脉冲辐照区域的条纹分布规律做了完整的解释。

能否在给定的实验条件中产生 SPPs,对于表面结构化作用是至关重要的^[28]。南开大学课题组结合实验和 TTM-Drude 模型计算分析,得出洁净硅片无法产生周期性条纹的原因是飞秒激光无法与产生的 SPPs 进行动量匹配,而粗糙硅表面附着的纳米颗粒包含激发 SPPs 所需的空波矢,由此证明了粗糙硅表面上产生的 SPPs 是形成周期性条纹的必要条件。

2.2 飞秒激光与硅相互作用过程中羽流形成与演化

飞秒激光与材料相互作用的过程极其复杂,其中包含电子逸出、库仑爆炸、超快相变、等离子体产生并喷发、纳米颗粒及团簇粒子喷发等物理过程。在激光与硅材料作用过程中,飞秒激光脉冲的能量在飞秒时间尺度内沉积在硅片表面,使硅表面进入极端非平衡态,最终导致表面材料快速脱离,这些剧烈喷射出的物质在硅表面附近形成羽流。

由于羽流特殊的性质,可以让人们窥探出飞秒激光与物质相互作用的机理,因此近年来引起了各课题组广泛的研究。1996 年,Silvestrelli 等人基于有限温度密度函数理论,利用分子动力学模型模拟了飞秒激光

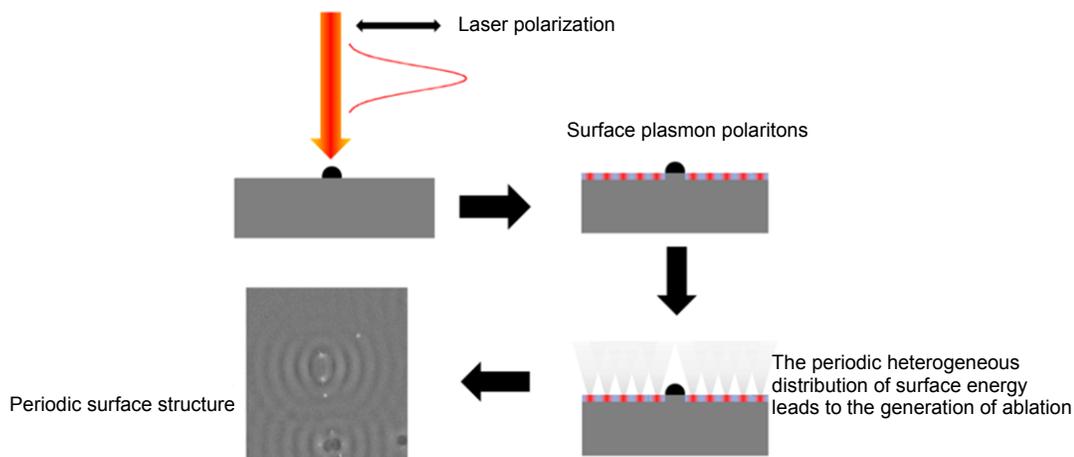


图 5 单脉冲飞秒激光诱导周期性条纹产生的过程^[20]。

Fig. 5 The process of single femtosecond laser pulse-induced periodic surface structures^[20].

作用后硅表面的动力学过程^[29]。结果显示,飞秒激光辐照后,大量电子被激发,削弱了硅表面的共价键作用,导致这种被熔化的硅表面转变成配位数很高而共价键很弱的金属态,成为新型液态硅。2003年, Roeterdink 等人测量羽流中不同价态硅离子的飞行时间^[30],观测出 Si^{2+} 的速度是 Si^+ 速度的两倍,他们猜想这是因为在飞秒激光作用后,大量电子从硅表面逃逸,表面正电荷的聚集形成很强的静电场,从而导致库伦爆炸,不同价态的硅离子在静电场中的加速度不同。但是对于这一理论, Stoian 等人提出了与之不同的观点^[31],科学界也存在着争议。

同时,羽流在喷射时产生的发光现象也引起了人们的关注。2004年, Amoruso 等人^[32]通过探测羽流的时间分辨光谱发现,羽流的发光谱在 $0.1 \mu\text{s}$ 范围内存在与原子相关的特征谱线,这些原子的速度在 10^6 cm/s 量级;发光谱大于 $5 \mu\text{s}$,上述特征谱线消失,转变成连续谱,与之对应的粒子速度大约为 $6 \times 10^3 \text{ cm/s}$ 。

2011年,吴泽华等人通过时间分辨投影成像的方法研究了硅羽流的动态变化过程^[33],他们发现,在空气环境下可以观察到冲击波,波前呈现近同心的半圆形条纹状,而在真空中并不能观察到。此外探测到三次羽流的溅射:第一阶段是表面直接被原子化导致的;

第二阶段源于机械碎裂或相爆炸;第三阶段是材料内部的晶格形变所致。

对于羽流形成与演化的动态过程,尽管人们已经进行了大量研究,也取得了很多结果,目前尚有很多需要解开的疑问,比如飞秒激光辐照材料初期的瞬态过程,以及这一过程对材料表面形貌的作用机制等。

2013年,南开大学课题组通过研究飞秒激光过炮和掺杂及改性硅中羽流的产生及演化过程^[34],清楚了飞秒作用后早期阶段等离子体羽流的特性及其所受背景气氛的影响;进而更深刻地理解了飞秒与硅材料相互作用机理及不同表面微结构的形成机制。

2.2.1 羽流的稳态光谱

在四种气体环境中使用不同能流的飞秒激光辐照硅材料产生羽流的稳态光谱,如图6所示,其中图6(a)为100 kPa的空气,图6(b)为70 kPa的氮气,图6(c)为70 kPa的 SF_6 ,图6(d)为真空($<1 \text{ Pa}$)。在不同气氛中产生羽流的光谱均可看做连续光谱和特征谱的叠加。利用羽流内等离子体的韧致辐射和复合辐射,可以产生连续光谱。类似的,处在激发态的原子和离子的辐射跃迁可以产生特征谱。在相同激光通量下,不同气氛中探测到的谱线强度与背景气体的限域效应有关,其强度由强到弱依次为: SF_6 、空气、氮气、真空。

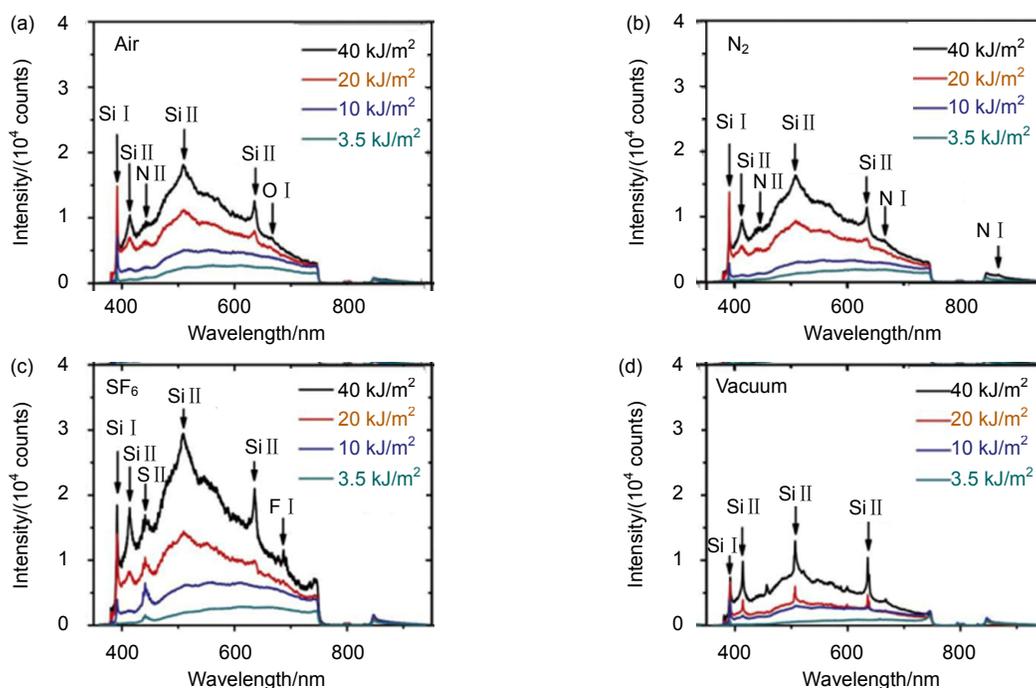


图6 不同气氛、不同激光通量条件下羽流的稳态光谱^[34]。(a) 100 kPa 的空气。(b) 70 kPa 的氮气。(c) 70 kPa 的 SF_6 。(d) 真空($<1 \text{ Pa}$)。

Fig. 6 Emission spectra of a plasma induced by femtosecond laser pulses with different fluences on a silicon surface^[34]. (a) 100 kPa air. (b) 70 kPa N_2 . (c) 70 kPa SF_6 . (d) Vacuum ($<1 \text{ Pa}$).

等离子体羽流中主要包含硅原子和一价硅离子,以及背景气体所含元素的原子和离子。这是由于飞秒激光轰击硅表面的过程中,表面硅原子首先吸收能量被电离,产生大量从硅表面逃逸的电子。随后电子-声子散射使晶格受热而急剧热膨胀,导致硅表面晶格被破坏,大量原子和离子从表面飞速溅射形成硅等离子体,随后高速撞击环境气氛中的气体分子而将其电离产生活性粒子。在飞秒激光作用下,硅表面的超快解体-再结晶以及背景气体的电离,是实现过饱和掺杂及改性硅的关键。

2.2.2 羽流的时间分辨光谱

稳态光谱探测的是羽流光辐射的平均效应,而时间分辨光谱技术则可以研究羽流光辐射的瞬态性质,如图7所示,可以看出,羽流光谱的衰减随激光能量的增大而趋缓。

从图7所示的时间分辨光谱中,选取390.5 nm Si I

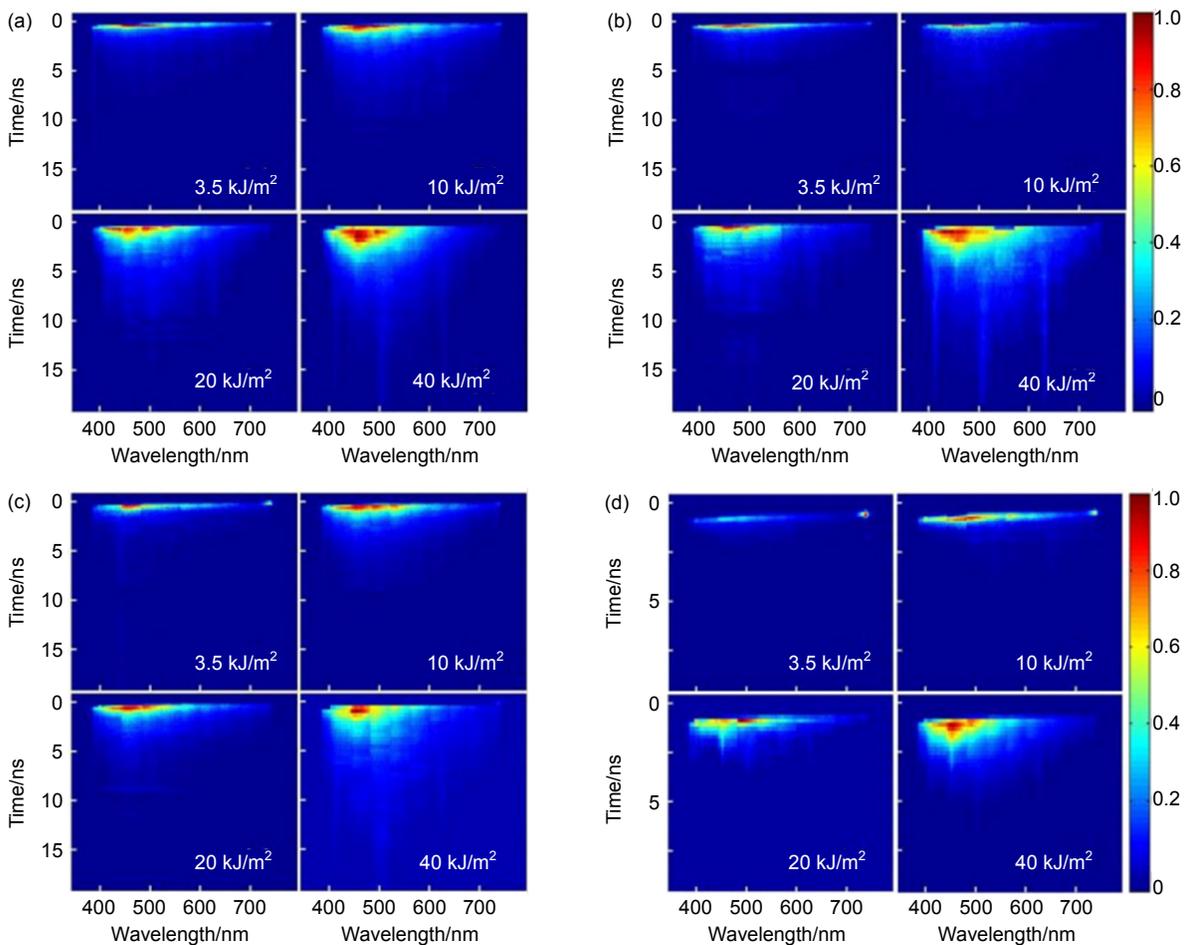


图7 不同气氛中,不同能量的飞秒激光作用下羽流的时间分辨光谱^[35]. (a) 100 kPa 空气中. (b) 70 kPa 氮气中. (c) 70 kPa 六氟化硫中. (d) 真空中(<1 Pa).

Fig. 7 Time-resolved spectra of the plasma on the silicon surface under different femtosecond laser fluences^[35]. (a) 100 kPa air. (b) 70 kPa N₂. (c) 70 kPa SF₆. (d) Vacuum (<1 Pa).

谱线和 505.6 nm Si II 谱线(分别对应 Si 和 Si⁺),对比它们的衰减曲线,如图8所示,其中,505.6 nm Si II 和 390.5 nm Si I 谱线强度的最大值分别出现在 0.2 ns 和 0.4 ns。这表明在飞秒激光作用后的 0.2 ns 之内形成硅等离子体。在硅等离子体喷射过程中,Si⁺比 Si 具有更大的速度,因而更早被探测到。这是由于飞秒激光脉冲具有超强的峰值功率,当其作用在硅表面时,会将大量基带电子激发至导带,并且有很大几率发生多光子吸收^[36]。若能量足够大,就会将大量电子从硅表面剥离,在硅表面附近区域形成“电子云”^[37];与此同时,硅表面形成大量正电荷的堆积,于是在硅表面区域内会产生很强的静电场,带正电的硅离子被飞秒激光轰击而溅射离开表面时,由于电场作用,加速进入探测区域。

此外,390.5 nm Si I 谱线和 505.6 nm Si II 谱线强度遵从双指数衰减,因此采用双指数函数对其衰减曲线

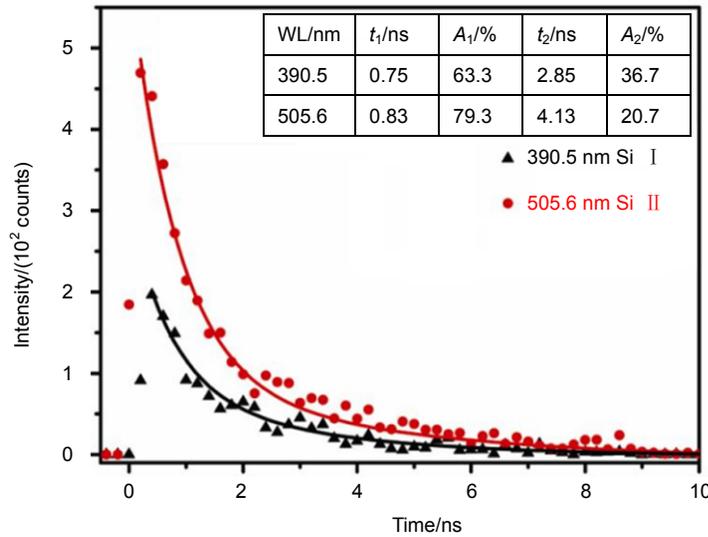


图8 在 SF₆ 中 10 kJ/m² 的激光通量条件下, 羽流的光谱谱线 390.5 nm Si I 和 505.6 nm Si II 的强度衰减曲线. 图中点为实验数据, 曲线为理论拟合^[34].

Fig. 8 The decay curves of the 390.5 nm Si I line and of the 505.6 nm Si II line under a laser fluence of 10 kJ/m² in SF₆. The dots represent experimental data and the solid curves represent bi-exponential fits^[34].

进行拟合, 该过程同时存在一个快衰减过程和一个慢衰减过程. 而连续谱强度的衰减符合单指数衰减规律. 505.6 nm 谱线强度衰减曲线的双指数拟合参数及连续谱在 700 nm 处衰减的单指数拟合参数如表 1 所示, 其中 τ_1 和 τ_2 分别为两个衰减过程的时间常数, A_1 和 A_2 代表两个衰减过程所占的比重. 表格中的拟合结果表明, A_1 随着激光通量的增大而减小; 而 A_2 与之相反. 激光能量的增大导致了 505.6 nm 谱线强度的慢衰减过程所占比重的增大, 该过程与硅离子相关, 反映出等离子体羽流内硅离子的衰减.

在不同气氛中, 时间常数 τ_1 、 τ_2 与激光通量有不同的正相关. 由于不同背景环境的限域效应强度不同, 造成了在相同激光通量下, SF₆、空气、氮气、真空四种不同背景气体的谱线强度衰减的时间常数依次减小, 这与稳态光谱强度的大小关系一致. 由于等离子

体羽流的膨胀随限域效应的增大而变缓, 因此羽流可保持较高的温度和密度, 从而导致其光辐射更加持久, 具有更大的衰减时间常数.

由于限域效应的作用, 致使喷出的硅微纳颗粒再沉积到硅片表面, 在硅表面形成散射中心, 产生正反馈机制, 这种正反馈将会影响后续激光脉冲与硅表面的相互作用, 使硅表面在不同环境中辐照多个脉冲后形成各异的形状. 然而, 当用到 SF₆ 气体时, 硅表面并没有出现粗糙的表面形貌. 这是因为 SF₆ 气体的存在伴随有一个新的负反馈作用: 静电场会引起 SF₆ 电离产生 F 原子, F 原子与 Si 原子在高温下发生化学反应^[38]:



生成易气化的 SiF₄, 极大地减缓了喷出物的再沉积速度, 于是在硅表面形成的微锥结构尖锐、竖直且表面

表 1 六氟化硫中不同激光通量下, 谱线 505.6 nm 的强度衰减曲线的双指数拟合参数及连续谱在 700 nm 处的光谱强度衰减的单指数拟合参数^[34].

Table 1 Lifetimes of the two decay components of the 505.6 nm line and the lifetime of the continuum spectrum at 700 nm in SF₆^[34].

Laser fluence/(kJ/m ²)	τ_1 /ns	A_1 /%	τ_2 /ns	A_2 /%	τ_0 /ns
3.5	0.54	87.0	2.49	13.0	0.64
10	0.83	79.3	4.13	20.7	0.87
20	1.10	77.8	5.49	22.2	1.21
40	2.43	69.5	11.3	30.5	2.67

相对比较光滑。根据真空、氮气、空气背景限域效应的差异,可得到粗糙程度依次增大的锥状结构。

3 飞秒激光过饱和掺杂硅材料的应用

3.1 飞秒激光过饱和掺杂硅材料的光致发光

市面上所能见到的发光材料大多是直接带隙半导体材料。在发光学中,发光效率是由辐射跃迁寿命(τ_r)与非辐射复合寿命(τ_{nr})的比值决定的,辐射跃迁寿命是跃迁几率的倒数。通常情况下,直接带隙半导体的 τ_r 较小,在纳秒量级,所以辐射跃迁寿命远远小于非辐射跃迁寿命,释放光子的几率大大提高,得到较高的发光效率。

然而硅为间接带隙半导体,其能带结构如图9所示^[39]。当硅材料中导电电子要往价带跃迁实现发光时,由于间接带隙的存在,必须要有一个与其匹配的声子参与跃迁过程,这就大大降低了跃迁几率。同时,硅本身存在的杂质和缺陷等性质也会减少导电电子,使得辐射寿命很高, τ_r 大约在 10^{-3} s的量级, $\tau_r \gg \tau_{nr}$,因此硅的发光效率极低。而硅材料作为当前半导体行业的基石,其重要性不言而喻,因此人们尝试了各种方法提高硅的发光效率,如纳米硅、多孔硅、富纳米晶硅的二氧化硅体系、掺稀土离子、激光微构造硅等^[40]。这些制备方法遵循几个原则:1) 掺杂;2) 构建硅纳米结构;3) 掺杂的硅纳米结构。

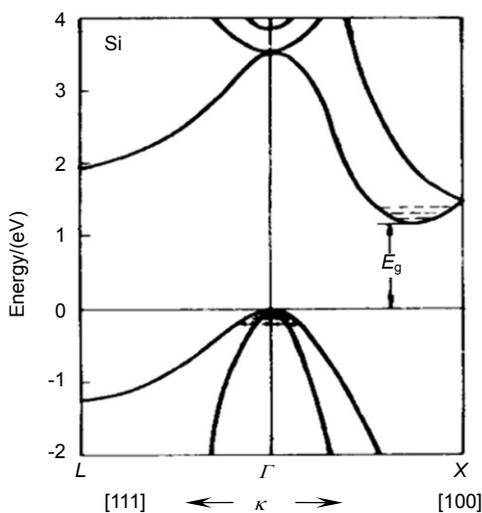


图9 硅的能带图^[39]。

Fig. 9 The energy band of silicon^[39]。

在飞秒激光过饱和掺杂及改性硅材料的过程中,

超快激光刻蚀硅所形成的羽流中含有不同尺寸的硅纳米颗粒。而由于背景气体的限域效应,部分纳米颗粒会沉积到硅表面,覆盖在刻蚀区域的微结构上,形成微纳复合结构。并且还可以通过选择背景气氛和激光通量,调控硅纳米颗粒的掺杂物种及状态,使硅纳米颗粒和硅表面微纳结构共同作用,形成掺杂的硅微纳结构体系,从而产生发光的性质,这成为制备纳米硅发光材料的一种新方法。这种飞秒激光过饱和掺杂及改性硅材料的发光机制基本上可以归为两类:量子局域效应和缺陷态发光^[41-45]。但这种材料的形貌结构,晶格以及掺杂情况都极其复杂,其发光机理仍不清晰。

图10是在空气环境下用飞秒激光制备改性硅材料的扫描电镜图。可以看出,辐照后的硅表面形成了数十微米的准周期微锥结构,而且在微锥的表面密布着纳米颗粒和绒毛,其为硅纳米晶结构。传统不能发光的硅材料经过这些微纳结构的改性后,在室温下具有光致发光的性质。并且经过真空下高温退火后,硅锥表面纳米颗粒分布更均匀,间隙有轻微增大。

退火过程的目的在于降低材料内缺陷数目,一定程度上提升材料的有序度^[35,46]。图11为这种材料光致发光的时间分辨光谱。其发光峰位于530 nm附近,是由硅纳米晶核和氧化层界面上的氧缺陷形成的表面束缚态成为辐射复合中心导致的。通过细致的研究和分析可知,发光峰的衰减性质满足拉伸指数衰减规律,且发光峰的衰减时间常数随温度升高而降低。这是由于温度升高会产生更多的声子,增强了非辐射复合的几率。另外,与未退火的样品相比,退火后的样品在90 K和300 K的温度下,光致发光强度均有很大的提高,退火样品的发光时间更长。

3.2 飞秒激光过饱和掺杂硅光电探测器

飞秒激光过饱和掺杂及改性硅,在很宽的光谱下都能有很大的吸收率,由此制作出的光电探测器在可见和近红外波段都能有很高的响应度。因此,近年来这种改性硅光电探测器引起了极大的关注,使得飞秒激光过饱和掺杂极有可能成为一种扩展传统硅光电探测器的探测波段和动态范围的新加工工艺。

2006年,哈佛大学Mazur教授带领的课题组制作出了基于黑硅的光电探测器,在3 V的反向偏置电压下其响应高达119 A/W^[47]。他们认为黑硅的高响应度源于载流子的产生和复合机制,其中过饱和掺杂的硫元素在黑硅层中形成了杂质能带并且充当了电子空穴对的俘获中心,对电子空穴的产生和复合起到了调制

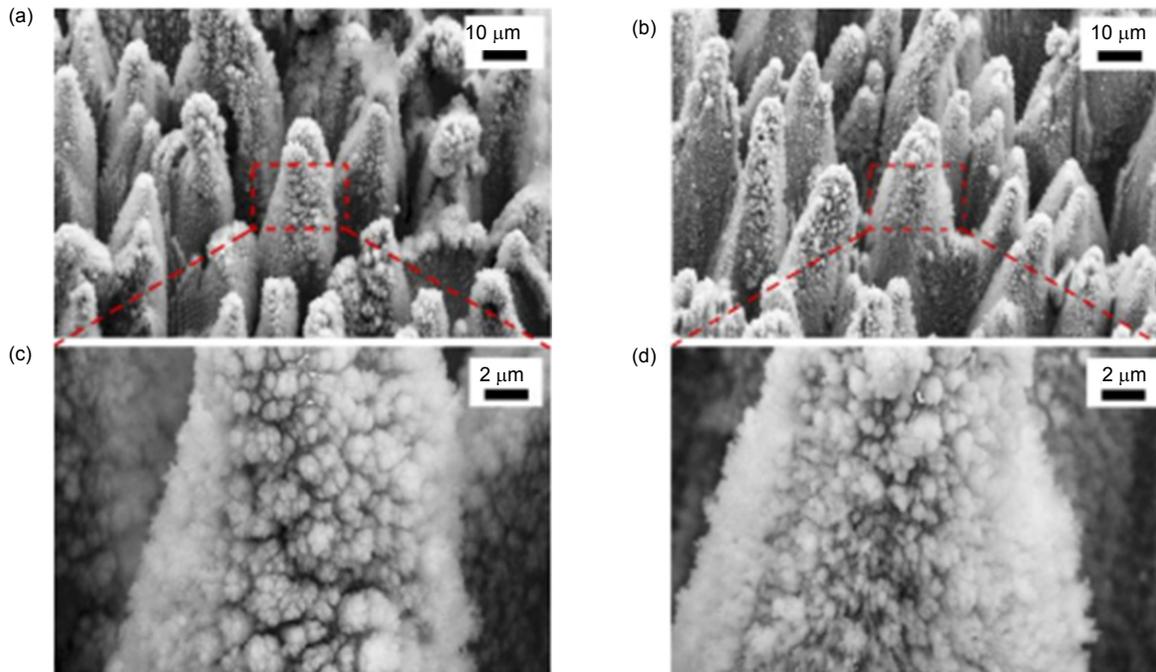


图 10 微构造硅的表面形貌。(a), (c) 未退火样品。(b), (d) 退火样品^[35]。

Fig. 10 The surface morphology of micro-structured silicon. (a), (c) Before passivation. (b), (d) After passivation^[35].

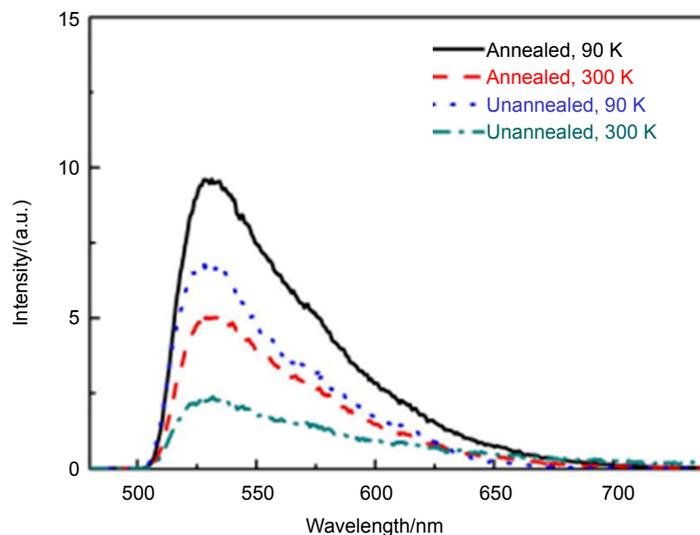


图 11 微构造硅的光致发光谱^[46]。

Fig. 11 Photoluminescence spectra of microstructured silicon^[46].

作用从而产生了很高的光电导增益。同年, Mazur 教授和 Carey 博士成立了 SiOnyx 公司。2012 年, SiOnyx 研发出了 CMOS 工艺兼容的高电导增益硅光电二极管, 其在室温 5 V 反向偏压下的典型响应度, 在 940 nm 波长下大于 20 A/W, 并且暗电流约为 100 nA/cm², 探测率约为 10¹⁴ Jones^[48]。

2012 年, 复旦大学赵利课题组将黑硅与平整硅材料进行了对比。他们发现, 在六氟化硫气体环境中微构造后, 黑硅的吸收率大幅提升, 高达 90 %^[49,50]。氮气氛围中微构造硅吸收率虽然不及六氟化硫气体, 但相比平整的单晶硅也提升了至少 10 倍, 随着尖峰高度的增加, 样品对光的吸收率增加; 与退火前相比, 退

火后的样品虽然在可见光范围仍能保持很高的吸收率,但红外区域的吸收却有大幅度下降。且退火温度(450 °C, 550 °C, 700 °C)越高,红外吸收率越低。最后他们测试了在不同条件下(偏压、退火温度、锥间高度)加工的黑硅制成的器件的光电响应度,但结果并不是很理想(响应度都在 1 A/W 以下)。

2013 年,吉林大学陈歧岱教授的课题组在体积比相同的氮气和六氟化硫气体中,利用飞秒激光制备过饱和掺杂多种元素的改性硅材料,制备的简易黑硅红外光电二极管,在 5 V 偏压下波长为 1310 nm 处的响应度为 58 mA/W^[51]。

2016 年,南开大学报道了利用飞秒激光技术在 SF₆ 气氛中制备硫过饱和掺杂硅材料,制备基于该材料的 n⁺-n 异质结光电探测器,如图 12(a)所示^[52]。并系统地研究了基底、能流、退火条件、电极材料和钝化材料等工艺对器件性能的影响,使用 n 型<100>高阻单晶硅材料,在 0.67 bar 的 SF₆ 环境中使用能流为 1 kJ/m²~2 kJ/m² 的飞秒激光,制备出的硫过饱和掺杂硅基光电探测器在宽光谱范围内(400 nm~1200 nm)实现了高响应。在偏压 -5 V 下测得的最高响应度可以达到 661 A/W(外量子效率>74500%)@1100 nm。目前为止,这是硅基光电探测器在低偏压下,所能达到的最高响应度与最宽响应范围。

图 12(b)显示过饱和掺杂光电二极管在不同的反向偏压下的响应度,样品峰值响应度在 0 V, -1.5 V, -3 V, -5 V 和 -8 V 偏压下分别达到 0.02 A/W, 72.1 A/W, 170 A/W, 257 A/W 和 313 A/W。此外,还将其与商用

硅光电二极管进行了对比,商用探测器的峰值响应度为 0.6 A/W @960 nm,该样品的响应度大约比商用硅光电探测器高三个数量级。这是目前在低偏压下响应度最高且高增益下光谱范围最广的硅基光电探测器。这与之前报道的过饱和掺杂硅光电二极管相比,不仅大大扩展了可见光区域的高增益范围,而且峰值响应度也是之前文献报道的两倍以上。此外,偏置电压设计为 3 V~5 V,对数字或集成电路的实际应用非常方便,例如用于 2D 探测器或使用干电池探测器的 COMS。所有这些改进将使过饱和掺杂硅光电二极管更适于广泛的实际应用。

4 总结和展望

相比传统硅材料,飞秒激光过饱和掺杂及改性硅,由于其特殊的能带结构和载流子特性为硅半导体工业的发展提供了极大的空间,具有极高的研究价值和广泛的应用前景。

在传统双温模型的基础上,通过引入 Drude 模型修正表面反射率,发展成为二维 TTM-Drude 模型。并利用该模型讨论了飞秒激光与硅相互作用的熔化阈值、烧蚀阈值、表面反射率变化。

通过观测洁净度不同的硅表面在飞秒激光单脉冲辐照后的现象,确认了近亚波长条纹形成的主要原因是飞秒激光与其激发出表面等离子激元的相互干涉,同时,它也被激光能量所引起的材料表面熔化现象所抑制,以此建立了飞秒激光与硅材料作用初期的竞争机制模型。

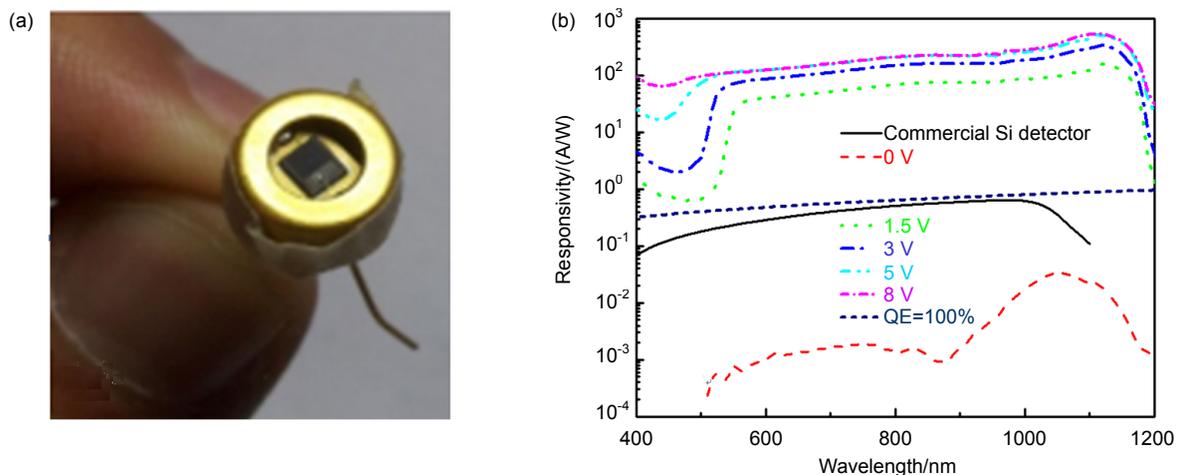


图 12 (a) 封装好的光电探测器. (b) 施加不同偏压对过饱和掺杂的硅光电二极管响应的影响^[52].

Fig. 12 Picture of photodetector (a) and (b) responsivities as a function of applied bias voltage for a sulfur-hyperdoped silicon photodiode^[52].

同时,对飞秒激光刻蚀硅过程中羽流的产生和演化以及刻蚀后所构造的微纳硅材料的性质的研究,完善了飞秒激光与硅相互作用的微观过程与物理机理。

飞秒激光过饱和掺杂及改性硅材料在多个方面得到应用,例如光致发光、太阳能电池和光电探测器,尤其是高响应光电探测器,已经取得了一些可喜的成果。经过大量的实验摸索,南开大学课题组制备出的硅基光电探测器在低偏压下能够获得稳定的高响应度,同时也将器件的响应范围拓展至红外区域,对器件的其它参数,如暗电流、响应时间、频率响应、等效噪声功率和噪声谱等也进行了一定的研究。最近,在对整个制备工艺的调控基础上,已经初步抑制了暗电流,使得器件的总体性能进一步提升,向实用化迈进了坚实的一步。

对于飞秒激光与材料相互作用,构造过饱和掺杂的微纳结构新型功能材料,当前仍有许多值得期待的突破。尤其是将过饱和掺杂和微纳结构构造有机结合起来,具有了天然硅材料所不具备的超常物理性质,超越了人们对现有材料体系的认知,其中所包含的新特性和物理值得更深入地研究。

基金项目

国家自然科学基金(11574158 & 61378018) ; 高等学校学科创新引智计划(B07013) ; 长江学者和创新团队发展计划(IRT_13R29)。

参考文献

- Ertekin E, Winkler M T, Recht D, et al. Insulator-to-metal transition in selenium-hyperdoped silicon: observation and origin[J]. *Physical Review Letters*, 2012, **108**(2): 026401.
- Sher M J. Intermediate band properties of femtosecond-laser hyperdoped silicon[D]. Cambridge, Massachusetts: Harvard University, 2013.
- Sullivan J T, Simmons C B, Krich J J, et al. Methodology for vetting heavily doped semiconductors for intermediate band photovoltaics: a case study in sulfur-hyperdoped silicon[J]. *Journal of Applied Physics*, 2013, **114**(10): 103701.
- Ji Xu, Jiang Lan, Li Xiaowei, et al. Femtosecond laser-induced cross-periodic structures on a crystalline silicon surface under low pulse number irradiation[J]. *Applied Surface Science*, 2015, **326**: 216–221.
- Gimpel T, Guenther K M, Kontermann S, et al. Current-voltage characteristic and sheet resistances after annealing of femtosecond laser processed sulfur emitters for silicon solar cells[J]. *Applied Physics Letters*, 2014, **105**(5): 053504.
- Tull B R. Femtosecond laser ablation of silicon: nanoparticles, doping and photovoltaics[D]. Cambridge, Massachusetts: Harvard University, 2007.
- Wu C, Crouch C H, Zhao L, et al. Near-unity below-band-gap absorption by microstructured silicon[J]. *Applied Physics Letters*, 2001, **78**(13): 1850–1852.
- Her T H, Finlay R J, Wu C, et al. Microstructuring of silicon with femtosecond laser pulses[J]. *Applied Physics Letters*, 1998, **73**(12): 1673–1675.
- Younkin R, Carey J E, Mazur E, et al. Infrared absorption by conical silicon microstructures made in a variety of background gases using femtosecond-laser pulses[J]. *Journal of Applied Physics*, 2003, **93**(5): 2626–2629.
- Tull B R, Winkler M T, Mazur E. The role of diffusion in broadband infrared absorption in chalcogen-doped silicon[J]. *Applied Physics A*, 2009, **96**(2): 327–334.
- Crouch C H, Carey J E, Shen M, et al. Infrared absorption by sulfur-doped silicon formed by femtosecond laser irradiation[J]. *Applied Physics A*, 2004, **79**(7): 1635–1641.
- Sheehy M A, Tull B R, Friend C M, et al. Chalcogen doping of silicon via intense femtosecond-laser irradiation[J]. *Materials Science and Engineering: B*, 2007, **137**(1–3): 289–294.
- Shao Hezhu, Li Yuan, Zhang Jinhu, et al. Physical mechanisms for the unique optical properties of chalcogen-hyperdoped silicon[J]. *Europhysics Letters*, 2012, **99**(4): 46005.
- Mo Yina, Bazant M Z, Kaxiras E. Sulfur point defects in crystalline and amorphous silicon[J]. *Physical Review B*, 2004, **70**(20): 205210.
- Sanchez K, Aguilera I, Palacios P, et al. Formation of a reliable intermediate band in Si heavily coimplanted with chalcogens (S, Se, Te) and group III elements (B, Al)[J]. *Physical Review B*, 2010, **82**(16): 165201.
- Sundaram S K, Mazur E. Inducing and probing non-thermal transitions in semiconductors using femtosecond laser pulses[J]. *Nature Materials*, 2002, **1**(4): 217–224.
- Anisimov S I, Kapeliovich B L, Pereľman T L. Electron emission from metal surfaces exposed to ultrashort laser pulses[J]. *Zhurnal Eksperimentalnoi i Teoreticheskoi Fiziki*, 1974, **39**(2): 375–377.
- Lee S H, Lee J S, Park S, et al. Numerical analysis on heat transfer characteristics of a silicon film irradiated by pico-to femtosecond pulse lasers[J]. *Numerical Heat Transfer, Part A: Applications*, 2003, **44**(8): 833–850.
- Sim H S, Lee S H, Kang K G. Femtosecond pulse laser interactions with thin silicon films and crater formation considering optical phonons and wave interference[J]. *Microsystem Technologies*, 2008, **14**(9–11): 1439–1446.
- Yang Ming. Femtosecond laser induced micro-/nano-structures on silicon[D]. Tianjin: Nankai University, 2014: 25–62. 杨明. 飞秒激光诱导硅表面微纳结构研究[D]. 天津: 南开大学, 2014: 25–62.
- Cavalleri A, Sokolowski-Tinten K, Bialkowski J, et al. Femtosecond melting and ablation of semiconductors studied with time of flight mass spectroscopy[J]. *Journal of Applied Physics*, 1999, **85**(6): 3301–3309.
- Yang Ming, Wu Qiang, Chen Zhandong, et al. Generation and erasure of femtosecond laser-induced periodic surface structures on nanoparticle-covered silicon by a single laser pulse[J]. *Optics Letters*, 2014, **39**(2): 343–346.
- Huang Min, Zhao Fuli, Cheng Ya, et al. Origin of laser-induced near-subwavelength ripples: interference between surface plasmons and incident laser[J]. *ACS Nano*, 2009, **3**(12): 4062–4070.
- Bonse J, Rosenfeld A, Krüger J. On the role of surface plasmon polaritons in the formation of laser-induced periodic surface structures upon irradiation of silicon by femtosecond-laser

- pulses[J]. *Journal of Applied Physics*, 2009, **106**(10): 104910.
- 25 Bonse J, Rosenfeld A, Kruger J. Implications of transient changes of optical and surface properties of solids during femtosecond laser pulse irradiation to the formation of laser-induced periodic surface structures[J]. *Applied Surface Science*, 2011, **257**(12): 5420–5423.
- 26 Han Yanhua, Qu Shiliang. The ripples and nanoparticles on silicon irradiated by femtosecond laser[J]. *Chemical Physics Letters*, 2010, **495**(4–6): 241–244.
- 27 Garrelie F, Colombier J P, Pigeon F, et al. Evidence of surface plasmon resonance in ultrafast laser-induced ripples[J]. *Optics Express*, 2011, **19**(10): 9035–9043.
- 28 Maier S A. Plasmonics: fundamentals and applications[M]. Boston, MA: Springer Science & Business Media, 2007.
- 29 Silvestrelli P L, Alavi A, Parrinello M, et al. *Ab initio* molecular dynamics simulation of laser melting of silicon[J]. *Physical Review Letters*, 1996, **77**(15): 3149–3152.
- 30 Roeterdink W G, Juurlink L B F, Vaughan O P H, et al. Coulomb explosion in femtosecond laser ablation of Si(111)[J]. *Applied Physics Letters*, 2003, **82**(23): 4190–4192.
- 31 Stoian R, Rosenfeld A, Hertel I V, et al. Comment on "Coulomb explosion in femtosecond laser ablation of Si(111)"[Appl. Phys. Lett. 82, 4190 (2003)][J]. *Applied Physics Letters*, 2004, **85**(4): 694–695.
- 32 Amoruso S, Bruzzese R, Spinelli N, et al. Generation of silicon nanoparticles via femtosecond laser ablation in vacuum[J]. *Applied Physics Letters*, 2004, **84**(22): 4502–4504.
- 33 Wu Zehua, Zhang Nan, Wang Mingwei, et al. Femtosecond laser ablation of silicon in air and vacuum[J]. *Chinese Optics Letters*, 2011, **9**(9): 093201.
- 34 Chen Zhandong, Wu Qiang, Yang Ming, et al. Generation and evolution of plasma during femtosecond laser ablation of silicon in different ambient gases[J]. *Laser and Particle Beams*, 2013, **31**(3): 539–545.
- 35 Chen Zhandong. Study on the mechanisms and the properties of femtosecond-laser processing silicon[D]. Tianjin: Nankai University, 2014: 58–79.
陈战东. 飞秒激光改性硅材料的物理机理及其性质研究[D]. 天津: 南开大学, 2014: 58–79.
- 36 Stuart B C, Feit M D, Herman S, et al. Nanosecond-to-femtosecond laser-induced breakdown in dielectrics[J]. *Physical Review B*, 1996, **53**(4): 1749–1761.
- 37 Wendelen W, Mueller B Y, Autrique D, et al. Space charge corrected electron emission from an aluminum surface under non-equilibrium conditions[J]. *Journal of Applied Physics*, 2012, **111**(11): 113110.
- 38 Chuang T J. Multiple photon excited SF₆ interaction with silicon surfaces[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1981, **74**(2): 1453–1460.
- 39 Liu Enke, Zhu Bingsheng, Luo Jinsheng. The physics of semiconductors[M]. Beijing: National Defense Industry Press, 1979.
刘恩科, 朱秉升, 罗晋生. 半导体物理学[M]. 北京: 国防工业出版社, 1979.
- 40 Zheng B, Michel J, Ren F Y G, et al. Room-temperature sharp line electroluminescence at $\lambda=1.54\ \mu\text{m}$ from an erbium-doped, silicon light-emitting diode[J]. *Applied Physics Letters*, 1994, **64**(21): 2842–2844.
- 41 Svrcek V, Sasaki T, Shimizu Y, et al. Blue luminescent silicon nanocrystals prepared by ns pulsed laser ablation in water[J]. *Applied Physics Letters*, 2006, **89**(21): 213113.
- 42 Wu C, Crouch C H, Zhao L, et al. Visible luminescence from silicon surfaces microstructured in air[J]. *Applied Physics Letters*, 2002, **81**(11): 1999–2001.
- 43 Zhu Shiwei, Wang Lei, Chen Xing, et al. Synthesis and photoluminescence of silicon nanoparticles fabricated by pulse laser ablation[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2010, **37**(3): 882–886.
朱世伟, 王磊, 陈兴, 等. 脉冲激光烧蚀法制备硅纳米颗粒及其光致发光特征[J]. 中国激光, 2010, **37**(3): 882–886.
- 44 Emelyanov A V, Kazanskii A G, Khenkin M V, et al. Visible luminescence from hydrogenated amorphous silicon modified by femtosecond laser radiation[J]. *Applied Physics Letters*, 2012, **101**(8): 081902.
- 45 Lü Quan, Wang Jian, Liang Cong, et al. Strong infrared photoluminescence from black silicon made with femtosecond laser irradiation[J]. *Optics Letters*, 2013, **38**(8): 1274–1276.
- 46 Chen Zhandong, Wu Qiang, Yang Ming, et al. Time-resolved photoluminescence of silicon microstructures fabricated by femtosecond laser in air[J]. *Optics Express*, 2013, **21**(18): 21329–21336.
- 47 Huang Zhihong, Carey J E, Liu Mingguo, et al. Microstructured silicon photodetector[J]. *Applied Physics Letters*, 2006, **89**(3): 033506.
- 48 Li X, Carey J E, Sickler J W, et al. Silicon photodiodes with high photoconductive gain at room temperature[J]. *Optics Express*, 2012, **20**(5): 5518–5523.
- 49 Feng Guojin. Optical properties of micro-structured silicon by femtosecond laser and equipment[D]. Shanghai: Fudan University, 2010.
冯国进. 飞秒激光微构造硅光学性质研究及实验装置[D]. 上海: 复旦大学, 2010.
- 50 Li Yuan. Optical properties of micro-structured silicon by femtosecond laser[D]. Shanghai: Fudan University, 2012.
李媛. 飞秒激光微构造硅的光电性质研究[D]. 上海: 复旦大学, 2012.
- 51 Lü Zhenhua. Fabrication and investigation of black silicon of enhanced near-infrared absorption[D]. Changchun: Jilin University, 2013.
吕振华. 红外吸收增强黑硅材料的研究与制备[D]. 长春: 吉林大学, 2013.
- 52 Zhao Li, Wu Qiang, Zeng Qiang, et al. Sulfur-hyperdoped silicon photodetector with broadband spectral response and high gain at low bias[C]//*Proceedings of 2016 Conference on Lasers and Electro-Optics*, 2016: 1–2.