

# 飞秒激光与准分子激光制作碲掺杂硅探测器

王熙元 黄永光 刘德伟 朱小宁 王宝军 朱洪亮\*

(中国科学院半导体研究所半导体材料科学重点实验室, 北京 100083)

**摘要** 采用飞秒激光扫描 P 型单晶硅衬底上的碲单质膜层, 实现了碲元素在硅中的 N 型掺杂, 随后利用准分子激光对掺杂样品进行退火处理, 制备了碲掺杂硅单晶材料。利用该材料研制出了在室温下具有高响应的碲掺杂硅探测器。在  $-4\text{ V}$  的反向偏压下, 光电响应在  $1000\text{ nm}$  处达到  $0.86\text{ A/W}$ , 外量子效率大于  $106.6\%$ ; 随着反向偏压的增加, 光电响应增加, 同时截止波长向红外方向拓展, 在  $-8\text{ V}$  偏压下, 截止波长达到了  $1235\text{ nm}$ ; 在  $-16\text{ V}$  偏压下, 测得响应在  $1080\text{ nm}$  处最高达到  $3.27\text{ A/W}$ 。

**关键词** 探测器; 飞秒激光; 准分子激光; 碲掺杂; 硅探测器

**中图分类号** TN249; TN215; TN364<sup>+</sup>.1 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/CJL201340.0302001

## Fabrication of Tellurium Doped Silicon Detector by Femtosecond Laser and Excimer Laser

Wang Xiyuan Huang Yongguang Liu Dewei Zhu Xiaoning Wang Baojun Zhu Hongliang

(Key Laboratory of Semiconductor Materials Science, Institute of Semiconductors,  
Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083, China)

**Abstract** The polished P-type single crystalline silicon wafer deposited with tellurium film is scanned by femtosecond laser. Tellurium is doped in silicon as N-type dopant. The doped layer is irradiated by  $248\text{ nm}$ ,  $30\text{ ns}$  excimer laser for annealing. Single crystalline silicon doped with tellurium is prepared. Silicon photodiode detectors with high response at room temperature are fabricated using the doped single crystalline silicon. At  $-4\text{ V}$  reverse bias voltage, the response is  $0.86\text{ A/W}$  near  $1000\text{ nm}$ , and the external quantum efficiency is larger than  $106.6\%$ . By increasing the reverse bias voltage, the response increases, the cutoff wavelength extends to infrared direction. At  $-8\text{ V}$  reverse bias voltage, the cutoff wavelength extends to  $1235\text{ nm}$ . The maximum response is  $3.27\text{ A/W}$  at  $1080\text{ nm}$  with  $-16\text{ V}$  reverse bias.

**Key words** detectors; femtosecond laser; excimer laser; tellurium doping; silicon detector

**OCIS codes** 040.6040; 140.3390; 140.7090

## 1 引言

拓展硅材料在红外波段的光吸收和光电转换能力在光通讯、传感和红外成像领域有着重要的意义。本征晶体硅的带隙是  $1.12\text{ eV}$ , 对波长大于  $1050\text{ nm}$  的光基本不吸收, 因此普通硅探测器对小于带隙能量的红外光基本无光电响应<sup>[1]</sup>。在硅禁带中引入特殊杂质能级的探测器<sup>[2]</sup>, 不仅需在低温下工作, 而且

响应度也很低。近年来, 随着超短脉冲技术的发展, 利用飞秒激光实现硫系元素[硫、硒、碲(Te)]超饱和掺杂的硅材料引起了人们的广泛关注。人们发现利用超短脉冲激光在特殊的气体、胶体或者固体膜层环境下, 可以实现硫系元素在硅中的超饱和掺杂, 掺杂浓度高于硫系元素在硅中的固溶度极限, 可达到  $1\%$  的原子百分比, 使得该层对  $0.25\sim 2.5\text{ }\mu\text{m}$  的

收稿日期: 2012-10-08; 收到修改稿日期: 2012-11-10

基金项目: 国家 973 计划(2012CB934202), 北京市自然科学基金(4122080)和中国科学院知识创新工程重要方向性项目(Y072051002)资助课题。

作者简介: 王熙元(1984—), 男, 博士研究生, 主要从事激光新材料及器件等方面的研究。

E-mail: xiyuan\_wang@semi.ac.cn

导师简介: 朱洪亮(1957—), 男, 研究员, 博士生导师, 主要从事光子集成电路(PIC)芯片和新型光伏器件等方面的研究。

E-mail: zhuhl@red.semi.ac.cn(通信联系人)

光都具有很高的吸收率<sup>[3~12]</sup>。理论计算证明,硫系元素超饱和掺杂引发的新能带特征是导致材料红外吸收率上升的直接原因<sup>[13]</sup>。用该类材料研制的探测器也取得了一定的进展<sup>[14~18]</sup>,Carey等<sup>[14,15]</sup>报道了利用飞秒激光在六氟化硫气氛中制备的黑硅及其室温高响应硅探测器;Said等<sup>[16]</sup>报道了利用308 nm准分子激光对注硫和硒的硅材料进行退火,制备了扩展红外响应的PN结硅探测器。但据作者所知,尚未发现利用碲元素重掺杂硅材料研制探测器的报道。相比硫和硒,碲掺杂的扩散激活能最高,在同样的退火条件下,硫和硒掺杂的硅材料对红外光的吸收率下降比较大,而碲掺杂的温度稳定性最好<sup>[19]</sup>。半导体器件研制过程中往往要经历高温过程,因此,碲重掺杂硅材料具有明显的优势。

本文利用飞秒激光扫描镀膜有碲薄膜的硅衬底实现了碲元素的掺杂;利用波长为248 nm,脉宽为30 ns的准分子激光对碲元素掺杂层进行了退火处理,基本消除了飞秒激光掺杂引入的非晶层,使材料质量得到恢复,并形成了良好的PN结。在此基础上,研制了硅探测器,在较低的反向偏压下,光电响应大于1 A/W,随着反向偏压的增加,光电响应波长向红外方向拓展,-8 V时截止波长达到了1235 nm;在-16 V偏压下,光响应在1080 nm最高达到3.27 A/W。

## 2 实 验

所用样品为单面抛光P型(100)单晶硅片,厚度为370 μm,电阻率为30 Ω·cm。在洁净的抛光面上热蒸发135 nm厚的碲膜。随后,在高纯氮气氛围中,利用中心波长为800 nm,重复频率为1 kHz,脉宽为120 fs的飞秒激光器,在激光通量为0.12 J/cm<sup>2</sup>的条件下扫描硅表面碲膜,高能飞秒脉冲激光瞬态熔融表层碲、硅,又迅速冷却,将碲元素掺杂进单晶硅表层。

为了有效地激活硅中的碲杂质和修复晶格的辐照损伤,随后将样品放在二维位移台上,利用波长为248 nm,脉宽为30 ns,光斑面积为4.5 mm×5 mm,激光通量为0.3 J/cm<sup>2</sup>的KrF准分子激光进行单脉冲退火。退火是在空气中进行的。

将退火后的碲掺杂硅材料用于制作硅探测器,图1为器件的结构示意图。该探测器正背面都用等离子体增强化学气相沉积(PECVD)淀积了200 nm厚的SiO<sub>2</sub>层,开出窗口之后,热蒸发150 nm厚的金铟薄膜作为正面电极,背景真空度为1×10<sup>-4</sup> Pa;电

子束蒸发500 nm厚的铝薄膜作为背面电极,背景真空度为1×10<sup>-6</sup> Pa;然后在高纯氮气氛围中快速热退火形成欧姆接触。最后解离成2 mm×2 mm的方形器件。

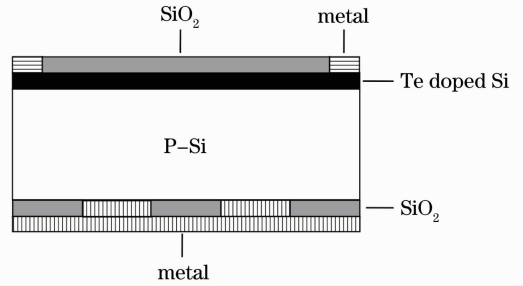


图1 碲元素掺杂硅光探测器结构示意图  
Fig. 1 Structure diagram of tellurium doped silicon photodetector

探测器的电流-电压(I-V)曲线和不同反向偏压下的光响应曲线是在室温25℃下测试的。光响应测试系统采用250 W的卤钨灯作为光源,单色仪在400~1600 nm范围内扫描,步长为20 nm。单色仪出来的光经斩波器调制,产生的光电流信号用锁相放大器锁定。利用标定过的商业硅探测器和铟镓砷探测器分别标定400~1000 nm、1000~1600 nm波段的光响应值,并用滤光片过滤800 nm以上的二级干涉峰。测量时将光入射到样品上表面,通过聚焦使光斑尺寸小于SiO<sub>2</sub>探测窗口。

## 3 结果和讨论

图2是P型单晶硅衬底(实线)、飞秒激光碲掺

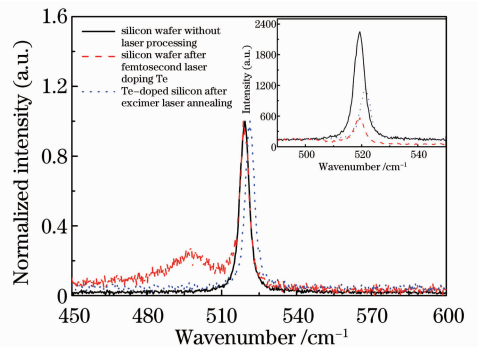


图2 P型硅衬底、飞秒激光碲掺杂后的样品和碲掺杂层被准分子激光退火后样品的归一化拉曼光谱,插图是原始的拉曼谱

Fig. 2 Normalized Raman spectra of P type silicon substrate, sample with femtosecond laser-assisted tellurium doping, and tellurium doped layer annealed by excimer laser. The inset shows the original Raman spectra

杂的样品(短虚线)和碲掺杂层被准分子激光退火后的样品(点虚线)的归一化显微拉曼光谱,插图为在同一激发光强下这3个样品的原始拉曼谱。从图中可见参考衬底在 $519.9\text{ cm}^{-1}$ 处有很强、半宽很窄的硅单晶峰,飞秒激光碲掺杂后的材料表面在 $480\sim 510\text{ cm}^{-1}$ 波数间出现了具有非晶硅相特征的鼓包<sup>[20]</sup>,而在准分子激光退火后,非晶硅鼓包消失,在 $521.0\text{ cm}^{-1}$ 处出现了非常窄的硅单晶峰,说明退火使材料掺杂层得到了较好的恢复;退火后样品的拉曼峰由单晶硅的 $519.9\text{ cm}^{-1}$ 偏移到了 $521.0\text{ cm}^{-1}$ 处,显示表层晶格中产生了压应力。分析产生压应力的原因,一方面是由于准分子纳秒激光使硅表面熔融体积缩小<sup>[21]</sup>,而后快速凝固体积来不及恢复所产生,另一方面来源于碲原子尺寸比硅大所造成的硅晶格畸变。

图3给出了碲掺杂探测器的I-V曲线,具有明显的PN结整流特性,开启电压为 $0.52\text{ V}$ ,正向电阻为 $25\ \Omega$ 。这说明碲在硅中起到了替位掺杂的作用,在硅中形成了N型掺杂层。

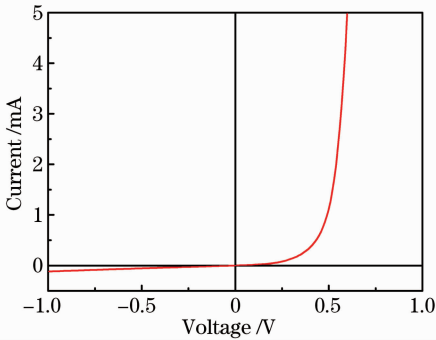


图3 硅探测器 I-V 曲线

Fig. 3 Current-voltage curve of silicon photodiode

图4给出了探测器在 $400\sim 1300\text{ nm}$ 波长段的光谱响应随所加反向偏压变化的关系曲线。图中点虚线对应于各个波长处外量子效率为100%的光响应值,并给出了商用硅探测器的参考响应曲线。从图中可以看出,零偏压时,探测器的光谱响应处于商用硅探测器的响应曲线之下;随着反向偏压的增大,光谱响应值不仅在整波段升高,而且截止波长亦向红外方向拓展。图5给出了探测器外量子效率(EQE)随反向偏压变化的关系曲线,可清晰地看到截止波长红外拓展的趋势。偏压为 $-4\text{ V}$ 时,在 $1000\text{ nm}$ 附近的光响应值已经超过 $0.86\text{ A/W}$ ,外量子效率大于 $106.6\%$ ;偏压为 $-8\text{ V}$ 时,在 $400\sim 1115\text{ nm}$ 波段的外量子效率全都超过100%,响应截止波长相对于零偏压的 $1154\text{ nm}$ 拓展到

$1235\text{ nm}$ ;偏压为 $-16\text{ V}$ 时,最大的光响应值出现在 $1080\text{ nm}$ 附近,达到了 $3.27\text{ A/W}$ 。但随着反向偏压的增大,响应值增大的程度逐渐减弱,存在饱和效应,偏压由 $-12\text{ V}$ 增加至 $-16\text{ V}$ 响应值没有太大变化。

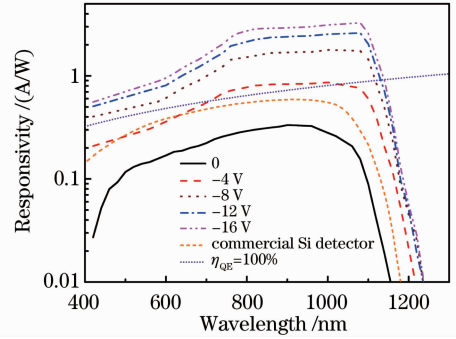


图4 25 °C下光响应随反向偏压的变化关系,商业硅探测器作为对比

Fig. 4 Dependence on reverse bias voltage of responsivity at  $25\text{ }^\circ\text{C}$ . The responsivity of a commercial silicon photodiode is shown for reference

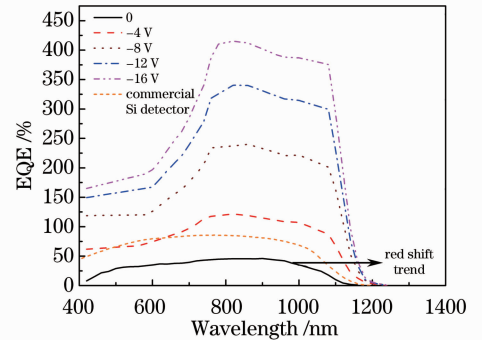


图5 探测器的外量子效率随反向偏压的变化,商业硅探测器作为对比

Fig. 5 Dependence on reverse bias voltage of external EQE. A commercial silicon photodiode is shown for reference

关于这种室温下量子效率大于100%的高响应以及响应波长向红外波段拓展的机理,目前尚未完全清楚。Huang等<sup>[15]</sup>通过噪声电流密度谱分析,暗示类似的掺碲探测器的高响应来自于复合机制。而Said等<sup>[16]</sup>认为在掺碲和掺硒探测器中,雪崩增益和光电导增益机制都不足以解释这种高增益现象,而截止波长向红外方向的拓展和高增益两者是伴随出现的,可能存在着相同的机理。对本实验而言,由图4,5可见随着反向偏压的增加,探测器的响应截止波长也向红外方向拓展,拓展量随所加反向偏压增加而增加。总体而言,本文研制的掺碲探测器与已有的掺碲和掺硒探测器<sup>[14~16]</sup>的光响应曲线在高增

益和截止波长红外拓展上体现出了一样的规律,暗示着硫系元素掺杂的硅材料和器件有着类似和特殊的光电性质,与硫系元素有关,有待进一步研究。

## 4 结 论

利用飞秒激光扫描镀有碲薄膜的硅衬底,实现了碲元素在硅表面层的掺杂,结合纳秒准分子激光退火技术,制备出晶格恢复质量很高的碲元素掺杂硅材料。拉曼光谱分析表明  $0.12 \text{ J/cm}^2$  的飞秒激光扫描形成的碲掺杂层存在大量的非晶态成分,而通过准分子激光退火后非晶态成分消失,掺杂层呈现出良好的单晶态特征。以此材料研制的探测器形成了良好的 PN 结整流特性,在  $-4 \text{ V}$  的反向偏压下,就可以实现宽带光电响应, $-4 \text{ V}$  反向偏压时在  $400\sim 1150 \text{ nm}$  波段的外量子效率都大于  $100\%$ 。在  $-16 \text{ V}$  反向偏压下,光响应在  $1080 \text{ nm}$  最高达到  $3.27 \text{ A/W}$ 。对比硫元素和硒元素超饱和掺杂探测器,碲元素掺杂探测器表现出类似的高增益、拓展红外光谱响应等特征,证明硫系元素超饱和掺杂材料和器件有着特殊的光电性质。

**致谢** 感谢南开大学吴强副教授、博士生杨明、马寅星在飞秒激光实验方面提供的帮助,感谢北京工业大学陈涛教授、赵艳副教授、博士生曾勇等在准分子激光实验方面提供的帮助,感谢中国科学院半导体研究所博士生胡少旭在探测器光响应测试方面的帮助。

## 参 考 文 献

- 1 S. M. Sze. Physics of Semiconductor Devices[M]. New York: Wiley-Interscience Press, 1981
- 2 Cheng Kaifu. Recent development of silicon based IRFPA technology[J]. *Semiconductor Information*, 1997, **34**(6): 20~28  
程开富. 硅基红外焦平面阵列技术的新进展[J]. 半导体情报, 1997, **34**(6): 20~28
- 3 M. A. Sheehy, L. Winston, J. E. Carey *et al.*. Role of the background gas in the morphology and optical properties of laser-microstructured silicon[J]. *Chem. Mater.*, 2005, **17**(14): 3582~3586
- 4 M. A. Sheehy, B. R. Tull, C. M. Friend *et al.*. Chalcogen doping of silicon via intense femtosecond-laser irradiation[J]. *Mater. Sci. Eng. B*, 2007, **137**(1-3): 289~294
- 5 M. Tabbal, T. Kim, J. M. Warrender *et al.*. Formation of single crystal sulfur supersaturated silicon based junctions by pulsed laser melting[J]. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 2007, **25**(6): 1847~1852
- 6 M. Tabbal, T. Kim, D. N. Woolf *et al.*. Fabrication and sub-band-gap absorption of single-crystal Si supersaturated with Se by pulsed laser mixing[J]. *Appl. Phys. A*, 2010, **98**(3): 589~594

- 7 C. Wu, C. H. Crouch, L. Zhao *et al.*. Near-unity below-band gap absorption by microstructured silicon[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2001, **78**(13): 1850~1852
- 8 S. H. Pan, Daniel Recht, Supakit Charnvanichborikarn *et al.*. Enhanced visible and near-infrared optical absorption in silicon supersaturated with chalcogens[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2011, **98**(12): 121913
- 9 Li Ping, Wang Yu, Feng Guojin *et al.*. Study of silicon micro-structuring 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
- 10 Wu Wenwei, Xu Jianming, Chen Hongyan. Simulation of optical model base on micro-cones structure of black silicon[J]. *Chinese J. Lasers*, 2011, **38**(6): 0603029  
吴文威, 徐嘉明, 陈宏彦. “黑硅”表面特殊锥状尖峰结构的制备及其光学模型仿真[J]. 中国激光, 2011, **38**(6): 0603029
- 11 Qian Chaofeng, Wang Qingkang, Li Haihua. Design of black silicon with ultra-light-trapping structure[J]. *Acta Optica Sinica*, 2011, **31**(10): 1005007  
钱超峰, 王庆康, 李海华. 超陷光黑硅结构研究[J]. 光学学报, 2011, **31**(10): 1005007
- 12 Chen Changshui, He Huili, Li Jianghua *et al.*. The research and application of ultrafast laser microstructured silicon[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2012, **49**(3): 030003  
陈长水, 何慧丽, 李江华等. 超快激光微构造硅的研究与应用[J]. 激光与光电子学进展, 2012, **49**(3): 030003
- 13 K. Sánchez, I. Aguilera, P. Palacios *et al.*. Formation of a reliable intermediate band in Si heavily coimplanted with chalcogens (S, Se, Te) and group III elements (B, Al)[J]. *Phys. Rev. B*, 2010, **82**(16): 165201
- 14 J. E. Carey, C. H. Crouch, M. Shen *et al.*. Visible and near-infrared responsivity of femtosecond laser microstructured silicon photodiodes[J]. *Opt. Lett.*, 2005, **30**(14): 1773~1775
- 15 Zhihong Huang, James E. Carey, Mingguo Liu *et al.*. Microstructured silicon photodetector[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, **89**(3): 033506
- 16 A. J. Said, D. L. Recht, J. T. Sullivan *et al.*. Extended infrared photoresponse and gain in chalcogen supersaturated silicon photodiodes[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2011, **99**(7): 073503
- 17 Shaoxu Hu, Peide Han, Shuai Wang *et al.*. Improved photoresponse characteristics in Se-doped Si photodiodes fabricated using picosecond pulsed laser mixing[J]. *Semicond. Sci. Technol.*, 2012, **27**(10): 102002
- 18 Hu Shao-Xu, Han Pei-De, Gao Li-Peng *et al.*. The effects of femtosecond laser irradiation and thermal annealing on the optoelectronic properties of silicon supersaturated with sulfur[J]. *Chinese Phys. Lett.*, 2012, **29**(4): 046101
- 19 Brian R. Tull, Mark T. Winkler. The role of diffusion in broadband infrared absorption in chalcogen-doped silicon[J]. *Appl. Phys. A*, 2009, **96**(2): 327~334
- 20 A. T. Voutsas, M. K. Hatalis, J. Boyce *et al.*. Raman spectroscopy of amorphous and microcrystalline silicon films deposited by low-pressure chemical vapor deposition[J]. *J. Appl. Phys.*, 1995, **78**(12): 6999~7006
- 21 Wang Zhanguo, Zheng Youdou. Research Progress of Semiconductor Materials[M]. Beijing: High Education Press, 2012. 120~121  
王占国, 郑有焯. 半导体材料研究进展[M]. 北京: 高等教育出版社, 2012. 120~121