

飞秒激光制备掺杂黑硅及其应用进展

杜玲艳^{1,2} 吴志明¹ 胡征¹ 蒋亚东¹

¹电子科技大学光电信息学院电子薄膜与集成器件国家重点实验室, 四川 成都 610054

²四川理工学院自动化与电子信息学院, 四川 自贡 643000

摘要 综述了飞秒激光制备掺杂黑硅及其在光电子领域应用中的研究进展。介绍了硅表面微纳结构及黑硅中杂质能带的形成机制,分析了飞秒激光制备黑硅过程中的影响因素,重点阐述了在含硫系元素(硫、硒、碲)的气体、液体、固体膜层环境下,或是采用高能离子注入后,如何利用飞秒激光脉冲实现硫系元素在硅中的超饱和掺杂。评论了飞秒激光制备掺杂黑硅技术中存在的问题并展望黑硅的应用前景。

关键词 材料;黑硅;飞秒激光;硫系元素;掺杂

中图分类号 O474 **文献标识码** A

doi: 10.3788/LOP52.100005

Progress in Fabrication and Application of Doping Black Silicon by Femtosecond Laser

Du Lingyan^{1,2} Wu Zhiming¹ Hu Zhen¹ Jiang Yadong¹

¹State Key Laboratory of Electronic Thin Film and Integrated Devices, School of Optoelectronic Information, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu, Sichuan 610054, China

²School of Automation and Electronic Information, Sichuan University of Science & Engineering, Zigong, Sichuan 643000, China

Abstract The research progress of fabrication and application of doping black silicon via femtosecond laser irradiation is reviewed. The formation mechanism of micro-nano structures of silicon surfaces and impurity band in black silicon is introduced, and the influence factors in fabrication process of black silicon is analyzed, elaborating that super saturated doping can be realized by introducing chalcogen dopant (sulfur, selenium, tellurium) in the background gas, liquid, solid thin film environments, or ion-implantation followed by irradiation with femtosecond laser. Some problems demanded to be solved are suggested, and the application prospects of doping black silicon are predicted.

Key words materials; black silicon; femtosecond laser; chalcogen; doping

OCIS codes 140.3460; 040.6040; 350.3390; 320.7130

1 引言

由于硅具有低成本、低噪声、极易与现有互补金属氧化物半导体(CMOS)工艺集成等优点,成为一种被广泛应用于光电探测器的半导体材料。但是本征晶体硅是间接带隙半导体材料,室温下禁带宽度为1.12 eV,对于能量小于其带隙的光基本无光电响应,再加之晶体硅对240~2400 nm波段光的高反射率,损失可达40%左右。如果能在硅带中引入一些特殊的杂质能级,可拓展硅基探测器的光谱探测范围,并同时降低硅材料的反射率,有效解决现有硅光电探测器的局限性,将使得硅在制造红外探测器、改善太阳能电池性能方面有潜在的应用价值。

20世纪90年代末,Her等^[1]报道了利用飞秒激光刻蚀单晶硅能使其表面产生尖锥形的微米结构,这种结

收稿日期: 2015-05-05; 收到修改稿日期: 2015-05-07; 网络出版日期: 2015-09-24

基金项目: 国家自然科学基金(61421002)

作者简介: 杜玲艳(1983—),女,博士研究生,主要从事激光应用与红外敏感材料方面的研究。

E-mail: dulingyan927@163.com

导师简介: 吴志明(1964—),男,教授,博士生导师,主要从事红外敏感材料与器件方面的研究。

E-mail: zmwu@uestc.edu.cn(通信作者)

构大大降低了表面反射率。进而他们还发现,在 SF_6 气氛中利用飞秒激光制备黑硅时,能形成硫元素超饱和掺杂硅材料,在硅禁带中形成杂质能带并与硅带尾交迭,使硅禁带宽度减小到0.4 eV。这种新材料被称之为“黑硅”,实验结果表明,这种新材料在近紫外至中红外波段都具有极强的光吸收效率,高达90%。这个发现引起了学术界的极大关注,十多年来,国内外许多研究小组针对“黑硅”材料的制备、性质及其应用展开了一系列研究,并取得了一些突破性进展,并尝试将该材料应用于光电探测和太阳池领域^[2-3],已初见成效。

综述飞秒激光制备掺杂黑硅及其在光电子领域应用的研究进展。从硅表面微纳结构的形成机理、杂质能带的形成、影响因素等方面展开讨论,并对比分析利用飞秒激光脉冲在含硫系元素(硫、硒、碲)的气体、胶体或者固体膜层环境下,如何实现硫系元素在硅中的超饱和掺杂,最后对黑硅的应用前景给出展望。

2 飞秒激光制备掺杂黑硅的主要机制及特点

飞秒激光脉冲辐射到硅表面时,硅表面电子吸收光子进入激发态,受激电子与晶格之间来不及建立热平衡^[4],电子温度远高于晶格温度,经过电子-声子的弛豫过程后,即电子向晶格传递能量,时间约为 $10^{-12}\sim 10^{-11}$ s,最后达到热平衡状态。之后,热量从高温晶格处向低温晶格处扩散。当温度足够高时,材料熔化即从固相转向液相。在激光辐射期间,超短脉冲导致局部的光强聚焦,使材料熔融,同时瞬间积聚在局部区域的大量能量使其表面气化产生等离子体,在此过程中,等离子体与周围物质相互作用,带走大量能量的同时也带走了部分表面层物质,从而通过飞秒激光脉冲在硅表面产生刻蚀作用。熔化的硅表面上的表面张力波对尖峰的形成起着重要作用,并且表面张力波的边界条件产生了规则的尖峰阵列。

在用飞秒激光刻蚀单晶硅时,还可实现硫系元素的掺杂。在飞秒激光到达硅表面1 ns后,熔融的硅从衬底开始凝固。当硅从熔融态向固态转变的过程中,如果硅凝固的速度比杂质原子在熔融态硅中的扩散速度快,那么原先在熔融态硅中的杂质原子被固定到固态硅中,导致固态硅中的掺杂浓度远远超过了硫系元素的固溶度。Mo等^[5]通过第一性原理计算表明,位于替代位的硫系原子能够在硅的禁带中引入深能级,对于超掺杂的硅来讲,杂质浓度足以饱和所有由于配位缺失导致的缺陷时,材料形成一个杂质能带同时变得对小于晶体硅带隙的光子透明,而且该杂质带往往呈现出金属化导电倾向。根据Mott的去局域化理论^[6],当杂质施主的浓度超过临界密度时,电子不再处于束缚态而可以在杂质带内自由运动,杂质带就相当于一个电子的“中转站”,自由电子借助该中间能带接力跃迁从而产生对光的宽谱高吸收特性。2010年,Sánchez等^[7]提出可以采用硫系元素和B、Al等III族元素共掺杂的方法,他们通过计算发现掺杂过程中B和Al的引入未显著改变其能带结构,并预言实验上可以制备出硫系元素超饱和掺杂的中间带硅材料。

与许多其他黑硅制备技术(如光刻技术、反应离子刻蚀、电化学腐蚀等)相比,飞秒激光技术能在降低硅表面反射率的同时引入杂质能级,从而产生对低能光子的吸收。另外,由于飞秒激光脉冲作用时间极短,热效应小,可大大提高加工精度,加工形貌良好,并且飞秒激光加工装置简单,操作较方便,有利于大面积生产。

3 飞秒激光刻蚀过程中的影响因素

3.1 背景环境

Younkin等^[8]通过实验发现微米结构硅的光学特性在很大程度上取决于激光辐射时所采用的背景气体的种类,为此Michael等^[9-10]为了深层次理解在利用飞秒激光照射硅表面时,背景气体对样品的光学特性及其形态的影响,分别将硅置于 H_2S , SF_6 , SiH_4 , H_2 , Ar和 SF_6 的混合气体中并用飞秒激光进行照射,然后比较样品的形态及光学特性。不同气体环境下制备的硅表面扫描电子显微镜(SEM)结果如图1所示,黑硅对2 μm 波的吸收率及硅表面硫浓度如表1所示。结果表明在这些气体中硫元素的出现对形成尖锐的微米结构至关重要;且硫元素的参与使得材料对于0.25~2.5 μm 波长的辐射近乎完全吸收;含硫元素气体的局部压力对微米结构形态的形成也有重要影响,局部压力越大,微米结构越尖锐。2004年,Shen等^[11]报道了在水中利用飞秒激光脉冲辐射硅表面的结果,当用400 nm的激光脉冲在水中照射硅表面时能观察到亚微米结构的尖峰结构,当用800 nm的激光脉冲照射硅表面时不会形成尖峰,但是却能观察到粗糙不平的孔,相比较而言,在气体环境下,用400 nm和800 nm的激光照射硅表面形成的表面结构没有什么不同,且在水中激光诱导硅表面产生的尖峰比在气体中制备的小一到两个数量级,尺寸上的显著差异表明这两种类型的峰的形成机制不相同。

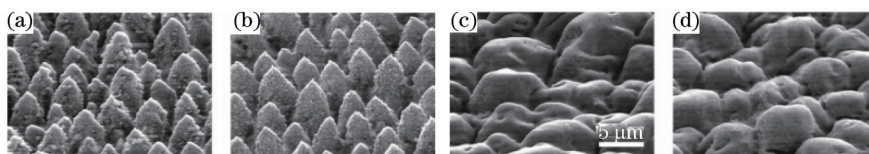


图1 不同气体环境下制备的硅表面SEM图。(a) H_2S ; (b) SF_6 ; (c) SiH_4 ; (d) H_2 ^[9]

Fig.1 SEMs of surfaces created in the presence of different gases. (a) H_2S ; (b) SF_6 ; (c) SiH_4 ; (d) H_2 ^[9]

表1 不同气体环境下制备的黑硅对2 μm 的吸收率及硅表面硫浓度^[9]

Table 1 Sulfur contents and absorptances at 2 μm of surfaces created in the presence of various gases^[9]

Gas	Absorptance at 2 μm	Sulfur content ($\pm 0.2\%$)
H_2S	90%	$1.0 \pm 0.2\%$
SF_6	90%	$1.0 \pm 0.2\%$
Ar+1% SF_6	90%	$0.6 \pm 0.2\%$
Ar+0.1% SF_6	60%	$0.2 \pm 0.2\%$
SiH_4	33%	<0.1%
Ar	15%	<0.1%
H_2	8%	<0.1%

3.2 飞秒激光参数

Crouch等^[12]研究了在 SF_6 气体环境下,用飞秒激光辐照硅表面时,激光脉冲数量、样品表面的光通量、背景气体的压强对硅表面形成的微米结构的影响。发现随着激光脉冲数目的增加,被照样品对1550 nm波长的光的吸收会增加,但是当脉冲数目超过20个后,额外光脉冲的影响并不大,并且在整个红外波段(1.2~2.5 μm),吸收率都随入射到样品上的光脉冲数的增多而增大,而且随着激光通量的增大,被照样品对1550 nm波长的光的吸收会增加,但当光通量超过5 kJ/m^2 后,吸收的增加会变缓慢。2011年,Yan等^[13]通过实验证实了在相同的光通量情况下,加工出硅表面微观结构有一个最佳的光功率与光脉冲数目比值。在加工过程中,光脉冲数目代表了光与硅的相互作用时间,决定了能量在物质内部的穿透深度,然而光功率决定了硅的消融和挥发速率,将两者恰当地结合起来,既能有效地消融硅表面,也能保证能量能进入物质内部深层结构,从而在微观结构硅上产生一个较深的峰。此外,Yan等^[14-15]还研究了飞秒激光刻蚀过程中激光波长的影响,发现随着激光脉冲数目的增加,用800 nm波长激光脉冲加工出的锥峰的平均高度比400 nm波长的激光器增长更快,但是用400 nm波长激光脉冲微加工出的硅具有更高的红外吸收率。

3.3 环境温度

2014年,Deng等^[16]研究了在利用飞秒激光刻蚀硅时环境温度对构造微纳结构表面的影响。研究发现,当硅片基底的温度从25 $^{\circ}C$ 升到350 $^{\circ}C$ 时,激光诱导产生周期性波纹结构的能量域值从1.65 kJ/m^2 增加到2 kJ/m^2 ,当温度上升到150 $^{\circ}C$ 以上时,才会出现微米尺寸的沟槽且与周期性的波纹结构相互垂直。这对于利用飞秒激光制备微纳双重结构的黑硅具有重要意义。此外,退火温度对于黑硅材料的特性也有重要影响,Lü等^[17]研究发现当退火温度从500 $^{\circ}C$ 升到1200 $^{\circ}C$ 时,飞秒激光制备的黑硅材料的光致发光光谱峰从1.59 μm 移至1.48 μm 。

4 飞秒激光刻蚀掺杂方法

4.1 气体环境掺杂

早在2004年,Mazur等^[8-9]实验室通过卢瑟福背散射法和二次离子质谱义观测到在 SF_6 、 H_2S 气体氛围下加工的黑硅结构表面硫的原子数分数能达到0.7~1%,约为 $10^{20} cm^{-3}$ 量级,一般而言硫在硅中固溶率为 $10^{15} cm^{-3}$,飞秒激光具有脉冲时间短、单脉冲能量强的特点,它与硅相互作用时的超快熔化和超快冷凝过程会将 SF_6 和 H_2S 分解后生成的硫原子束缚在硅表面,形成非平衡掺杂,这种掺杂机制下的掺杂浓度远高于硫在硅中的固溶率,并且硫在硅中会形成8个施主能级,这一特点对增强材料在红外波段的吸收率至关重要。国内,中国科学院西安光学精密研究所的李平^[18]、西南科技大学的袁春华等^[19]先后在 SF_6 气体环境用飞秒激光制备黑硅,实现了硫元素掺杂,并与在空气和真空环境下飞秒激光刻蚀进行了对比。测量不同背景气体下制备的黑硅的吸收光谱发现,仅在含硫元素的气体环境下制备的黑硅的吸收率在红外波段有明显增加,如图2所示。

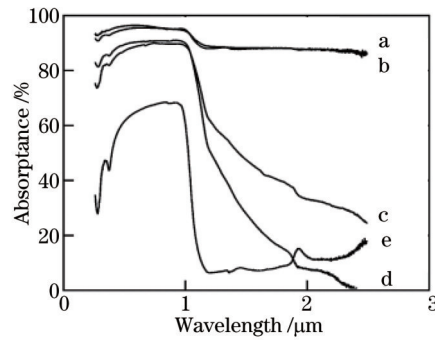


图2 不同气体环境下制备的黑硅的吸收光谱。(a) H_2S ; (b) SF_6 ; (c) SiH_4 ; (d) H_2 ; (e) $Si^{[9]}$

Fig.2 Infrared absorbance spectra for surfaces created in the presence of different gases.

(a) H_2S ; (b) SF_6 ; (c) SiH_4 ; (d) H_2 ; (e) crystalline Si for reference^[9]

4.2 液体环境掺杂

因考虑到使用 H_2S 等气体所造成的污染,中国科学院西安光学精密机械研究所的门海宁等^[20]使用硫酸溶液替代 SF_6 和 H_2S 气体,将硅片分别浸泡在质量分数为0.1%和1%的硫酸溶液中,然后利用飞秒激光扫描,最终获得了表面微结构硅^[21],且扫描后样品发射谱由单峰变成了双峰,如图3所示,并认为飞秒激光作用增大了微结构表面积并使其吸附更多的杂质及悬挂键,这些杂质及悬挂键与受激发的电子或空穴复合而产生多个发光中心,提高了样品的吸收率和荧光发光相对强度。

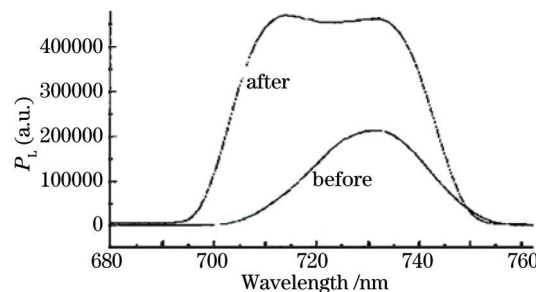


图3 样品加工前后荧光发射光谱^[20]

Fig.3 Fluorescence emission spectra of silicon before and after being fabricated with femtosecond laser^[20]

4.3 固体膜层掺杂

在器件的制备过程中,退火是必不可少的,因退火可使晶格更加稳定且可使结内杂质湮灭,但是,利用飞秒激光在气体氛围下制备的黑硅退火后对1.1~2.5 μm 波段的光的吸收率将比退火前降低50%左右。为此,国内外许多研究小组开始探讨在含硫元素的固体膜层上利用飞秒激光扫描实现硫系元素在硅中的N型掺杂。固体膜层的制备主要有两种方法,Sheehy等^[22]先在单晶硅片上放一层S、Se、Te的粉末并将其分散,然后用甲苯或矿物油将其溶解,待溶剂蒸发后S、Se、Te粉末仍附着在晶体硅表面;Smith等^[23-24]和中国科学院半导体研究所的王熙元等^[25]通过热蒸发镀膜方法分别实现了硅表面Se膜和Te膜的制备。实验发现在硅基底表面涂有Se或Te的单质然后在氮气氛围下加工得到的黑硅,比涂S单质得到的黑硅具有更好的耐退

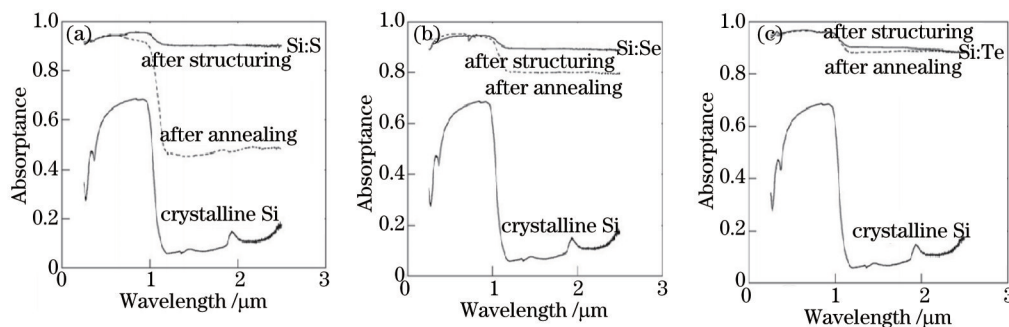


图4 掺(a) S; (b) Se; (c) Te单质的样品退火前后的吸收光谱^[22]

Fig.4 Absorbance spectra before and after annealing for samples doped with (a) S; (b) Se; (c) Te^[22]

火性^[22],退火后,对1.1~2.5 μm 波段的光的吸收率仍可保持90%左右,如图4所示,且激光加工掺杂到硅中的Te杂质原子数分数最高,可达1.3%。

4.4 离子注入掺杂

近两年来,Ikrou等^[26-27]利用高能离子注入后再用脉冲激光熔凝实现硫系元素掺杂。他们通过实验发现,激光扫描后,原样品的非晶结构变为单晶结构,其剖面透射电子显微图(X-TEM)如图5所示,在这种情况下制备的掺杂黑硅材料实现了宽谱高吸收,如图6所示,且这种吸收与掺杂后中间能带的形成有关。

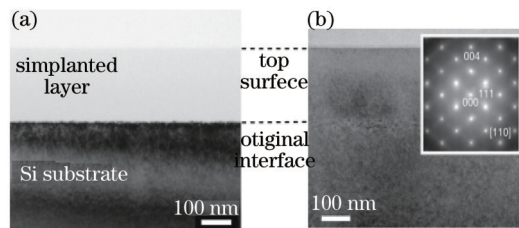


图5 硫离子注入样品脉冲激光作用(a)前;(b)后的X-TEM图^[27]

Fig.5 X-TEM images of the sulfur ion-implanted samples (a) before and (b) after pulsed laser melting^[27]

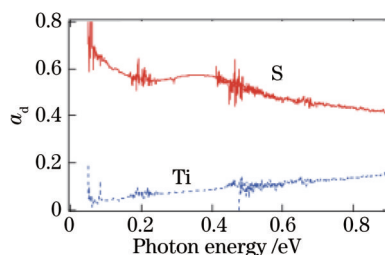


图6 S掺杂和Ti掺杂样品的红外区光学吸收谱^[26]

Fig.6 Optical absorption spectra of the IR region for sulfur and titanium doped samples^[26]

5 掺杂黑硅应用进展

硫系元素的超饱和掺杂会在硅的禁带宽度中引入0.22 eV左右的杂质能带^[7],该能带与硅的价带和导带都不相连,从而成为中间能带,自由电子借助该中间能带跃迁从而产生对宽光谱的高吸收特性,使得硫系元素超饱和掺杂黑硅在近紫外到近红外波段都具有高的光吸收率,可以用于红外光电探测器、太阳能电池等领域。

5.1 红外光电探测器应用进展

2005年,Carey等^[28-29]在含硫元素的气体氛围中利用飞秒激光扫描制备了黑硅,霍尔效应测量表明黑硅的表面层比衬底具有更高的电子浓度,即在表面层与衬底之间形成了 n^+/n 的异质结。在真空中将制备的黑硅材料退火30 min后,再利用热蒸发镀膜的方式在其表面镀一层厚为3~75 nm的Cr-Au作为电极,如图7所示,从而制成一个光电二极管,实验测试该光电二极管从可见光至近红外波段(400~1600 nm)有极宽的响应范围,且其响应率与退火温度有关。

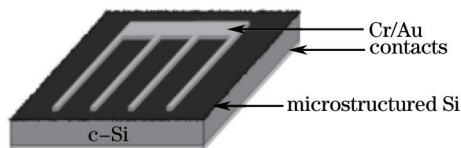


图7 黑硅光电二极管^[28]

Fig.2 Schematic diagram of a black silicon photodiode^[28]

2011年,美国马萨诸塞州SiOnyx公司的专家研究发现,黑硅制备的二级管在可见光波段具有比常规二极管高两个数量级的灵敏度,在960 nm处可达到119 A/W,而且响应波长延伸到1.5 μm ,根据这一特性,公司已利用CMOS兼容工艺开发出了廉价的黑硅红外探测器^[2],公司首席执行官Stephen Saylor表示,黑硅材料低成本、高灵敏度的优势必将吸引广大科研机构和医疗成像企业的注意,未来还有可能进军数码相机和摄像市场。2013年,王熙元等^[25]采用飞秒激光扫描P型单晶硅衬底上的碲单质膜层,制备了Te掺杂的硅单晶材料,并

用此材料制作出了高响应的Te掺杂硅探测器,他们还探测器的光电响应特性做了测试,发现随着反偏电压的增加,响应波长向红外延伸,-8 V时响应波长向红外拓展至1235 nm,光电响应达到10.3 A/W。

5.2 太阳能电池应用进展

2010年,SiOnyx公司将超快激光制备的超薄黑硅用于太阳能电池,这种电池比目前使用的晶片薄20%,提高了红外性能,使得转换效率较普通商用太阳能电池提升了0.3%,且降低了硅基太阳能电池的成本^[30]。2011年,Winkler等^[31]通过离子注入后再用飞秒激光熔凝实现晶体硅中硫掺杂,研究发现,当硫的原子浓度达到 $1.8\sim 4.3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 时,材料的性质由之前的绝缘性向金属传导性转变,同时在硅中引入中间能带,而中间能带太阳能电池是突破单结电池效率瓶颈,实现太阳能高效利用的可行方案之一。换言之,硫系元素掺杂的黑硅材料是实现低成本、高效率硅基太阳能电池的有效途径。

6 结 论

硫系元素掺杂黑硅在近紫外到近红外波段具有良好的光谱吸收特性,可克服普通硅光电探测器响应范围窄、响应率低等缺点,改善现有太阳能电池效率低的特点,因此,硫系元素掺杂黑硅在光电探测、太阳能电池等领域将有广阔的应用前景。阐述飞秒激光诱导制备黑硅的主要机制,讨论飞秒激光刻蚀过程中的影响因素,并总结利用飞秒激光实现硫系元素掺杂的主要方法。虽然截止目前已经大量的关于飞秒激光制备黑硅的研究工作发表,但是对于在黑硅中掺入杂质后形成的带宽与光损失的关系,如何找到最佳掺杂位置和掺杂带宽,以得到最低光损失率并保证宽光谱吸收,最终如何实现黑硅制作高效量子效率的光电器件,这一系列问题都有待大量理论与实践相结合的深入研究。并且,随着研究的深入,除光电子领域之外,黑硅在生物、化学、医学等方面的应用有望逐渐被挖掘并成为研究热点。

参 考 文 献

- 1 Her T H, Finlay R J, Mazur E, *et al.* Microstructuring of silicon with femtosecond laser pulses[J]. Appl Phys Lett, 1998, 73(12): 1673-1675.
- 2 SiOnyx. SiOnyx Demonstrates Record-Breaking Photosensitivity with New Light Detectors[DB/OL]. <http://sionyx.com/2010/06/sionyx-solar-achieves-record-results-for-black-solar-cells>, 2011: 06-22.
- 3 SiOnyx. SiOnyx Solar Achieves Record for Black Results for Black Silicon Solar Cells[DB/OL]. <http://sionyx.com/2011/10/sionyx-solar-achieves-record-results-for-black-solar-cells-2>, 2011: 10-25.
- 4 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.
- 5 Mo Y, Bazant M Z, Kaxiras E. Sulfur point defects in crystalline and amorphous silicon[J]. Phys Rev B, 2004, 70(20): 205210.
- 6 Winkler M, Recht D, Sher M J, *et al.* Insulator-to-metal transition in sulfur-doped silicon[J]. Phys Rev Lett, 2011, 106(17): 178701.
- 7 Sánchez 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]. Phys Rev B, 2010, 82(16): 165201.
- 8 Younk R, Carey J E, Mazur E. Infrared absorption by conical silicon microstructures made in a variety of background gas using femtosecond-laser pulses[J]. Journal of Applied Physics, 2003, 93(5): 2626-2629.
- 9 Michael A S, Luke W, James E C, *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.
- 10 Tull B R, Carey J E, Sheehy M A, *et al.* Formation of silicon nanoparticles and web-like aggregates by femtosecond laser ablation in a background gas[J]. Applied Physics A, 2006, 83(3): 341-346.
- 11 Shen M Y, Crouch C H, Carey J E, *et al.* Femtosecond laser-induced formation of submicrometer spikes on silicon in water[J]. Appl Phys Lett, 2004, 85(23): 5694-5696.
- 12 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.
- 13 Peng P, Wen Y, Zhang D S, *et al.* Optimal proportional relation between laser power and pulse number for the fabrication of surface-microstructured silicon[J]. Applied Optics, 2011, 50(24): 4765-4768.

- 14 Peng Y, Chen H Y, Zhu C G, *et al.*. The effect of laser wavelength on the formation of surface-microstructured silicon[J]. *Materials Letters*, 2012, 83: 127-129.
- 15 Peng Y, Zhang D S, Chen H Y, *et al.*. Differences in the evolution of surface-microstructured silicon fabricated by femtosecond laser pulses with different wavelength[J]. *Applied Optics*, 2012, 51(5): 635-639.
- 16 Deng G L, Feng G Y, Liu K, *et al.*. Temperature dependence of laser - induced micro/nanostructures for femtosecond laser irradiation of silicon[J]. *Applied Optics*, 2014, 53(14): 3004-3009.
- 17 Lü Q, Wang J, Liang C, *et al.*. Strong infrared photoluminescence from black silicon made with femtosecond laser irradiation[J]. *Optics Letters*, 2013, 38(8): 1274-1276.
- 18 Li Ping, Wang Yu, Feng Guojin, *et al.*. Study of silicon on micro-structuring using ultra-short laser pulse[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.
- 19 Yuan Chunhua, Li Xiaohong, Tang Duochang, *et al.*. Study of silicon surface microstructures induced by femtosecond laser pulses in different background gases[J]. *High Power Laser and Particle Beams*, 2010, 22(11): 2749-2753.
袁春华, 李晓红, 唐多昌, 等. 不同气氛下飞秒激光诱导硅表面微结构[J]. *强激光与粒子束*, 2010, 22(11): 2749-2753.
- 20 Men Haining, Cheng Guanghua, Sun Chuandong. Microstructure and fluorescence property of silicon fabricated 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]. *强激光与粒子束*, 2006, 18(7): 1081-1084.
- 21 Gao Shengmiao, Han Peigao, Yan Kezhu. Research progress of femtosecond laser fabricating silicon-based Micro/Nano structure[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2013, 50(11): 110002.
高胜淼, 韩培高, 闫珂柱. 飞秒激光对硅表面微构造的研究进展[J]. *激光与光电子学进展*, 2013, 50(11): 110002.
- 22 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): 289-294.
- 23 Smith M J, Sher M J, Franta B, *et al.*. Improving dopant incorporation during femtosecond-laser doping of Si with a Se thin-film dopant precursor[J]. *Appl Phys A*, 2014, 114(4): 1009-1016.
- 24 Malek T, Taegon K, David N W, *et al.*. Fabrication and sub-band-gap absorption of single-crystal Si superturated with Se by pulsed laser mixing[J]. *Appl Phys A*, 2010, 98(3): 589-594.
- 25 Wang Xiyuan, Huang Yongguang, Liu Dewei, *et al.*. Fabrication of tellurium doped silicon detector by femtosecond laser and excimer laser[J]. *Chinese J Lasers*, 2013, 40(3): 0302001.
王熙元, 黄永光, 刘德伟, 等. 飞秒激光与准分子激光作碲掺杂硅探测器[J]. *中国激光*, 2013, 40(3): 0302001.
- 26 Ikurou U, Jeffery M W, Atsushi K, *et al.*. Emergence of very broad infrared absorption band by hyperdoping of silicon with chalcogens[J]. *Journal of Applied Physics*, 2013, 113(21): 213501.
- 27 Ikurou U, Muneyuki N, Daisuke K, *et al.*. Hyperdoping of silicon with deep-level impurities by pulsed YAG laser melting [J]. *Applied Physics A*, 2014, 117(1): 155-159.
- 28 Carey J E, Crouch C H, Shen M, *et al.*. Visible and near-infrared reponsivity of femtosecond-laser microstructured silicon photodiodes[J]. *Opt Lett*, 2005, 30(14): 1773-1775.
- 29 Huang Z, Carey J E, Liu M, *et al.*. Microstructured silicon photodetector[J]. *Appl Phys Lett*, 2006, 89(3): 033506.
- 30 Pralle M U, Carey J E. Black Silicon Enhanced Thin Film Silicon Photovoltaic Devices[R]. SiOnyx, Inc, 2010.
- 31 Winkler M T, Recht D, Sher M J, *et al.*. Insulator-to-metal transition in sulfur-doped silicon[J]. *Phys Rev Lett*, 2011, 106(17): 178701.

栏目编辑: 张浩佳