

飞秒激光过饱和掺杂硅基光电探测器研究进展

进晓荣, 吴强*, 黄松, 贾子熙, 宋冠廷, 周旭, 姚江宏, 许京军

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 300071

摘要 基于过饱和掺杂硅材料制备的光电探测器表现出低电压高增益、可见光到近红外波段宽光谱响应等优点, 主要介绍了飞秒激光过饱和掺杂的作用机制, 以及相应硅基光电探测器的国内外研究进展, 具体讨论了如何提升器件响应、抑制暗电流、改善材料晶格质量、提升载流子输运能力等问题, 介绍了器件在柔性光电子领域的应用拓展, 并展望了飞秒激光过饱和掺杂硅基光电探测器的发展前景。

关键词 激光光学; 飞秒激光; 黑硅; 过饱和掺杂; 光电探测器

中图分类号 O474; O482

文献标志码 A

doi: 10.3788/LOP57.111430

Research Progress on Hyperdoped Silicon Photodetectors Fabricated by Femtosecond Laser

Jin Xiaorong, Wu Qiang*, Huang Song, Jia Zixi, Song Guanting,
Zhou Xu, Yao Jianghong, Xu Jingjun

Key Laboratory of Weak-Light Nonlinear Photonics, Ministry of Education, School of Physics and TEDA
Institute of Applied Physics, Nankai University, Tianjin 300071, China

Abstract The photodetectors based on hyperdoped silicon exhibit advantages including high gain at low voltage, and broadband spectral response ranging from visible to near-infrared wavelengths. In this review, the mechanism of femtosecond laser hyperdoping is introduced, followed by the research progress on hyperdoped silicon photodetectors, especially the discussions on how to enhance device response, suppress dark current, improve lattice quality, and increase carrier mobility. Moreover, photodetectors are introduced for flexible optoelectronic applications. At last, the development prospects of photodetectors based on femtosecond laser hyperdoped silicon are forecasted.

Key words laser optics; femtosecond laser; black silicon; hyperdoping; photodetector

OCIS codes 140.7090; 040.5160; 040.6040; 260.3060

1 引言

硅是当今微电子学和光子学中使用最广泛的半导体材料。与其他半导体材料相比, 硅具有储量丰富、加工成本低、工艺路线成熟完备、易提纯、易形成自然氧化物作为绝缘层界面, 以及与现有互补金属氧化物半导体(CMOS)工艺的高度兼容等优势, 成为半导体器件行业的首选材料, 以多种形式(包括单晶、多晶、非晶和多孔)被应用于集成电路、微机械加

工、传感器、光纤通信的器件中^[1-3]。但本征单晶硅在光电子领域的应用仍受一定的限制: 作为一种间接带隙半导体, 硅在室温下的禁带宽度为 1.12 eV, 发光效率低, 很难用于发光器件; 同时由于本征硅带隙的限制, 在许多重要的通信波长(如 1.3 μm 和 1.5 μm)无法实现光电探测。为克服这些缺点, 国内外研究者推动了大量的针对硅材料改性的研究, 以提升硅的性能, 拓展其在光电领域的应用。

硅材料改性的一种思路是对其表面进行修饰,

收稿日期: 2020-04-09; 修回日期: 2020-04-26; 录用日期: 2020-05-08

基金项目: 国家自然科学基金(11974192, 11874227)、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)

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

如采用反应离子束刻蚀、电化学刻蚀等方法部分地移除表面的固体材料^[4-5],获得具有表面微结构的改性硅材料。这种微结构硅大大增加了入射光在材料表面的光程,有效减少了光能量损失,从而改善光的吸收能力,并被大量应用于高效能的光电器件的研究^[6-8]。例如,2009年Yuan等^[7]使用改进的金属离子辅助化学刻蚀的方法,将硅浸入含有Au离子的氢氟酸和过氧化氢混合溶液中进行刻蚀,利用该材料制备的太阳能电池转换效率达到了16.8%。2015年Steglich等^[8]将反应离子刻蚀制备的改性硅结构引入了硅锗光电探测器(PD),制备出的光电探测器在1550 nm光波长处的光谱响应率较原本的硅锗光电探测器提高了3倍以上,达到0.34 A/W。另一种对硅材料进行有效改性的方法是掺杂,一般采用离子注入、皮秒激光辐照、飞秒激光辐照等技术手段,通过向硅中引入一些特定元素,在禁带中引入不同位置的中间能级,实现对硅光电特性的调控、改性,改性后的硅材料实现了光电性能的大幅提升。2012年Hu等^[9]使用皮秒激光辐照表面镀有Se的硅衬底,成功得到了掺Se的改性硅材料,用该材料制备的硅基光电二极管在5 V的反向偏压下,1000 nm波长处的光电响应达到了16 A/W。2013年Umezumi等^[10]使用离子注入的方式实现了对硅材料的硫元素掺杂,在对掺杂后的硅材料进行准分子纳秒激光退火后,他们发现硅材料的晶格得到了修复,由非晶结构转变为了单晶结构。2014年Mailoa等^[11]使用离子注入结合激光退火的方式成功制备了掺Au的硅基光电探测器,极大拓宽了硅基光电探测器的响应范围。

飞秒激光辐照是近些年对硅材料进行改性的热门技术,可同时实现材料表面微结构构造和表层过饱和掺杂。1998年,哈佛大学Mazur课题组利用飞秒激光在六氟化硫(SF₆)气氛中辐照单晶硅,获得了一种具备陷光效应的准周期锥状表面微结构,因肉眼观察呈近黑色,其被称作“黑硅”^[12-13]。其表面硫元素的掺杂量超过了硫在硅中的固溶度,实现了过饱和掺杂,有效地拓展了硅材料在近红外波段的响应范围,具有宽光谱高吸收的性质。与其他制备方法如反应离子束刻蚀、离子注入相比,飞秒激光加工的工艺稳定性与重复性仍有待提高,但飞秒激光改性法具有其独特优势:飞秒激光功率高,与硅材料作用时间极短,加工热效应小,实现了超精细加工,同时突破了物理极限实现了过饱和掺杂;掺杂位置多变,实现了晶格替代位的掺杂,与其他掺杂方式多

掺杂在间隙位相比,降低了对晶格的损伤,同时提高了掺杂的效率。

黑硅的宽谱高吸收特性在高性能光电器件领域有着重要的应用潜力,而硅基光电探测器作为一种在制导、红外遥感、光纤通信、工业自动控制等军工、民用领域都广泛应用的光电转换基础元器件,一直是半导体光电子领域的重要研究内容。因此自飞秒激光过饱和掺杂硅材料发现以来,研究者们便开始了将其应用于光电探测器的研究,特别是在硅基红外探测领域的研究,取得一系列突出的研究成果。2005年Carey等^[14]第一次报导了基于飞秒激光过饱和掺杂的硅基红外探测器。该探测器在1000 nm光波长处的光电响应达到了120 A/W,远高于商用硅基探测器;在近红外波段1550 nm处仍有35 mA/W的光响应,极大地提高了硅基光电探测器的响应能力和光谱响应范围。2006年Huang等^[15]通过在下面衬底处引入肖特基结,在黑硅上表面制备SiO₂钝化层,使得器件的暗电流有了明显的降低。2012年,该课题组成员成立的SiOnyx公司研发出了与CMOS工艺兼容的光电导增益的硅光电二极管^[16],其在室温5 V反向偏压下的典型响应度大于20 A/W @ 940 nm,并且暗电流仅为100 nA/cm²。近几年国内许多课题组对于飞秒激光过饱和掺杂硅基探测器的研究也取得了很多进展。2013年王熙元等^[17]采用飞秒激光辐照表面镀有Te膜的p型硅,并利用准分子激光对其进行退火,制备出基于n⁺-p结的黑硅探测器,其在8 V的反向偏压下的响应度为3.27 A/W @ 1080 nm。2018年吉林大学孙洪波教授课题组制备出飞秒激光掺杂氮的硅基光电二极管,其表现出非常好的热稳定性,在1.3 μm处的光响应为5.3 mA/W^[18]。

本文介绍了飞秒激光过饱和掺杂硅的作用原理、特点,以及飞秒激光过饱和掺杂硅基探测器在性能提升、器件优化、应用拓展等方向的研究进展。

2 飞秒激光过饱和掺杂硅的作用原理研究

早期的研究中,气体浸入式激光掺杂技术(GILD)是一种常见的掺杂方法^[19],通过将硅放置在掺杂剂气氛下并使用激光辐射达到掺杂的目的,激光辐射主要以纳秒激光为主。1998年Her等^[12]通过在SF₆气氛下使用飞秒激光辐照硅样品,在硅表面得到了准有序的锥状结构的黑硅层,并实现了硫元素的过饱和掺杂^[20-21],其不仅对可见光有着极

低的反射率,在红外波段也存在较高的吸收,研究人员推测这可能是由于硫作为杂质能级将带隙减小。在飞秒激光过饱和掺杂硅的过程中,其独特的非线性性质使得在极短的时间内就完成了能量沉积,发生了表面形貌重构、元素掺杂、掺杂原子形成杂质能带等众多物理过程。下面具体介绍针对这些物理过程的研究结果。

2.1 过饱和掺杂的形成机理

1984年 Bucksbaum 等^[22]使用皮秒激光加热硅,测量了硅的固液界面速度。当存在一个浅穿透深度和短时间的热源,高的热梯度和大的热流会导致硅的再凝固速度即固液界面速度加快,若这个固相生长速度超过晶态硅结晶的临界值(15 m/s),晶态硅就会被不稳定的固体非晶相所取代。1994年 Reitano 等^[23]尝试在熔融的硅中掺入第Ⅲ,Ⅳ,Ⅵ族元素,他们根据熔体生长阶梯流动机制指出:当界面

速度大于溶质扩散速度时,会发生溶质捕获现象。因此过饱和和掺杂的形成原因在于激光作用后的样品的超快熔化和再凝固过程,如硫元素的掺杂剂在熔化阶段进入液相材料,再凝固过程中硫元素来不及逃逸就被留在了样品内。为了得到掺杂浓度高且晶格性能好的黑硅,需要控制界面速度大于溶质的扩散速度,但要小于晶格重组的速度。这种掺杂的机制称作溶质截留效应,常被用于解释激光辐照晶体的熔融固化掺杂过程。

2015年 Sher 等^[24]提出了一个掺杂模型来描述飞秒激光辐照硅表面时的熔融再凝固的掺杂过程(图1)。如果液体中的掺杂浓度高于固体中的最大溶解度,再凝固动力学决定了固体内捕获的掺杂剂(溶质)的数量,其具体取决于掺杂剂的扩散速度和液相的再凝固速度。当凝固速度大于扩散速度时,形成过饱和掺杂,反之,多余的掺杂原子会被排斥到液相内。

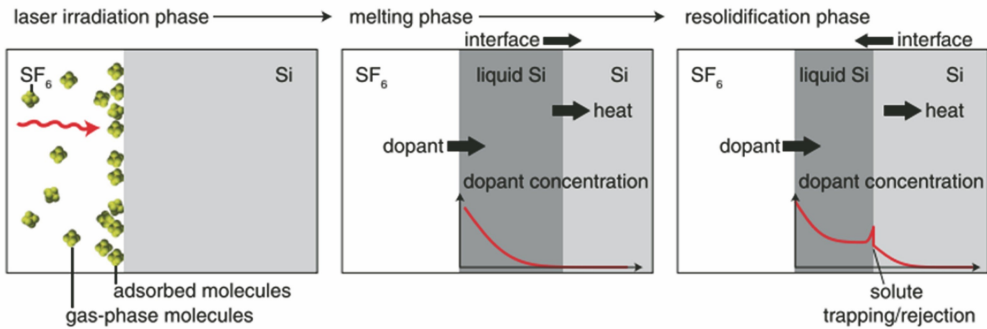


图1 脉冲激光熔化和再固化过程中掺杂剂扩散过程的示意图^[24]

Fig. 1 Schematic of dopant diffusion process during pulsed-laser melting and resolidification^[24]

Sher 指出在 1 Torr(1 Torr=133.322 Pa)以下的压力下,掺杂的剂量与压力和激光脉冲数无关;当压力超过 10 Torr 时,掺杂剂量随压力和激光脉冲数的增加而增加。其中表面吸附的分子是掺杂材料的主要来源,脉冲数可以控制掺杂剂的深度和形状,自然表面氧化层形成了一个扩散屏障,限制了掺杂剂的掺入。数值模拟表明,在表面没有扩散屏障的情况下,掺杂剂的掺入效率更高,浓度分布趋于平稳。基于上述这一物理过程,借助激光吸收、热动力学、溶质动力学等方程,Mangan 在其博士论文^[25]里构建了一个飞秒激光过饱和掺杂硫硅的理论数值模型。模型的核心机制在于溶质扩散和热扩散两个过程的耦合。材料再凝固是在纳秒尺度完成的,但飞秒加工是一个超快的非热熔化过程,在热熔之前就完成了能量沉积。所以 Lin 等^[26]考虑飞秒能量沉积参数,通过该数学模型和实验约束来寻找最佳加工工艺,他们认为在再凝固的表面,凝固速度大于溶

质的扩散速度,因此大量溶质被禁锢在了固相内,大约只有 10% 成功逃逸,导致过饱和掺杂浓度高于固溶度(10^{16} cm^{-3})几个数量级。

2.2 杂质能带的形成与导电过程

关于飞秒激光掺杂硅里杂质的能级结构与导电问题,早在 1961 年,Mott 等^[27]就发表过关于杂质能级导电的文章。针对硅内掺硫点缺陷,Mo 等^[28]基于密度泛函理论并使用第一性原理计算指出:在晶体硅样品中,S 原子将优先处于替代位置,因此它们将在带隙的深处引入占据态,这将使样品吸收光;在非晶硅中,S 原子处在间隙位置,或者在配位缺陷处替代原来的 Si 原子,有的配位缺陷使得样品具有吸光性。飞秒激光辐照的样品表面高度无序,热退火可以消除 Si 原子的某些固有缺陷并使其重新排列,但并不能完全结晶,辐照后的样品仍保持吸光性,但相较于样品退火前的光吸收率偏低。Shao 等^[29]通过第一原理研究了硫族(S, Se, Te)元素过

饱和掺杂硅的基本性质,他们将掺杂位型总结为三类:替换型、间隙型和准替代型。其中除了能量最低的几种,大部分都可以在硅中引入中间能级,实现亚带隙吸收,且不同元素的结构转变难度不同,所以需要不同温度的退火来进行调控。Sánchez等^[30]除了掺杂硫族元素还尝试了掺杂Ⅲ族元素,他们指出S具有双施主的特征即负二价硫族化合物,掺Se可实现超过1800 nm吸收,掺Te具有更强的亚带隙吸收,对于硫族掺杂诱导的中间带,掺杂Ⅲ族元素一般不会改变中间带IB的位置或宽度,但掺杂离子相对距离接近时IB有下降的趋势,亚带隙吸收降低,但价带CB到中间带IB的跃迁机会增加了。Sher等^[31]利用双带(导带CB和中间带IB)模型分析了载流子浓度和中间带能量,他们发现气压越强,黑硅的亚带隙吸收就越强,但在退火后吸收就与初始气压无关了,在最高浓度($1.3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$)掺杂下,在

导带下70 meV处形成了局域化的中间带,且分析认为该局域化的中间带并不会导致亚带隙吸收。

2.3 飞秒激光掺杂中的晶格重构

Gimpel等^[32]等通过电子背散射实验分析了飞秒激光过饱和掺杂黑硅时的结晶度,他们发现,脉冲尾端重叠处会因积累效应出现非晶现象,反而使用特定脉冲可以在脉冲中心处得到良好的单晶,通过退火,整个区域可以再结晶为单晶。所以Winkler等^[20]使用单脉冲打点制作了一块大面积黑硅。通过二次离子质谱法(SIMS)、透射电镜、霍尔效应测量探究了掺杂硅的微观电子性质。作者推测实际熔化层和掺杂层比表面非晶层更深。激光直接辐照后,激光掺杂区与衬底之间的电流-电压($I-V$)性质是线性的,此时硫掺杂剂不具有施主活性,退火后表面出现重结晶现象(图2), $I-V$ 曲线也出现了整流效应,这一结果也体现了退火的重要性。

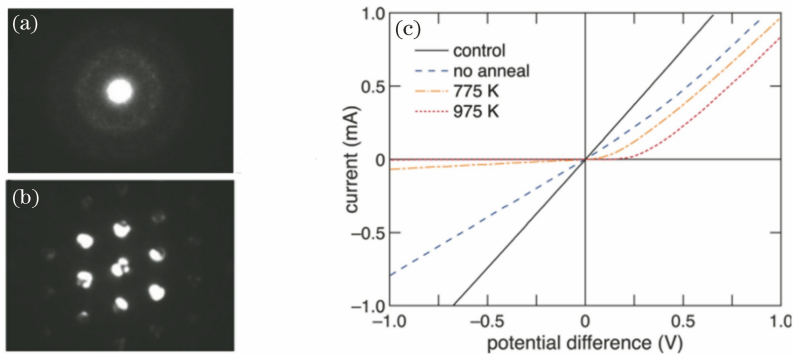


图2 黑硅表面的选区电子衍射图像和结电流电压特性^[20]。(a)退火前和(b)退火后(975 K, 30 min)黑硅表面的选区电子衍射图像;(c)激光掺杂区与p型衬底之间的结电流电压特性

Fig. 2 Selected area electron diffraction images of black silicon surface and current-voltage properties of junction^[20]. Selected area electron diffraction images of black silicon surface (a) before and (b) after annealing (975 K, 30 min); (c) current-voltage properties of junction between laser-doped region and p-type substrate

3 飞秒激光过饱和掺杂硅基光电探测器的性能及应用研究

针对飞秒激光过饱和掺杂硅材料表现出的独特的物理性质,以及其在光通信、光探测、微电子技术领域的潜在应用价值,国内外研究者已经广泛开展了以光电探测器件为代表的研究。目前对飞秒激光过饱和掺杂硅基光电探测器的研究主要聚焦于以下几个方向:1)器件性能的进一步优化提升,如红外响应的提升、暗电流的抑制、高响应与低暗电流的平衡、材料晶格质量对电子输运造成的影响等;2)器件的应用研究,如黑硅与其他新兴材料结合形成复合材料以实现新的功能,黑硅光电探测器在柔性器件上的应用研究等;3)面阵列器件、器件的物理工作

机制研究。关于器件的工作机制,目前仍存在较大争议,因此下面就前两个方面的研究进展进行介绍与讨论。

3.1 过饱和掺杂硅基光电探测器的性能研究

3.1.1 高性能单点黑硅探测器的研究

2005年哈佛大学Eric Mazur课题组首次报导了飞秒激光改性硅红外探测器,他们在 SF_6 气氛中采用飞秒激光辐照n型(111)硅衬底的方法制备了基于黑硅材料的光电探测器^[14]。该器件在可见波段的光谱响应度比普通商用硅探测器高出两个数量级,同时在1.33 μm 和1.55 μm 的近红外波段分别实现了50 mA/W和35 mA/W的响应。如此优异的器件性能极大地激发了人们对黑硅光电探测器的研究兴趣,但黑硅光电探测器在暗电流、响应波段、

频段、响应速度、器件工作原理等方面仍有很多需要改进、研究的地方,距离实现真正的产业化发展仍有很长的道路。在此基础上,针对进一步拓展黑硅光电探测器的光谱响应范围、抑制器件的暗电流和提升器件的综合性能,研究者们进行了大量的探索研究。

研究发现硫族元素过饱和掺杂的黑硅能实现从可见光到近红外的宽光谱高吸收,但由于过饱和掺杂硫族元素会在硅表面形成较高浓度的自由载流子,提高了表面电活性的同时不可避免地引入了大量的面缺陷和复合中心,从而影响器件的电学性能,同时,退火导致掺杂元素的溢出也会降低黑硅的红外吸收^[33]。针对这些问题,研究人员进行了不同方面的探索与改进,2014年复旦大学赵利教授和庄军教授团队发现氮掺杂的黑硅材料退火后吸收率的下降幅度没有掺硫黑硅的明显^[34],分析认为这是因为飞秒激光辐照后,氮元素与空位形成了热稳定的复合结构,受高温退火的影响较小,故而在修复硅晶格的同时还能保持较高的光吸收率。之后他们初步探索了在三氟化氮中制备的硅基材料在光电器件方面的应用^[35]。通过对原型器件的 $I-V$ 特性及光谱响

应的测试,发现在 800 K 退火时,材料具有比较好的整流效果,并且在光照条件下能够产生光生电流和光生电压,但填充因子和光电转换效率并不高。2016年,电子科技大学蒋亚东课题组通过在硅表面溅射 Si-Se 复合薄膜后用飞秒激光辐照,提高了 Se 元素的过饱和掺杂浓度,制备出过饱和掺 Se 的 $n^+ - n$ 结光电二极管,并在 1064 nm 处获得 2.41 A/W 响应度^[36]。2018年吉林大学孙洪波教授课题组在氩气氛中采用纳秒激光直写的方式,制备出无掺杂的黑硅探测器^[37],并在 1310 nm 实现了 256 mA/W 的光响应[图 3(a)],分析认为,激光直写在黑硅表面形成的陷光结构以及在硅的禁带中形成的缺陷能级,是其在亚波长波段具有响应的关键;2018年浙江大学杨德仁课题组通过在硅表面镀银膜并采用飞秒激光加工的方式,制备过饱和掺银黑硅探测器^[38],其具有高增益、低噪声、快响应等特点,其外量子效率(EQE)最高可达 1333.0%,并且响应阈值可拓展到 0.82 eV [图 3(b)];通过深能级谱测试,他们认为过饱和掺入的银元素可以在低于导带 0.28 eV 处的禁带中形成电子俘获态,缺陷辅助的光电导增益是其具有高外量子效率以及亚波长响应的主要因素。

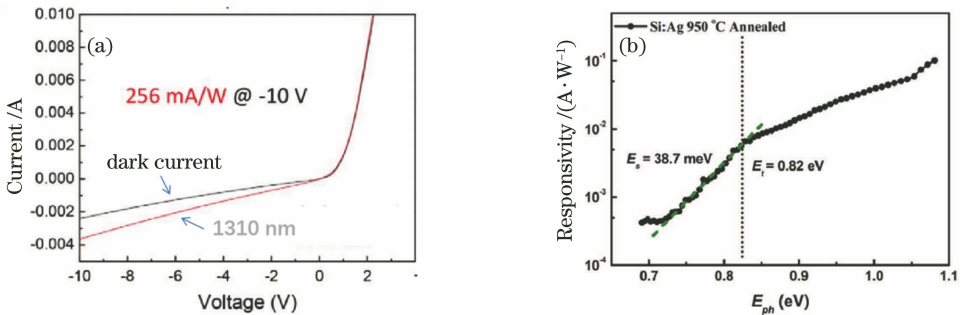


图 3 黑硅光电探测器的光电性质。(a)无掺杂黑硅光电探测器的明暗电流随电压变化的特性^[37]; (b)过饱和掺银硅基光电探测器的亚带隙光谱响应度与光子能量的关系,且观察到一个阈值能量为 0.82 eV 的扭结^[38]

Fig. 3 Photoelectric properties of black silicon photodetectors. (a) Photocurrent and dark current versus voltage for non-doped black silicon photodetector^[37]; (b) sub-band gap spectral responsivity as a function of photon energy for Ag-hyperdoped silicon-based photodetector. A kink with the threshold energy of 0.82 eV is obtained^[38]

此外,飞秒激光加工后的材料在加工区域产生大量应力和晶格缺陷,导致较大的暗电流,同时杂质能级和缺陷能级也有一定的概率形成复合中心,抑制器件的光电性能。为了有效抑制飞秒激光加工后的应力缺陷,降低暗电流,通常会对加工后的黑硅材料进行退火处理,以修复晶格缺陷,激活掺杂的载流子。然而,退火过程又不可避免地引起过饱和掺杂离子的热扩散,降低过饱和掺杂浓度,使得黑硅的吸收和响应特性都大幅度降低。从激光与物质相互作

用的时间尺度出发,通过调控退火方式和参数可以使晶格缺陷的弛豫速度大于杂质析出的速度。因此,合适的退火方法与参数对提高器件的光谱响应度、降低暗电流都有十分重要的影响。

本课题组通过分析黑硅中硫元素的掺杂浓度、缺陷能级及激活率,以及探测器的载流子输运等性能,在黑硅光电探测器的制备流程中引入快退火与 a-Si:H 钝化层相结合等手段,实现了宽光谱、低电压高响应、低暗电流探测器的制备^[39]。实验中选用

高阻区熔硅基底,飞秒激光过饱和掺杂硅表面和硅基底之间形成了显著的载流子浓度差,并在过饱和掺杂层表面与硅基底之间形成 $n^+ - i$ 异质结构。随后,通过快速热退火的方式,在激活载流子的同时,最大程度地抑制载流子的扩散。激活的载流子可以在带隙形成施主能级,提升黑硅的响应特性和光谱响应范围。

飞秒激光过饱和掺杂硅材料表面残存大量的晶格缺陷和悬挂键,这使得黑硅光电探测器表面引入大量的复合中心,影响器件的光电性能。因此在低温及富氢的环境中,通过等离子体增强化学气相沉积(PECVD)的方式可在黑硅表面沉积一层 $a\text{-Si:H}$ 钝化层。在钝化层制备过程中,钝化层中富含的氢元素可以与黑硅表面形成大量的 Si-H 键,而非晶硅钝化层则可以与黑硅表面键合形成无序网络结构,因此, $a\text{-Si:H}$ 的钝化可以充分降低黑硅表面的悬挂键密度,抑制表面态,从而优化器件的光电性能。

制备的黑硅光电探测器在 400~1600 nm 的范

围内具有极好的响应特性,如图 4(a)所示。在 1.5, 5, 20 V 偏压下,黑硅光电探测器的峰值响应度分别可达到 215.69, 497.51, 1097.60 A/W, 超出商用硅和锗的探测器约三个数量级,也是之前文献报道的峰值响应度的 10 倍左右。由于过饱和掺杂的杂质可以在硅带隙形成中间能级,辅助载流子的跃迁,因此可以实现红外吸收以及亚带隙的光电响应,在 1310 nm 和 1550 nm,黑硅光电探测器在 20 V 偏压下的响应分别能达到 0.58 A/W 和 0.80 A/W,在同等工作偏压下实现了可以与商用锗探测器相比拟的红外响应。这一结果突破了硅基探测器的能带极限,在通信波段实现了高响应,因此黑硅光电探测器在红外成像、光通信、硅光子学等领域都有着广阔的应用前景。图 4(b)所示为器件光电流和暗电流随电压的变化情况。在暗环境下,样品在反向偏压下呈现出显著的整流特性,在 -5 V 偏置下,暗电流为 7.8 μA ,比探测率 $D^* = 1.22 \times 10^{14}$ Jones (1 Jones = $1 \text{ cm} \cdot \text{Hz}^{1/2} \cdot \text{W}^{-1}$),比之前的报道结果有了大幅度的提升。

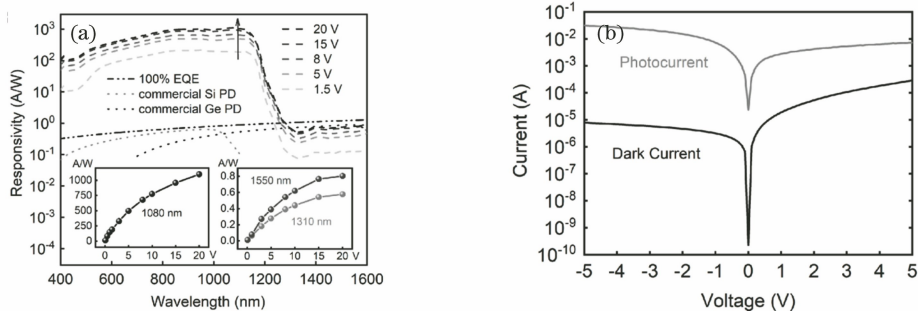


图 4 飞秒激光过饱和掺杂的硅基光电探测器器件性能^[39]。(a)不同偏压下黑硅光电探测器的响应度以及与商用硅、锗探测器的对比;插图分别为黑硅光电探测器的峰值响应(左)和红外响应(右)随偏压的变化趋势;(b)黑硅光电探测器的光电流和暗电流随偏压的变化趋势

Fig. 4 Device performance of sulfur-hyperdoped silicon-based photodetector prepared by femtosecond laser^[39]. (a) Responsivities for a black silicon photodetector under different bias voltages and comparison with commercial silicon and germanium photodetectors. The insets show the peak responsivity (left) and infrared responsivity (right) versus bias voltage; (b) photocurrent and dark current versus bias voltage for the black silicon photodetector

3.1.2 单晶过饱和掺杂硅探测器的研究

在半导体光电探测器领域中,晶体质量对于器件的性能有着决定性的影响。然而,目前常用的过饱和掺杂手段——离子注入和飞秒激光改性,都无法避免对材料晶格的破坏以及高密度缺陷的产生。离子注入的掺杂浓度虽然能超过固溶度,但杂质原子并不会进入晶格,而是在晶格的间隙产生缺陷,甚至非晶化。飞秒激光则是利用超快超强的激光脉冲辐照样品表面进行过饱和掺杂,涉及到复杂的超快

热力学与超快动力学过程,在掺杂过程中会发生剧烈的库仑爆炸与相爆炸,因而也会产生大量的晶格损伤^[40-41]。这些损伤会严重降低晶体的结晶度,并引起高密度的复合中心,导致器件内部产生漏电流,从而大大降低响应度并增加器件的暗电流,导致器件性能降低^[42-43]。为使光电探测器进一步发展,需要寻找一个可以同时获得单晶的晶格结构和过饱和掺杂的合适方法,这对于后续应用的发展、器件的性能以及可靠性都至关重要。

迄今为止,很多研究都致力于改善过饱和和掺杂硅的晶格质量,高温退火是最常用的方法,高温加剧晶格运动可以减少缺陷并修复这些材料的晶格结构^[14,42]。然而,长时间的退火也无法完全消除如此高密度的晶格缺陷^[29],而且还会造成显著的亚带隙吸收下降^[41,44-46],这会极大地限制过饱和和掺杂硅在光电探测领域的实际应用。2006年,哈佛大学 Kim 等^[47]通过离子注入,以适当的能流密度进行纳秒脉冲激光辐照,首次获得了单晶硫过饱和和掺杂层,并通过透射电子显微镜和离子通道证实了较高的晶体质量,其硫含量高达 0.6% (原子数分数),并且在 1200~

2500 nm 的红外波段也有较高的吸收率,最高可达到 50% 左右,其吸收系数被认为至少比自由载流子所引起的吸收最大值还要高一个数量级。

2015年,哈佛大学 Mazur 课题组通过在飞秒激光过饱和和掺杂之后进行纳秒激光退火^[48],获得了高结晶度的过饱和和掺杂硅,并且去除了晶格中压力诱导的缺陷。该黑硅同时显示出高结晶度、高的全光谱吸收率(图 5)以及有整流效应的同质结。此外,这种纳秒激光退火工艺还可以重新激活由于热退火而降低的亚带隙光学吸收率,因此这种工艺有更大的发展潜力。

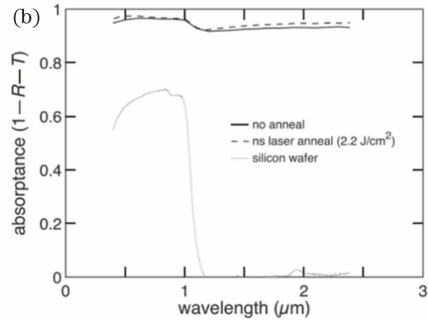
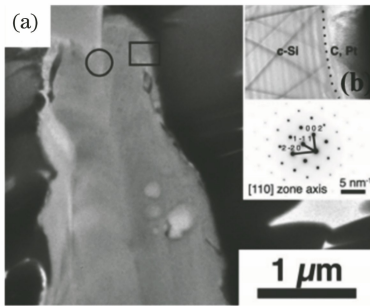


图 5 纳秒激光退火对晶格结构的影响^[48]。(a)高结晶度的过饱和和掺杂硅的晶格结构;(b)宽波段吸收光谱
Fig. 5 Effect of nanosecond laser annealing on lattice structure^[48]. (a) Lattice structure of hyperdoped silicon with high crystallinity; (b) corresponding broad-spectral light absorbance

2013年复旦大学赵利教授和庄军教授的课题组在 NF_3 气氛中使用飞秒激光脉冲进行辐照,制备出了过饱和和掺杂氮的硅材料,其在掺杂层中具有较高的结晶度^[49]。他们将结晶度的提高归因于过饱和和氮掺杂的特殊机制,表示其可以有效地固定位错并抑制大空位的形成^[50-51]。2016年该课题组在 NF_3

和 SF_6 的混合气体中,通过飞秒激光脉冲辐照的方法成功地将硫元素和氮元素共同过饱和掺杂进入硅表面,样品在未经任何后续处理工艺的情况下在过饱和和掺杂层中具有很强的亚带隙吸收能力和较为良好的结晶度^[52-53],如图 6(a)所示。且他们在 2020 年基于这种共掺杂 (NF_3 与 SF_6 的压强比为

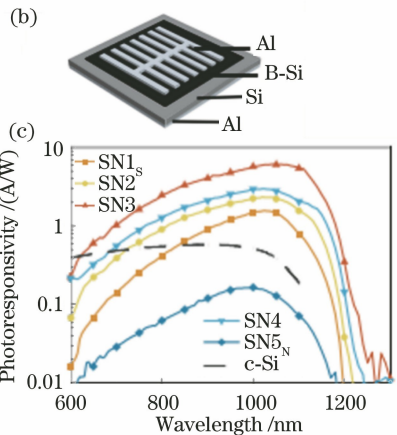
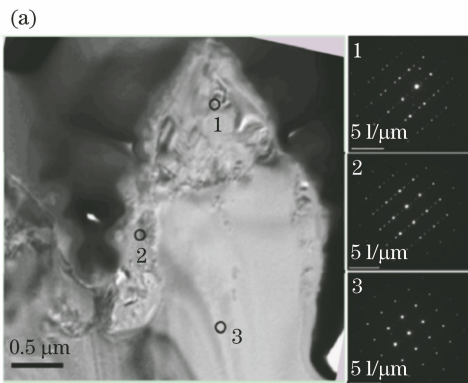
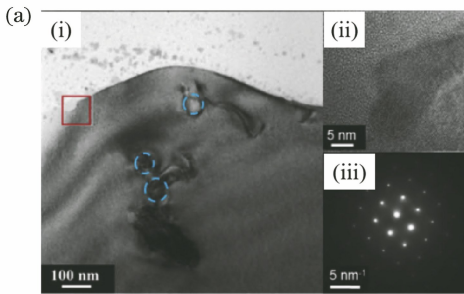


图 6 硫氮共掺的黑硅材料。(a)硫氮共掺的过饱和和掺杂硅的晶格结构^[52];基于共掺黑硅制备的光电探测器的(b)示意图和(c)光响应度曲线^[54]

Fig. 6 Sulfur-nitrogen co-doped black silicon material. (a) Lattice structure of hyperdoped silicon co-doped with sulfur and nitrogen^[52]; (b) diagram and (c) photoresponsivity curve of photodetector based on co-doped black silicon^[54]

35/35 kPa)材料,制备出光电性能较好的光电探测器^[54][图 6(b)],其在 -5 V 、 1050 nm 处的最大响应度为 6 A/W ,比由S掺杂硅制成的光电探测器高出一个数量级[图 6(c)]。

同样在2020年,Jia等^[55]在飞秒激光过饱和和掺杂的过程中,通过控制硅基底的温度,来调控飞秒激光与材料相互作用的过程中纳秒时间尺度的快速降温 and 再结晶速率^[56],从而制备得到单晶性很高的过饱和和掺杂层。实验中为在 N_2 气氛中利用飞秒激光辐照表面镀有Te膜的硅晶片,硅晶片被固定在一个加热头上,通过调控温度以获得不同的基底温度($300, 500, 700\text{ K}$)下的飞秒激光掺杂硅材料。结果表明,通过加热样品,减小了熔融表面和基底材料之间的温度差,从而降低了激光辐照后材料的冷却速度和再结晶速度,持续时间更长的熔融相实现了更高质量的单晶结构。



其中,在 700 K 的基底温度下,通过飞秒激光过饱和和掺杂的黑硅具有更均匀的表面微结构、高质量且规则有序的单晶结构[图 7(a)]和更浅的 n^+-n 异质结,并在后处理步骤中经由快速热退火进一步优化,得到宽光谱、低电压高响应、低暗电流、红外信号稳定的过饱和掺Te的硅基光电二极管,其响应度为 41.7 A/W (600 nm), 120.6 A/W (1120 nm), 43.9 mA/W (1300 nm)和 56.8 mA/W (1550 nm),远超以前报道过的掺Te硅光电探测器^[57-58]的数据,在 $600\sim 1100\text{ nm}$ 的范围内比传统商用硅光电二极管高两个数量级,并且在红外波段下有更大量级的提升,如图 7(b)所示。这种方法可以扩展到更多的掺杂元素以及不同基底的半导体材料,为调控瞬态光与材料相互作用过程提供了有力手段,并且为硅基红外探测器的开发提供新思路。

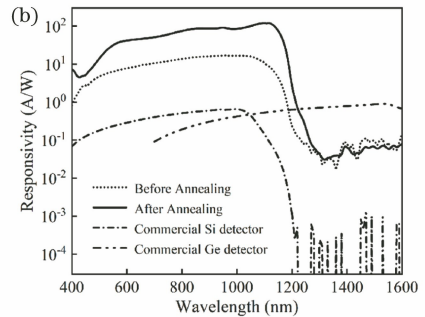


图 7 高温条件下制备的掺Te黑硅材料及其光电探测器^[55]。(a)在 700 K 下飞秒激光过饱和掺杂的单晶黑硅的晶格结构;(b)单晶黑硅探测器与商用探测器的响应度对比

Fig. 7 Te-doped black silicon material and photodetector prepared at high temperature. (a) Lattice structure of single crystal black silicon hyperdoped with femtosecond laser at 700 K ^[55]; (b) comparison of responsivity of commercial detectors with single crystal black silicon detector

3.2 过饱和和掺杂硅基光电探测器的应用研究

随着便携式和可穿戴电子设备的快速发展,使电子器件实现柔性、可弯曲、智能化、轻量化已成为当前科学研究和产业应用的主要发展趋势^[59-61]。其中,硅基柔性光电探测器的研发是一个重要的研究方向,这主要是因为当前柔性光电探测器的主要材料大多数是有机电子材料,其具有良好的弯曲柔韧性,但受这些材料中固有的缺陷和高度无序的晶体结构的限制,其电荷传输能力远低于硅等无机半导体材料,器件的部分关键性能依然不能与传统的硅微电子器件相比。

获得柔韧性良好的柔性硅基底是硅基柔性光电子器件研究的重要基础。2013年斯坦福大学的崔毅课题组利用化学腐蚀的方法获得了厚度小于 $10\text{ }\mu\text{m}$ 的晶圆级(wafer-scale)薄硅片,它可像纸张一

样任意卷曲,可进行特定形状和尺寸的裁剪[图 8(a)],具有很强的可操作性^[62]。它的出现有效地促进了柔性硅基器件的发展。但是,硅片厚度的减小使得超薄硅在紫外到红外波段的光吸收率普遍降低,造成了较大的光损失,限制了柔性硅基器件的感光灵敏性以及光电转化效率。因此为了提高柔性单晶硅材料的光利用率,进一步提高光电转换效率,研究者现阶段主要通过对表面光敏层进行设计,如制备纳米线、纳米孔等微纳结构^[63-64],或采用多层结构的硅基异质结^[65-66]来提高光吸收率,并实现了在光电探测器上的应用,但这些器件往往受到较低的灵敏度或响应速度的限制,综合性能仍待提高。

前面讨论的飞秒激光改性硅材料(黑硅)由于其表面陷光结构和过饱和掺杂层的引入,具有优异的宽光谱高吸收特性,被视为一种有潜力的光敏层

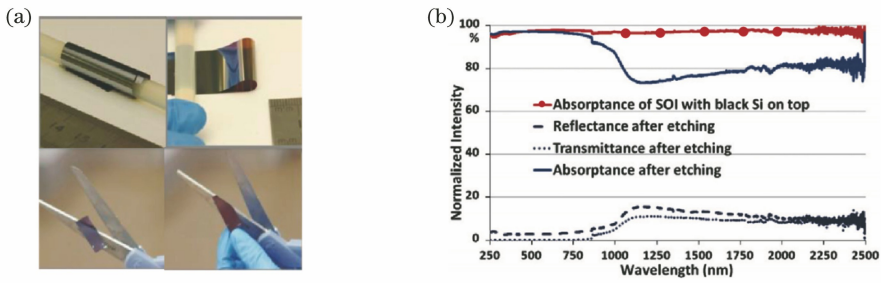


图 8 柔性单晶硅与柔性黑硅。(a)超薄柔性单晶硅易弯曲、可裁剪的弯曲性能展示^[62]；
(b)飞秒激光辐照 SOI 硅片制备的柔性黑硅在化学腐蚀前后光吸收率^[67]

Fig. 8 Flexible single crystal silicon and flexible black silicon. (a) Bending performance of flexible and tailorable ultra-thin single crystal silicon^[62]; (b) light absorption of flexible black silicon fabricated by femtosecond laser irradiating SOI wafer before and after chemical etching^[67]

候选材料。如何把过饱和掺杂硅的优异光学性能和超薄单晶硅的柔韧性有效结合以获得可弯曲的黑硅材料(“柔性黑硅”)的研究也受到重点关注。重庆大学 Mei 等^[67]的研究证明,在 SF₆ 气氛中,利用自扫描飞秒激光系统辐照 SOI 硅片[图 8(b)],并用氢氟酸刻蚀中间层可以制备柔性黑硅,可获得高的吸收率。然而,氢氟酸刻蚀会在一定程度上破坏微尖峰的形态结构,降低了黑硅的吸收率并且不可避免地影响光电器件的性能。另一种研究思路是先通过化学腐蚀获得柔韧性良好的柔性单晶硅,然后再利用飞秒激光在 SF₆ 气氛中辐照硅表面,获得表面过饱和掺杂的柔性黑硅材料,这样可以有效避免化学腐蚀对表面微结构和掺杂层的破坏。

基于这一设想,Jin 等^[68]首先对厚度为 400 μm 的 n 型单晶硅在 80~100 °C 的高浓度 KOH 溶液中进行腐蚀,获得了厚度为 15~25 μm 的超薄单晶

硅,具有良好的弯曲柔韧性。之后利用飞秒激光加工超薄单晶硅,在其表面形成了电子浓度远高于基底的 n⁺ 掺杂层,大的浓度梯度可诱导与硅衬底间的 n⁺-n 异质结。该样品在 650 °C 下快速热退火后,利用热蒸镀在上下表面沉积铝电极,得到一种柔性的过饱和和硫掺杂的硅光电探测器[图 9(a)]。所制备的器件在 400~1200 nm 范围内表现出宽谱高光响应的特征,在 2 V 的反向偏压下其峰值响应度为 63.79 A/W@870 nm,对应的外量子效率高达 90.92%,以及快速的光响应(上升、下降时间分别为 68 μs 和 172 μs)。当被弯曲到不同的曲率半径和反复弯曲超过 500 个周期时,探测器的响应度几乎保持不变,具有优异的弯曲可靠性[图 9(b)],使其适合作为一种十分有潜力的柔性光电探测器,为高性能柔性光电器件的研制提供了新的平台,并在光通信、工业自动控制、医疗传感监测和智能机器人等方向具有广阔的应用前景。

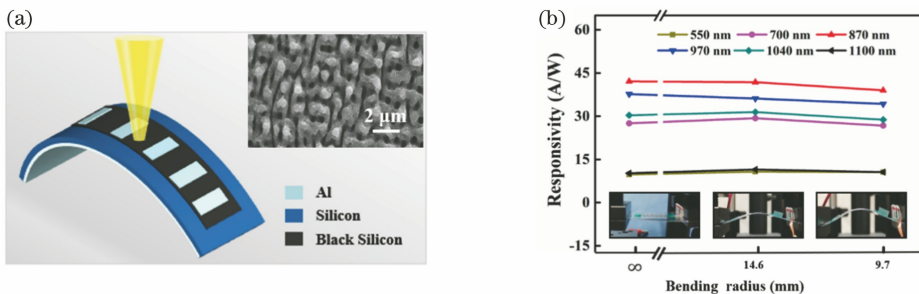


图 9 高性能的过饱和掺杂硫柔性硅基光电探测器^[68]。(a)柔性黑硅光电探测器示意图及材料的表面形态；
(b)不同弯曲半径下柔性黑硅探测器在多个波长的光响应

Fig. 9 High-performance sulfur-hyperdoped flexible silicon-based photodetector^[68]. (a) Diagram of flexible black silicon photodetector and surface morphology of the material; (b) photoresponsivity of flexible black silicon photodetector at various wavelengths for different bending radii

同时在光电子器件混合集成技术中,半导体激光器(LD)和光电探测器与电子芯片之间的互连一

直是人们研究的重点,这种连接方式有引线键合、导电胶粘接和倒装芯片技术^[69-70]等,其中倒装芯片已

被证明是最有前途的封装技术。芯片倒装互连技术所具备的优越电性能、高密度小尺寸封装、机械可靠性高、对准精度高等优点很好地满足当前光电器件集成化、高输出、小型化的要求。为更好地适应倒装互连技术的发展,设计背照式的器件结构将是今后的热点。而高质量柔性黑硅材料的获得将为背照式柔性硅基器件的实现打下基础,因此,如何设计高性能的背照式柔性黑硅光电探测器并与芯片倒装互连技术进行良好匹配,也是飞秒激光过饱和掺杂硅光电探测器向芯片集成拓展研究的一个重要内容。

4 结束语

飞秒激光过饱和掺杂技术的优势是:1)热效应影响小,加工精度高;2)超快超强的瞬态能量作用于材料,具有更快的掺杂速度和更高的掺杂浓度,掺杂效率高;3)加工过程对材料表面污染小,清洁高效。利用该技术制备的黑硅材料突破了硅本身禁带宽度的限制,具有超广谱高吸收的优异性质,使其在光电子领域尤其是光电探测器方面具有十分广阔的应用价值。

红外探测器无论是在军用或民用领域都有十分重要的地位,如夜视探测、雷达跟踪、红外遥感、激光制导、光通信、医学诊疗、环境监测等。飞秒激光过饱和掺杂硅基光电探测器表现出低电压高增益、超广谱光响应等优势,其峰值响应度比商用硅探测器高出2~3个数量级。特别是此类探测器在室温下仍有较高的近红外波段的响应,将有可能从根本上改变当前的红外探测技术。国内外研究者在该领域相继开展了大量的研究工作,以期进一步提升器件综合性能,美国SiOnyx公司已经率先将飞秒激光过饱和掺杂硅基光电器件实现了产业转化,国内在该领域的研究起步较晚,但目前也在多个研究方向上取得了突破。南开大学课题组近10年通过系统地研究诸如激光参数的调控、掺杂过程及材料光电性质的分析、器件工艺流程的改善等,制备出在低偏压下仍能获得稳定的宽谱高响应度的硅基光电探测器,利用快退火、 α -Si:H钝化,以及高温下激光辐照加工等方法,使得器件在保证高响应的同时,有效抑制了暗电流,改善了晶格质量,使器件的总体性能有了进一步提升,向实用化迈出了坚实的一步。

此外,通过与柔性单晶硅制备技术的结合,现已将飞秒激光过饱和掺杂硅基光电探测器的应用范围成功推广至柔性光电子设备领域,使其满足未来光电子器件对轻便化、可弯曲、小型化等的要求。与目

前广泛使用的有机柔性光电器件相比,柔性黑硅光电探测器的柔韧性仍具有局限性,但由于无机半导体材料具有更高的电子输运能力,柔性黑硅光电器件仍有其独特的优势及应用领域。此外,将柔性材料与芯片倒装互连技术结合制备背照式器件,也是未来芯片集成领域的一个重要的发展方向。

参 考 文 献

- [1] Savin H, Repo P, von Gastrow G, et al. Black silicon solar cells with interdigitated back-contacts achieve 22.1% efficiency [J]. *Nature Nanotechnology*, 2015, 10(7): 624-628.
- [2] Zhuang D W, Han X C, Li Y X, et al. Silicon-based optoelectronic integrated optical phased array [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2018, 55(5): 050001.
庄东炜, 韩晓川, 李雨轩, 等. 硅基光电子集成光控相控阵的研究进展[J]. *激光与光电子学进展*, 2018, 55(5): 050001.
- [3] Sadrozinski H F W. Applications of silicon detectors [J]. *IEEE Transactions on Nuclear Science*, 2001, 48(4): 933-940.
- [4] Roumanie M, Delattre C, Mittler F, et al. Enhancing surface activity in silicon microreactors: use of black silicon and alumina as catalyst supports for chemical and biological applications [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2008, 135: S317-S326.
- [5] Striemer C C, Fauchet P M. Dynamic etching of silicon for broadband antireflection applications [J]. *Applied Physics Letters*, 2002, 81(16): 2980-2982.
- [6] Yoo J. Reactive ion etching (RIE) technique for application in crystalline silicon solar cells [J]. *Solar Energy*, 2010, 84(4): 730-734.
- [7] Yuan H, Yost V E, Page M, et al. Efficient black silicon solar cell with a density-graded nanoporous surface: optical properties, performance limitations, and design rules [J]. *Applied Physics Letters*, 2009, 95(12): 123501.
- [8] Steglich M, Oehme M, Käsebier T, et al. Ge-on-Si photodiode with black silicon boosted responsivity [J]. *Applied Physics Letters*, 2015, 107(5): 051103.
- [9] Hu S X, Han P D, Wang S, et al. Improved photoresponse characteristics in Se-doped Si photodiodes fabricated using picosecond pulsed laser mixing [J]. *Semiconductor Science and Technology*, 2012, 27(10): 102002.

- [10] Umezu I, Warrender J M, Charnvanichborikarn S, et al. Emergence of very broad infrared absorption band by hyperdoping of silicon with chalcogens [J]. *Journal of Applied Physics*, 2013, 113(21): 213501.
- [11] Mailoa J P, Akey A J, Simmons C B, et al. Room-temperature sub-band gap optoelectronic response of hyperdoped silicon [J]. *Nature Communications*, 2014, 5: 3011.
- [12] 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.
- [13] 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.
- [14] Carey J E, Crouch C H, Shen M Y, et al. Visible and near-infrared responsivity of femtosecond-laser microstructured silicon photodiodes [J]. *Optics Letters*, 2005, 30(14): 1773-1775.
- [15] Huang Z H, Carey J E, Liu M G, et al. Microstructured silicon photodetector [J]. *Applied Physics Letters*, 2006, 89(3): 033506.
- [16] Li X, Carey J E, Sickler J, et al. Silicon photodiodes with high photoconductive gain at room temperature [J]. *Optics Express*, 2012, 20(5): 5518-5523.
- [17] Wang X Y, Huang Y G, Liu D W, et al. Fabrication of tellurium doped silicon detector by femtosecond laser and excimer laser [J]. *Chinese Journal of 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制作碲掺杂硅探测器 [J]. *中国激光*, 2013, 40(3): 0302001.
- [18] Li C H, Wang X P, Zhao J H, et al. Black silicon IR photodiode supersaturated with nitrogen by femtosecond laser irradiation [J]. *IEEE Sensors Journal*, 2018, 18(9): 3595-3601.
- [19] Carey P G, Sigmon T W. *In-situ* doping of silicon using the gas immersion laser doping (GILD) process [J]. *Applied Surface Science*, 1989, 43(1/2/3/4): 325-332.
- [20] Winkler M T, Sher M J, Lin Y T, et al. Studying femtosecond-laser hyperdoping by controlling surface morphology [J]. *Journal of Applied Physics*, 2012, 111(9): 093511.
- [21] 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.
- [22] Bucksbaum P H, Bokor J. Rapid melting and regrowth velocities in silicon heated by ultraviolet picosecond laser pulses [J]. *Physical Review Letters*, 1984, 53(2): 182-185.
- [23] Reitano R, Smith P M, Aziz M J. Solute trapping of group III, IV, and V elements in silicon by an aperiodic stepwise growth mechanism [J]. *Journal of Applied Physics*, 1994, 76(3): 1518-1529.
- [24] Sher M, Mangan N M, Smith M J, et al. Femtosecond-laser hyperdoping silicon in an SF₆ atmosphere: dopant incorporation mechanism [J]. *Journal of Applied Physics*, 2015, 117(12): 125301.
- [25] Mangan N M. Organization and diffusion in biological and material fabrication problems [D]. Cambridge: Harvard University, 2013.
- [26] Lin Y T, Mangan N M, Marbach S, et al. Creating femtosecond-laser-hyperdoped silicon with a homogeneous doping profile [J]. *Applied Physics Letters*, 2015, 106(6): 062105.
- [27] Mott N F, Twose W D. The theory of impurity conduction [J]. *Advances in Physics*, 1961, 10(38): 107-163.
- [28] Mo Y N, Bazant M Z, Kaxiras E. Sulfur point defects in crystalline and amorphous silicon [J]. *Physical Review B*, 2004, 70(20): 205210.
- [29] Shao H Z, Li Y, Zhang J H, et al. Physical mechanisms for the unique optical properties of chalcogen-hyperdoped silicon [J]. *EPL (Europhysics Letters)*, 2012, 99(4): 46005.
- [30] 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]. *Physical Review B*, 2010, 82(16): 165201.
- [31] Sher M, Mazur E. Intermediate band conduction in femtosecond-laser hyperdoped silicon [J]. *Applied Physics Letters*, 2014, 105(3): 032103.
- [32] Gimpel T, Hoger I, Falk F, et al. Electron backscatter diffraction on femtosecond laser sulfur hyperdoped silicon [J]. *Applied Physics Letters*, 2012, 101(11): 111911.
- [33] 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.
- [34] Dong X, Li N, Zhu Z, et al. A nitrogen-hyperdoped silicon material formed by femtosecond laser irradiation [J]. *Applied Physics Letters*, 2014, 104

- (9): 091907.
- [35] Dong X. Properties and applications of the femtosecond laser formed nitrogen-hyperdoped silicon material[D]. Shanghai: Fudan University, 2014: 45-65.
董晓. 飞秒激光氮重掺硅材料的性质及其应用[D]. 上海: 复旦大学, 2014: 45-65.
- [36] Du L Y, Wu Z M, Li R, et al. Near-infrared photoresponse of femtosecond-laser processed Se-doped silicon n^+-n photodiodes[J]. Optics Letters, 2016, 41(21): 5031-5034.
- [37] Li C H, Zhao J H, Chen Q D, et al. Sub-bandgap photo-response of non-doped black-silicon fabricated by nanosecond laser irradiation [J]. Optics Letters, 2018, 43(8): 1710-1713.
- [38] Qiu X D, Yu X G, Yuan S, et al. Trap assisted bulk silicon photodetector with high photoconductive gain, low noise, and fast response by Ag hyperdoping[J]. Advanced Optical Materials, 2018, 6(3): 1700638.
- [39] Huang S, Wu Q, Jia Z X, et al. Black silicon photodetector with excellent comprehensive properties by rapid thermal annealing and hydrogenated surface passivation [J]. Advanced Optical Materials, 2020, 8(7): 1901808.
- [40] Crouch C H, Carey J E, Warrender J M, et al. Comparison of structure and properties of femtosecond and nanosecond laser-structured silicon [J]. Applied Physics Letters, 2004, 84(11): 1850-1852.
- [41] Smith M J, Lin Y T, Sher M, et al. Pressure-induced phase transformations during femtosecond-laser doping of silicon [J]. Journal of Applied Physics, 2011, 110(5): 053524.
- [42] Casalino M, Coppola G, Iodice M, et al. Near-infrared sub-bandgap all-silicon photodetectors: state of the art and perspectives [J]. Sensors, 2010, 10(12): 10571-10600.
- [43] Queisser H J, Haller E. Defects in semiconductors: some fatal, some vital [J]. Science, 1998, 281(5379): 945-950.
- [44] Wang X, Zheng H, Tan C, et al. Femtosecond laser induced surface nanostructuring and simultaneous crystallization of amorphous thin silicon film [J]. Optics Express, 2010, 18(18): 19379-19385.
- [45] Smith M J, Sher M, Franta B, et al. The origins of pressure-induced phase transformations during the surface texturing of silicon using femtosecond laser irradiation[J]. Journal of Applied Physics, 2012, 112(8): 083518.
- [46] Newman B, Sher M, Mazur E, et al. Reactivation of sub-bandgap absorption in chalcogen-hyperdoped silicon[J]. Applied Physics Letters, 2011, 98(25): 251905.
- [47] Kim T, Warrender J M, Aziz M J. Strong sub-bandgap infrared absorption in silicon supersaturated with sulfur[J]. Applied Physics Letters, 2006, 88(24): 241902.
- [48] Franta B, Pastor D, Gandhi H H, et al. Simultaneous high crystallinity and sub-bandgap optical absorptance in hyperdoped black silicon using nanosecond laser annealing [J]. Journal of Applied Physics, 2015, 118(22): 225303.
- [49] Dong X, Li N, Liang C, et al. Strong mid-infrared absorption and high crystallinity of microstructured silicon formed by femtosecond laser irradiation in NF_3 atmosphere[J]. Applied Physics Express, 2013, 6(8): 081301.
- [50] Alpass C R, Murphy J D, Falster R J, et al. Nitrogen diffusion and interaction with dislocations in single-crystal silicon[J]. Journal of Applied Physics, 2009, 105(1): 013519.
- [51] Zhang H X, Stavola M, Seacrist M. Nitrogen-containing point defects in multi-crystalline Si solar-cell materials[J]. Journal of Applied Physics, 2013, 114(9): 093707.
- [52] Sun H B, Liang C, Feng G J, et al. Improving crystallinity of femtosecond-laser hyperdoped silicon via co-doping with nitrogen [J]. Optical Materials Express, 2016, 6(4): 1321-1328.
- [53] Sun H B, Xiao J M, Zhu S W, et al. Crystallinity and sub-band gap absorption of femtosecond-laser hyperdoped silicon formed in different N-containing gas mixtures[J]. Materials, 2017, 10(4): 351.
- [54] Ma S X, Liu X L, Sun H B, et al. Enhanced responsivity of co-hyperdoped silicon photodetectors fabricated by femtosecond laser irradiation in a mixed SF_6/NF_3 atmosphere [J]. Journal of The Optical Society of America B-Optical Physics, 2020, 37(3): 730-735.
- [55] Jia Z X, Wu Q, Jin X R, et al. Highly responsive tellurium-hyperdoped black silicon photodiode with single-crystalline and uniform surface microstructure [J]. Optics Express, 2020, 28(4): 5239-5247.
- [56] 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.
- [57] Wang M, Berencén Y, García-Hemme E, et al. Extended infrared photoresponse in Te-Hyperdoped Si at room temperature [J]. *Physical Review Applied*, 2018, 10(2): 024054.
- [58] Du L Y, Yin J, Wen Y Q, et al. Possible excited states in Si:Se and Si:Te prepared by femtosecond-laser irradiation of Si coated with Se or Te film[J]. *Infrared Physics & Technology*, 2020, 104: 103150.
- [59] Ye Y T, Ma H, Sun C L, et al. Research progress on flexible photonic materials and devices[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2020, 57(3): 030001. 叶羽婷, 马辉, 孙春雷, 等. 柔性光子材料与器件的研究进展[J]. *激光与光电子学进展*, 2020, 57(3): 030001.
- [60] Sun B Q, Shao M W, Lee S. Nanostructured silicon used for flexible and mobile electricity generation[J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(47): 10539-10547.
- [61] Xie C, Yan F. Flexible photodetectors based on novel functional materials [J]. *Small*, 2017, 13 (43): 1701822.
- [62] Wang S, Weil B D, Li Y B, et al. Large-area free-standing ultrathin single-crystal silicon as processable materials[J]. *Nano Letters*, 2013, 13 (9): 4393-4398.
- [63] Mulazimoglu E, Coskun S, Gunoven M, et al. Silicon nanowire network metal-semiconductor-metal photodetectors[J]. *Applied Physics Letters*, 2013, 103(8): 083114.
- [64] Hossain M, Kumar G S, Barimar Prabhava S N, et al. Transparent, flexible silicon nanostructured wire networks with seamless junctions for high-performance photodetector applications [J]. *ACS Nano*, 2018, 12(5): 4727-4735.
- [65] Dai Y J, Wang X F, Peng W B, et al. Self-powered Si/CdS flexible photodetector with broadband response from 325 to 1550 nm based on pyro-photronic effect: an approach for photosensing below bandgap energy [J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(9): 1705893.
- [66] Yao G, Pan T S, Yan Z C, et al. Tailoring the energy band in flexible photodetector based on transferred ITO/Si heterojunction via interface engineering [J]. *Nanoscale*, 2018, 10 (8): 3893-3903.
- [67] Mei H, Wang C, Yao J, et al. Development of novel flexible black silicon [J]. *Optics Communications*, 2011, 284(4): 1072-1075.
- [68] Jin X R, Sun Y Q, Wu Q, et al. High-performance free-standing flexible photodetectors based on sulfur-hyperdoped ultrathin silicon [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(45): 42385-42391.
- [69] Wale M J. Self aligned, flip chip assembly of photonic devices with electrical and optical connections [C] // 40th Conference Proceedings on Electronic Components and Technology, May 20-23, 1990, Las Vegas, NV, USA, USA, 1990: 3897338.
- [70] Leclerc D, Brosson P, Pommereau F, et al. High-performance semiconductor optical amplifier array for self-aligned packaging using Si V-groove flip-chip technique[J]. *IEEE Photonics Technology Letters*, 1995, 7(5): 476-478.