

〈综述与评论〉

## 黑硅光电探测材料与器件研究进展

王博<sup>1,2,3</sup>, 唐利斌<sup>1,3</sup>, 张玉平<sup>1,3</sup>, 邓功荣<sup>1</sup>, 左文彬<sup>1,3</sup>, 赵鹏<sup>1</sup>

(1. 昆明物理研究所, 云南 昆明 650223; 2. 云南大学 材料与能源学院, 云南 昆明 650500;  
3. 云南省先进光电材料与器件重点实验室, 云南 昆明 650223)

**摘要:** 黑硅作为一种新型光电材料, 在光伏太阳能电池、光电探测器、CMOS 图像传感器等领域被广泛研究, 其中黑硅的光电探测技术备受关注, 近些年来也取得了重要的研究进展。本文首先简单介绍了黑硅材料的结构, 然后讨论了基于飞秒激光刻蚀法、湿法腐蚀、反应离子刻蚀法等方法制备的黑硅材料的性质。其次概述了基于以上方法制备的不同黑硅光电探测器的结构及性能, 并讨论了黑硅器件在不同领域的应用。最后对黑硅光电探测技术进行了分析与展望, 探讨了黑硅材料及器件未来的发展方向。

**关键词:** 黑硅; 光电探测器; 研究进展

中图分类号: TN36 文献标识码: A 文章编号: 1001-8891(2022)05-0437-16

## Research Progress of Black Silicon Photoelectric Detection Materials and Devices

WANG Bo<sup>1,2,3</sup>, TANG Libin<sup>1,3</sup>, ZHANG Yuping<sup>1,3</sup>, DENG Gongrong<sup>1</sup>, ZUO Wenbin<sup>1,3</sup>, ZHAO Peng<sup>1</sup>

(1. Kunming Institute of Physics, Kunming 650223, China;

2. School of Materials and Energy, Yunnan University, Kunming 650500, China;

3. Yunnan Key Laboratory of Advanced Photoelectric Materials and Devices, Kunming 650223, China)

**Abstract:** As a new photoelectric material, black silicon has been widely studied in photovoltaic solar cells, photodetectors, CMOS image sensors and other fields. Among them, the photoelectric detection technology of black silicon has attracted much attention, and important research progress has been made in recent years. In this review, the structure of black silicon materials has been firstly introduced, then the properties of black silicon materials prepared by femtosecond laser etching, wet etching and reactive ion etching are briefly discussed. Secondly, the structure and performance of different black silicon photodetectors based on the above preparation methods are summarized, then the application of black silicon devices in different fields is discussed. Finally, the photoelectric detection technology of black silicon is analyzed and prospected, and the future development direction of black silicon materials and devices is discussed.

**Key words:** black silicon, photodetectors, research progress

### 0 引言

黑硅(black silicon)是一种具有表面微结构的硅, 因其独特的表面结构而有着较高的光吸收率。21世纪以来, 黑硅被广泛地应用于太阳能电池和光电探测器的研究中, 其中黑硅光电探测器的性能在近些年来获得了很大地提升, 全球各地有多家高校和机构为黑硅

光电探测器的研究做出了重要贡献。目前, 美国SiOnyx公司研发的基于黑硅CMOS(complementary metal oxide semiconductor)的相机产品Sionyx Aurora已经可以实现在暗光条件下进行细节拍摄, 这充分说明了基于黑硅的探测器具有巨大的应用价值。然而, 基于黑硅的产品还较少, 仍需要投入大量的研究以推动黑硅走向更广阔的市场。黑硅最早可追溯到20世

收稿日期: 2022-04-15; 修订日期: 2022-05-09.

作者简介: 王博(1996-), 男, 硕士研究生, 研究方向是黑硅光电探测材料与器件。

通信作者: 唐利斌(1978-), 男, 正高级工程师, 博士生导师, 主要从事光电材料与器件的研究。E-mail: scitang@163.com.

基金项目: 国家重点研发计划(2019YFB2203404); 云南省创新团队项目(2018HC020)。

纪 80 年代，但在当时普遍被认为是一种材料缺陷，1998 年哈佛大学 Mazur 教授团队<sup>[1]</sup>用飞秒激光制备了黑硅，并发现其在可见-近红外波段有很高的吸收率，黑硅才正式作为一种高性能材料登上了世界舞台。到目前为止，制备黑硅的方法主要划分为 4 种<sup>[2]</sup>：飞秒激光或纳秒激光刻蚀、反应离子刻蚀、湿法腐蚀以及纳米压印<sup>[3-4]</sup>。

黑硅与本征硅的区别主要是其表面微结构的不同，在其余方面与硅极为相似，因此黑硅材料与硅基光电探测器具有很好的工艺兼容性。此外，黑硅材料可以通过过饱和掺杂引入杂质能级，从而扩展黑硅器件的响应范围，可以很好地弥补传统硅基探测器响应

范围较窄和量子效率低的缺点。同时相较于锗(Ge)、砷化镓(GaAs)、铟镓砷(InGaAs)等材料，黑硅的制造成本较低，与读出电路的工艺兼容性好，因此黑硅光电探测器具有很好的发展潜力。表 1 列举了近年来各高校和科研机构制备的黑硅光电探测器的性能，从表 1 中我们可以看出随着研究的不断深入，黑硅光电探测器的性能正在逐步提高。

### 1 黑硅材料的性质

黑硅的性质主要取决于其表面微结构，黑硅表面的纳米结构使得入射光在射入到微结构表面时开始

表 1 黑硅光电探测器结构及性能参数

Table 1 The structures and performance parameters of black silicon photodetectors

Year	Preparation method	Structure	Bias voltage/ V	Dark current	Max responsivity/ (A/W)	EQE/ %	Wavelength range /nm	Ref.
2005	Femtosecond-laser pulses	n <sup>+</sup> /n	-0.5	0.12 mA/cm <sup>2</sup>	120	-	400-1600	[5]
2006	Femtosecond-laser pulses	n <sup>+</sup> /n	-3	2.3 μA	119	-	700-1200	[6]
2010	-	Photodiode	-	120 nA/cm <sup>2</sup>	100	68	400-1200	[7]
2011	Wet etching	MSM	-1	-	58.8	-	400-700	[8]
2011	Nanosecond-laser pulses	n <sup>+</sup> /p	-12	-	-	2500	700-1080	[9]
2012	Femtosecond-laser pulses	n <sup>+</sup> /p	-30	5 mA	300	-	240-1100	[10]
2012	Picosecond-laser pulses	n <sup>+</sup> /p	-5	-	16	-	400-1600	[11]
2013	Alkaline etching and metal assisted etching	MSM	-1	-	76.8	-	400-700	[12]
2013	Femtosecond-laser pulses	n <sup>+</sup> /p	-16	-	3.27	380	400-1200	[13]
2014	Electrochemical etching	PIN	-	-	0.35	-	800-1100	[14]
2015	Inductively coupled plasma reactive ion etching	PIN	-1	150 mA/cm <sup>2</sup>	0.34	27	400-1640	[15]
2015	Femtosecond-laser pulses	n <sup>+</sup> /n	-3	10 μA	351	-	400-1600	[16]
2016	Metal-assisted chemical etching	PIN	-12	-	0.57	-	900-1100	[17]
2017	Inductively coupled plasma -reactive ion etching	Photodiode	-	-	-	>100	235-1200	[18]
2017	Femtosecond-laser pulses	PIN	-	-	0.57	-	900-1100	[19]
2018	Nanosecond-laser pulses	n <sup>+</sup> /n <sup>-</sup>	-5	-	8	1007	400-1310	[20]
2019	Wet chemical etching	Schottky	-10	-	0.000458	-	1200-1600	[21]
2019	Femtosecond-laser pulses	PIN	-12	<1 nA	0.57	66.7	900-1100	[22]
2020	Femtosecond-laser pulses	n <sup>+</sup> -i	-20	-	1097.60	-	400-1600	[23]
2020	Femtosecond-laser pulses	PIN	-0.1	-	0.56	-	1000-1200	[24]
2020	Femtosecond-laser pulses	Photodiode	-2	5.0 μA/cm <sup>2</sup>	120.6	-	400-1600	[25]
2021	Femtosecond-laser pulses	Schottky	-10	-	0.076	-	1310	[26]
2021	Femtosecond-laser pulses	PIN	-	700 pA	0.55	80	400-1100	[27]

不断反射,直至最后沉底。不同的制备方法得到的黑硅吸收率也不同,各种制备方法所得到的黑硅的吸收率如图1所示。其中,图1(a)是2013年电子科技大学Su等<sup>[12]</sup>使用湿法刻蚀制备的黑硅吸收率图,其黑硅制备经历了两个步骤,分别为碱法刻蚀和金属辅助刻蚀,制备的黑硅表面为多孔结构,可以看到其峰值吸收率在570 nm处达到了96.5%,但是在1100 nm处吸收率呈现了断崖式的下滑。图1(b)为2013年德国的M. Steglich等<sup>[28]</sup>使用反应离子刻蚀法制备的黑硅吸收率图,该黑硅在 $\text{SF}_6:\text{O}_2=1:1$ 的气氛下制备,之后用Pt在Si表面沉积了PtSi层,图1(b)中显示了不同PtSi层厚度下的吸收率状况,从图中可以看出在1100 nm附近的地方吸收率仍然出现了一个断崖式的下滑,但是在1100 nm以后的吸收率相对来说已经有所提高。图1(c)为2012年吉林大学的刘长江研究小组<sup>[10]</sup>使用飞秒激光制备的黑硅吸收率图,在固定脉冲数为200的 $\text{SF}_6$ 气氛下使用不同激光功率密度制备的黑硅其光照吸收率也不相同,从图中可以看出黑硅比普通硅的吸收率要高很多,在大约240~2500 nm的范围内,黑硅的吸收率都保持在一个较高的水平,同时在1.9~5.7  $\text{kJ}/\text{m}^2$ 的区间,激光功率密度越大,制备的黑硅吸收率就越高,5.7  $\text{kJ}/\text{m}^2$ 激光功率密度下制备的黑硅在240~2500 nm的区间平均吸收率都达到了90%以上。图1(d)为2003年哈佛大学的Mazur等<sup>[29]</sup>在不同气氛

条件下用飞秒激光法制备出的黑硅的光吸收率,从图中可以很明显地看出在 $\text{SF}_6$ 气氛下制备的黑硅其平均吸收率在90%以上,要比其他气氛条件下制备的黑硅好很多。图1(e)为2016年电子科技大学的盛浩研究小组<sup>[30]</sup>使用金属催化刻蚀的方法制备出的黑硅吸收率图,从图1(e)中可以看出在他的实验方法下,刻蚀时间在45 min与60 min的条件下黑硅的光吸收率差距不大,但二者相较于刻蚀15 min的黑硅吸光率就有显著的提高,同时经过刻蚀的硅相较于裸硅其吸光率又有一个很大的提升。图1(f)为2021年马来西亚的Shahnawaz等<sup>[31]</sup>使用铝辅助化学刻蚀的方法制备的黑硅吸收率图,从图1(f)中可以看出,在硅板上沉积的铝层厚度不同,其对应黑硅光吸收率也有所区别,但总体来讲区别不大,只是跟本征硅形成了鲜明的对比。

通过黑硅与硅光吸收率的对比,可以轻易地看出不论是哪种方法制备的黑硅,对于光的吸收率相比于普通硅都有一个显著的提升。因此,基于这个特性,研究人员便想到了用黑硅来替代硅基光电探测器上的普通硅,进而提高光电探测器的性能。

## 2 基于飞/纳秒激光法制备的黑硅光电探测器研究进展

飞秒激光法是指高能的飞秒激光聚焦到硅表面,使固态硅升华并与反应腔内的背景气体结合产生挥发

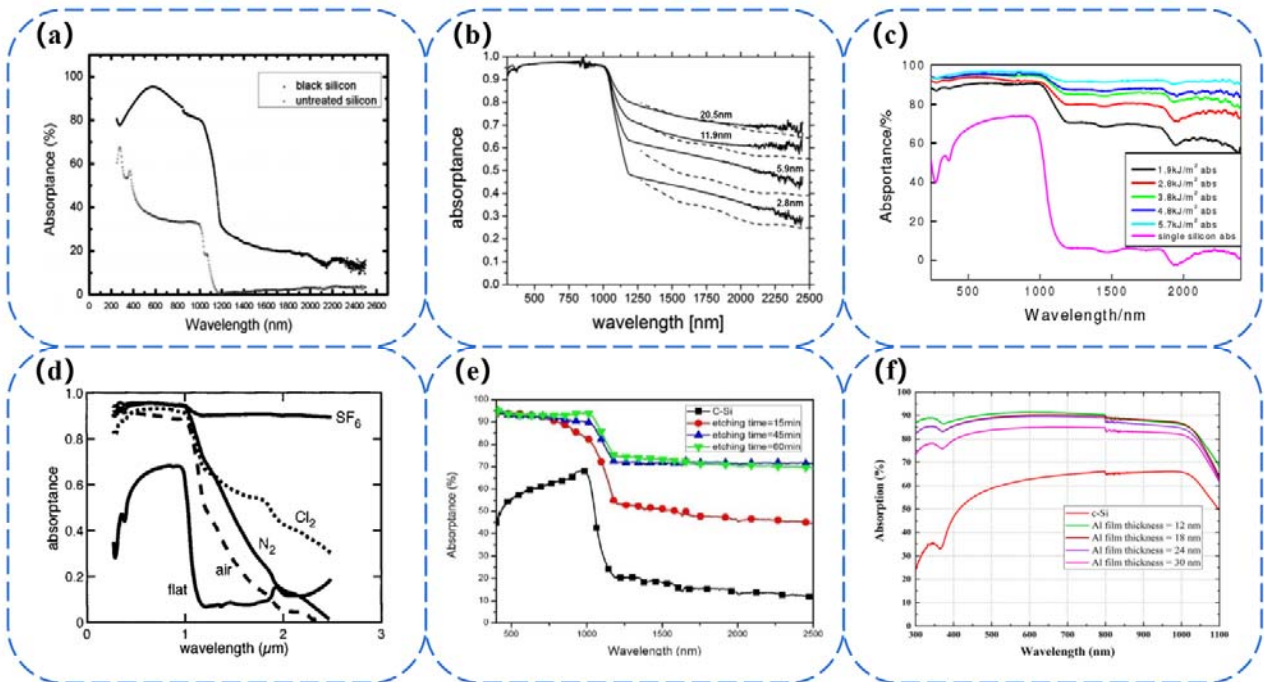


图1 不同方法制备的黑硅的吸收率: (a) 湿法刻蚀<sup>[12]</sup>; (b) 反应离子刻蚀<sup>[28]</sup>; (c) 飞秒激光刻蚀<sup>[10]</sup>; (d) 飞秒激光刻蚀<sup>[29]</sup>; (e) 湿法刻蚀<sup>[30]</sup>; (f) 湿法刻蚀<sup>[31]</sup>

Fig.1 Absorbance of different black silicon prepared by various methods: (a) Wet etching<sup>[12]</sup>; (b) Reactive ion etching<sup>[28]</sup>; (c) Femtosecond-laser etching<sup>[10]</sup>; (d) Femtosecond-laser etching<sup>[29]</sup>; (e) Wet etching<sup>[30]</sup>; (f) Wet etching<sup>[31]</sup>

性的气体,在不断地重复后,得到了表面微结构呈尖锥形的黑硅。飞秒激光法是目前使用最多的用来制备黑硅的方法,其从问世以来就备受关注,至今为止,全球各地的研究人员分别研究了不同参数下通过飞秒激光法制备的黑硅的性质,大致上主要包括改变激光通量密度、改变背景气氛条件和改变退火温度,这3个方面对黑硅的性质有很大的影响。通过改变背景气氛条件,可以实现不同形式的掺杂,进而制备不同结构的器件。最常见的器件结构有 $n^+/n$ 型、 $n^+/p$ 型和PIN型,下面将分别阐述不同器件结构的探测器研究进展情况。

### 2.1 基于飞秒激光法制备的 $n^+/n$ 型黑硅探测器

2005年,哈佛大学的Carey等<sup>[5]</sup>在 $SF_6$ 气氛下用飞秒激光法制备了黑硅,并基于黑硅首次制备了 $n^+/n$ 型的黑硅光电探测器。2006年,该课题组又在Carey等制备的 $n^+/n$ 异质结上引入了 $SiO_2$ 钝化层,同时将衬底背面与电极的接触由欧姆接触改成了肖特基接触<sup>[6]</sup>。该肖特基势垒在一定程度上降低了器件的暗电流。在3V的偏压下,器件在850nm时响应率为92A/W,在980nm时响应率为119A/W,其暗电流仅为2.3 $\mu A$ ,分别如图2(a)和2(b)所示。在1310nm和1550nm处,探测器仍有光响应,其响应率分别为0.09A/W和0.02A/W。

2015年,电子科技大学的王健波等<sup>[32]</sup>采用先飞秒激光后酸法腐蚀制备得到的黑硅材料研制了 $n^+/n$ 型的器件,其结构如图2(c)所示。在不同退火条件下制备得到的黑硅光电器件的 $I$ - $V$ 测试结果如图2(d)所示,在未退火与450 $^{\circ}C$ 退火的情况下,器件暗电流与偏置电压呈线性关系,但是在600 $^{\circ}C$ 退火的情况下,出现二极管整流效应。

同年,南开大学的赵丽等<sup>[16]</sup>用飞秒激光法在 $SF_6$ 气氛下制备了S超掺杂黑硅,并用此黑硅制备了 $n^+/n$ 异质结光电探测器,其结构如图2(e)所示,该器件在-0.5V的偏压下量子效率(external quantum efficiency, EQE)就超过了100%。在-5V的偏压下,分别在850nm和1100nm处测得了高达227A/W和528A/W的响应率,同时在1330nm和1550nm处分别测得了134mA/W和188mA/W的红外响应率,并通过优化器件性能在1100nm处测得最大值639A/W的响应率,还将器件的响应截止波长拓展到了1600nm处,如图2(f)所示。2021年,南开大学的Jin等<sup>[33]</sup>用 $SF_6$ 气氛下飞秒激光法制备得到的黑硅设计制作了一种工作温度范围为10~300K的 $n^+/n$ 型硫超掺杂黑硅光电探测器。该探测器在整个工作温度范围内的探测率保持在 $10^{12}$ ~ $10^{14}$  Jones,同时在弱光照条件下,光/

暗电流比在10K时达到 $10^4$ ,在400~1200nm波段的峰值响应率在10A/W以上,如图2(g)所示。

2016年,吉林大学的Yu等<sup>[34]</sup>用飞秒激光在 $N_2$ 和 $SF_6$ 的混合气氛中制备了S与N杂质共同掺杂的黑硅,与单独掺杂S的黑硅相比较,共同掺杂的黑硅在红外吸收方面表现出优异的热稳定性,通过霍尔效应测量得到了退火共掺杂黑硅的电子性质,由于氮对缺陷的中性掺杂,共掺杂黑硅薄片载流子密度随着氮含量的增加而减小。此外,基于共掺杂黑硅热退火的稳定吸收性能及其优越的光响应,他们制备了一种近红外 $n^+/n$ 型黑硅光二极管,在1310nm波长下测得其响应率为58mA/W。2018年,Zhao等<sup>[20,35]</sup>在氩气氛中利用纳秒激光刻蚀的方法获得了黑硅,并基于黑硅层与硅衬底之间形成的 $n^+/n^-$ 结,制备了可见-近红外黑硅光电探测器,黑硅的光吸收率及器件二极管结构和封装后的实物图如图2(h)所示,从图中可以看出,在氩气下制备的黑硅在1000~1100nm处其光吸收率呈现断崖式下滑;通过实验测得加偏压时探测器在400~1100nm处的室温响应率及外量子效率如图2(i)所示,在960nm波长处,在-5V偏置电压下获得了8A/W的响应率,同时获得了1007%的EQE。

### 2.2 基于飞秒激光法制备的 $n^+/p$ 型黑硅探测器

2011年,哈佛大学的Said等<sup>[9]</sup>用离子注入法,分别在P型硅衬底的表面注入了Se和S,然后对其进行了纳秒激光刻蚀,并在制备的样品上镀制了Ti/Ni/Ag,最终制备出的 $n^+/p$ 型器件结构如图3(a)所示。该器件在-12V的偏压下,EQE达到了2500%,当反向偏压降低时,探测器的EQE也随之降低,但在-2V的偏压下,其EQE仍然有近150%,如图3(b)所示。

2012年,吉林大学的刘长江等<sup>[10]</sup>研究了不同实验参数对制备的黑硅表面形貌与光学性能的影响。他的实验表明随着激光功率的增加,硅表面由不均匀分布的小凸点逐渐转变为周期性排列的锥结构。同时,退火后的黑硅在1100~2400nm的波段内吸收率下降了将近一倍。实验中制备了一种直径为140 $\mu m$ 的 $n^+/p$ 型小面积台面型器件,其结构如图3(c)所示;在入射光波长为808nm,偏压为-30V时,其响应率超过了300A/W,如图3(d)所示,但是其暗电流也超过了5mA,同时,该器件只有在反向偏压超过-10V时,才会有明显的光响应,因此,该器件离实际应用尚有一段距离。同年,中国科学院半导体研究所的Hu等<sup>[11]</sup>用皮秒激光法制备了Se超掺杂的黑硅,同时,基于该黑硅制备了 $n^+/p$ 型光电探测器,其结构如图3(e)所示,这种二极管在400~1600nm范围内提高了光谱响应度,并证明了响应率与反向偏置电压及脉冲激

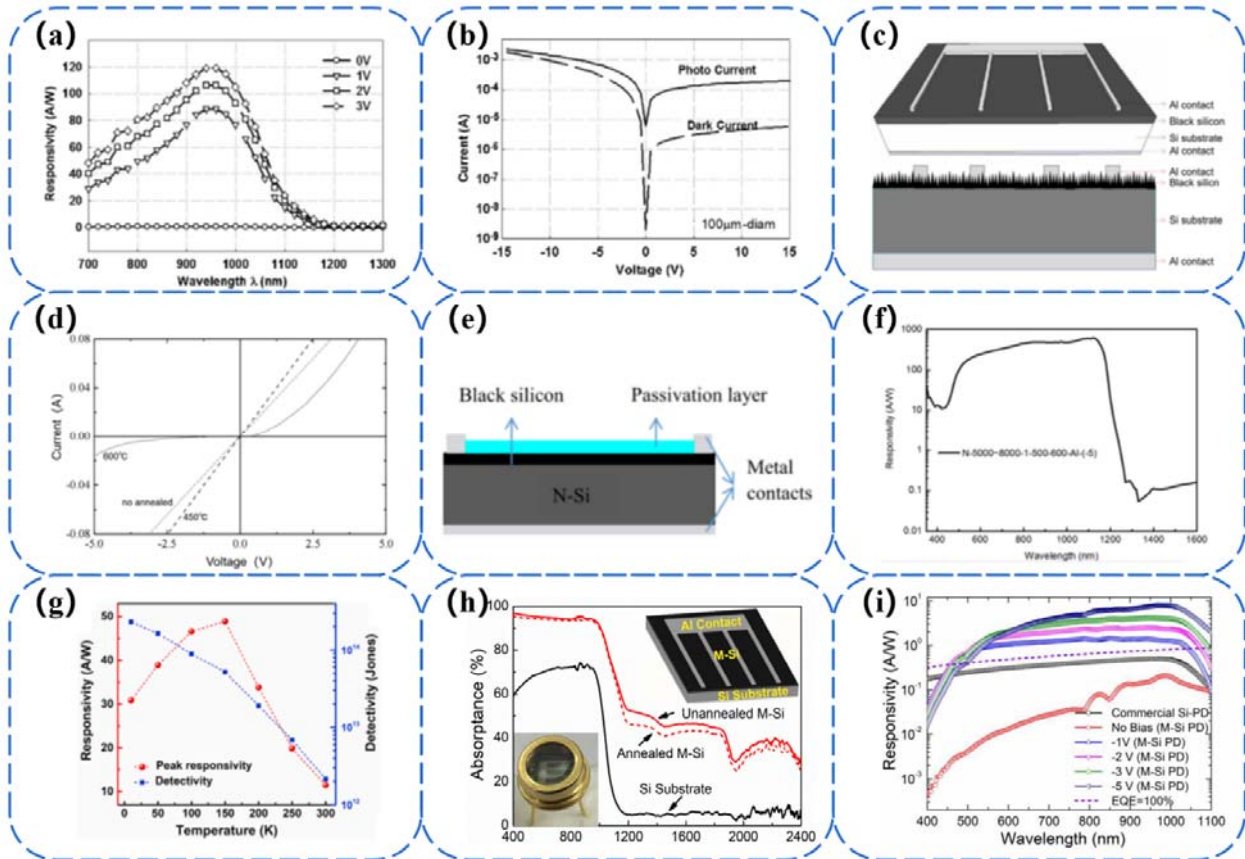


图2  $n^+/n$ 型黑硅光电探测器: (a)和(b)器件响应率及响应电流<sup>[6]</sup>; (c)和(d)器件结构及响应电流<sup>[32]</sup>; (e)和(f)器件结构及响应率<sup>[16]</sup>; (g)器件响应率及探测率<sup>[33]</sup>; (h)和(i)器件结构及响应率<sup>[20,35]</sup>

Fig.2  $n^+/n$  type of black silicon photodetector: (a) and (b) Device responsivity and response current<sup>[6]</sup>; (c) and (d) Device structure and response current<sup>[32]</sup>; (e) and (f) Device structure and responsivity<sup>[16]</sup>; (g) Device responsivity and detectivity<sup>[33]</sup>; (h) and (i) Device structure and responsivity<sup>[20,35]</sup>

光流有关。在5V的反向偏置电压下,器件的室温响应率在1000nm处达到了16A/W;并且在1330nm和1550nm处也分别获得了15mA/W和12mA/W的响应率,如图3(f)所示。

而王熙元等<sup>[13,36]</sup>则在2013年用纳秒激光法制备了Te超掺杂的黑硅,该材料在400~2500nm的波长范围有较高的光吸收率,如图3(g)所示。同时,基于这种黑硅制备了 $n^+/p$ 异质结,其结构如图3(h)所示。在-12V的反向偏压下,该探测器的室温响应率在1000nm处达到了6.9A/W,其响应截止波长大约在1250nm,且响应截止波长随着反向偏压的增大而增大,同时,即便在-1V的偏压下,其EQE也在100%以上,如图3(i)所示。

### 2.3 基于飞秒激光法制备的PIN型黑硅探测器

2017年,电子科技大学的Meng等<sup>[19]</sup>采用飞秒激光蚀刻、反应离子蚀刻和金属催化化学蚀刻法制备黑硅。研究发现,在400~2200nm的波长下,光的吸收显著增强,其中用飞秒激光在 $SiF_4$ 气氛中蚀刻的黑硅在近红外波长范围中的吸收值最高。然而,晶体硅

的少数载流子寿命缩短了一定程度,这种情况可以通过沉积二氧化硅薄膜使黑硅表面钝化来进行有效的调整和控制。最后,基于 $SF_6$ 气氛下用飞秒激光蚀刻法制备的黑硅制造了一个PIN光电探测器,其结构如图4(a)所示,实验测得其光电响应率如图4(b)所示,与没有蚀刻工艺的PIN硅光电探测器相比,在1060nm处获得了更高的0.57A/W的响应率。同年,宣曜宇等<sup>[37]</sup>研究了飞秒激光在不同气氛下制备的黑硅材料的特性,其中在 $H_2S$ 和 $SF_6$ 的混合气氛下制备的黑硅在可见-近红外波段范围内的吸收率都保持在90%以上,其吸光性能相比于其他气氛下制备的黑硅来说是最好的。所有气氛下制备的黑硅在250~1100nm的波段内吸收率都很高,可以解释为尖锥状结构在几何层面上增加了入射光在晶体硅表面的反射次数,这种结构大大减少了材料反射损失掉的光吸收。但在1100nm之后,其他气氛下制备的黑硅光吸收率呈现显著地下降,对于1100nm之后的光波段吸收减弱的现象,可以解释为:虽然尖锥结构导致了反射次数增加,但是却无法弥补材料内部禁带宽度过大而无法吸

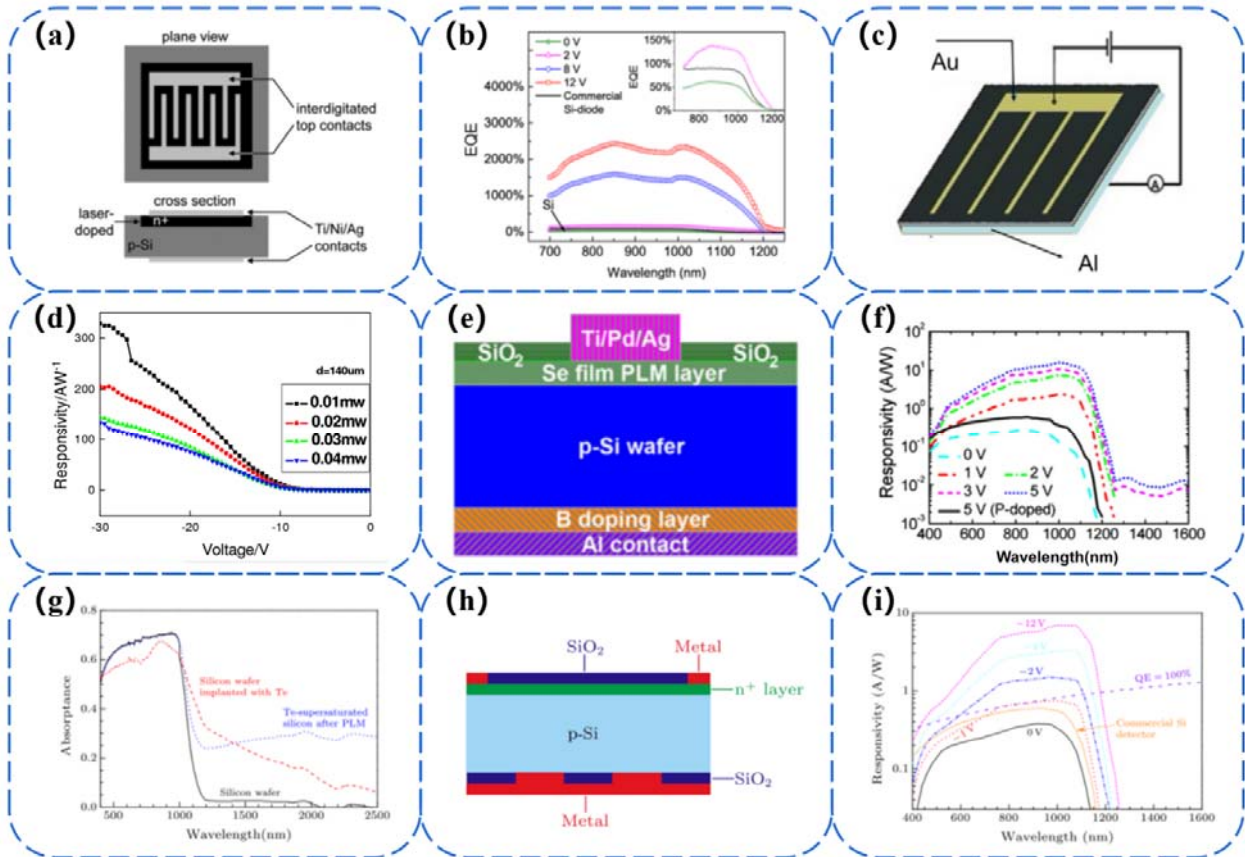


图3 n<sup>+</sup>/p型黑硅光电探测器：(a)和(b)器件结构及外量子效率<sup>[9]</sup>；(c)和(d)器件结构及响应率<sup>[10]</sup>；(e)和(f)器件结构及响应率<sup>[11]</sup>；(g)、(h)和(i)黑硅吸收率、器件结构及响应率<sup>[13,36]</sup>

Fig.3 n<sup>+</sup>/p type of black silicon photodetector: (a) and (b) device structure and EQE<sup>[9]</sup>; (c) and (d) device structure and responsivity<sup>[10]</sup>; (e) and (f) device structure and responsivity<sup>[11]</sup>; (g), (h) and (i) absorptance of black silicon, device structure and responsivity<sup>[13,36]</sup>

收近红外光波的特性。最后，基于飞秒激光 S 掺杂的黑硅，制备了 PIN 光电探测器，其二极管单元器件如图 4(c)所示。实验采用了 DSR100UV-B 光谱响应探测器对制备得到的黑硅 PIN 结构探测器进行了光电响应率的测试，并使用 Silvaco 软件对器件响应率进行了仿真测试，其响应率对比结果如图 4(d)所示，黑硅 PIN 光电探测器的实际测量峰值响应在 830 nm 附近出现，响应峰值约为 5.9 A/W。而郭国辉等<sup>[38]</sup>则针对黑硅 PIN 四象限光电探测器，进行了器件结构的设计和优化，基于飞秒激光 SF<sub>6</sub> 刻蚀的黑硅设计的正照式黑硅 PIN 光电探测器的结构示意图如图 4(e)所示，因其后续加工工艺尚未完成，故未能及时测得探测器的性能参数。2019 年，钟豪等<sup>[22]</sup>在 SF<sub>6</sub> 气氛下用飞秒激光法制备了 S 掺杂黑硅，配合 SiO<sub>x</sub>/SiN<sub>x</sub> 双层薄膜钝化，进行了正照式和背照式两种 Si-PIN 光电探测器的试制，其结构如图 4(g)所示，实验结果表明，这两种新型探测器的光谱响应范围明显增大，在 12 V 的反向偏压下，在 1060 nm 处的响应率分别为 0.53 A/W 和 0.57 A/W，同时暗电流小于 1 nA，响应时长小于 30 ns，工作温度范围在 -25℃~60℃，其综合性能可与日本

滨松公司的硅基探测器同类产品相媲美。2021 年，电子科技大学的郑泽宇等<sup>[27]</sup>报道了一种全硅 PIN 光电探测器，该器件的黑硅层用飞秒激光法制备，其量子效率达到 80%，光响应率达到 0.55 A/W，峰值波长为 940 nm，暗电流降至 700 pA，响应时间为 200 ns，在 700~1000 nm 之间，该器件响应率较传统的硅基探测器有明显提升，如图 4(f)所示，其中 GD3252Y 为该黑硅器件，其余为滨松公司的传统硅器件。

2020 年，中国科学院大学的王稞等<sup>[24]</sup>利用他们自主搭建的飞秒激光加工系统在 SF<sub>6</sub> 气氛下制备了 S 超掺杂黑硅 PIN 型光电二极管，他们用一种短时间连续刻蚀法，使黑硅器件的近红外响应得到了明显的提高（在 -0.1 V 的偏压下，1064 nm 处的响应率由 0.2 A/W 提升至 0.45 A/W），而后优化工艺制备了双面黑硅 PIN 型光电二极管，其暗电流小于 10 nA，并且器件在 0.1 V 反向偏压下，于 1064 nm 处的响应率可达 0.56 A/W，相较于未进行飞秒激光加工处理的商用硅基 PIN 型光电探测器的 0.22 A/W，增幅高达 150%，如图 4(h)所示。

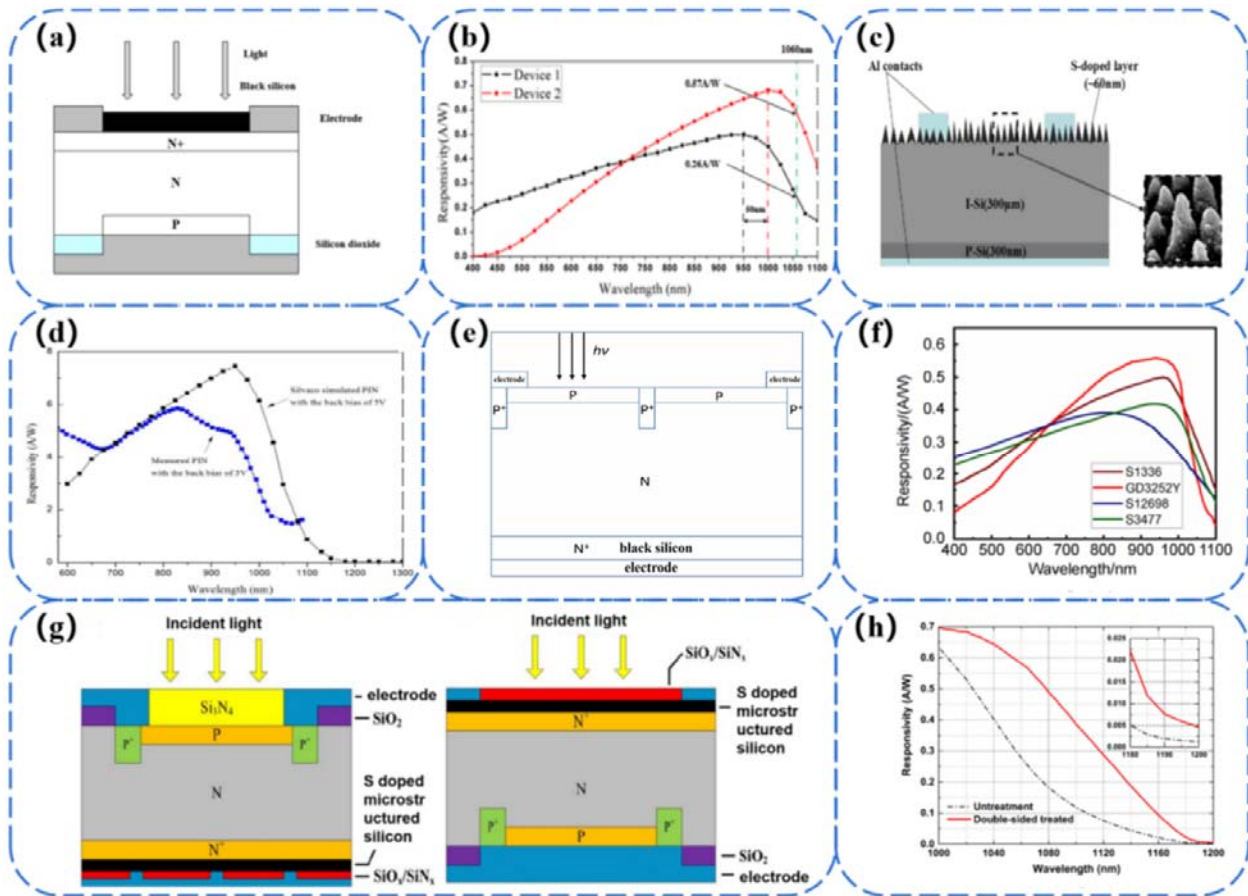


图 4 PIN 型黑硅光电探测器: (a)和(b)器件结构及响应率<sup>[19]</sup>; (c)和(d)器件结构及模拟响应率<sup>[37]</sup>; (e) 器件结构<sup>[38]</sup>; (f) 器件响应率<sup>[27]</sup>; (g)器件结构<sup>[22]</sup>; (h)器件响应率<sup>[24]</sup>

Fig.4 PIN type of black silicon photodetector: (a) and (b) Device structure and responsivity<sup>[19]</sup>; (c) and (d) Device structure and analog responsivity<sup>[37]</sup>; (e) Device structure<sup>[38]</sup>; (f) Device responsivity<sup>[27]</sup>; (g) Device structure<sup>[22]</sup>; (h) Device responsivity<sup>[24]</sup>

## 2.4 基于飞秒激光法制备的其他类型黑硅探测器

2017年,中国科学院大学的王延超等<sup>[39]</sup>同样基于SF<sub>6</sub>气氛下获得的黑硅制备了单管黑硅光电探测器,其最终获得的单管探测器结构示意图如图5(a)所示。实验结果表明不论是N型衬底还是P型衬底制备的黑硅单元器件在反向偏压为0的情况下,其响应电流明显小于存在反向偏压时的响应电流;用N型衬底制备的单管探测器响应率与商用硅探测器响应率对比结果如图5(b)所示,在-5V的偏压下,该黑硅探测器的响应率为商用硅探测器的30倍,其峰值响应率在1030nm处达到了24.5A/W,在400~1100nm范围内的平均响应率高达14.3A/W,在1200~1500nm范围内的平均响应率为71mA/W。

2018年,吉林大学的于心月等<sup>[40]</sup>通过飞秒激光法制备了Au超掺杂的黑硅,并基于此种黑硅材料制备了光电探测器,其结构示意图如图5(c)所示。其分别用100mW和200mW的激光功率加工了5mm×5mm大小的N型衬底的黑硅探测器样品,然后对样品进行热退火处理,退火条件为:温度823K、时间30min、

保护气体为氩气。通过实验测试了该探测器的暗电流以及在1310nm、5mW光照下的感应电流,绘制的I-V曲线如图5(d)和5(e)所示,根据测得的电流分别计算其响应率,得到反向偏压为10V时,激光功率为100mW的器件响应率为4.6mA/W;激光功率为200mW的器件为1.32mA/W。而李春昊等<sup>[41]</sup>用纳秒激光制备的非掺杂黑硅设计了光电二极管,其结构如图5(f)所示,在反向偏压为10V时,器件在1310nm的光响应率为256mA/W,但暗电流也高达9.76mA/cm<sup>2</sup>;对该器件在475K下退火1min后,暗电流降低为2.88mA/cm<sup>2</sup>,此时1310nm处的光响应为137mA/W。此外,他们还用飞秒激光法制备了具有热稳定性的P掺杂黑硅,黑硅中的P杂质浓度不会因高温退火而明显降低,故其具有红外吸收的热稳定性。他们也用飞秒激光法制备了N掺杂的黑硅,并用N掺杂的黑硅制备了如图5(g)所示的单层黑硅光电二极管与双层黑硅光电二极管,并使用波长为1310nm、光强为5mW的激光作为激发光源测得两种器件在-10V的偏压下响应率分别为4.0mA/W以及5.3mA/W,同时,

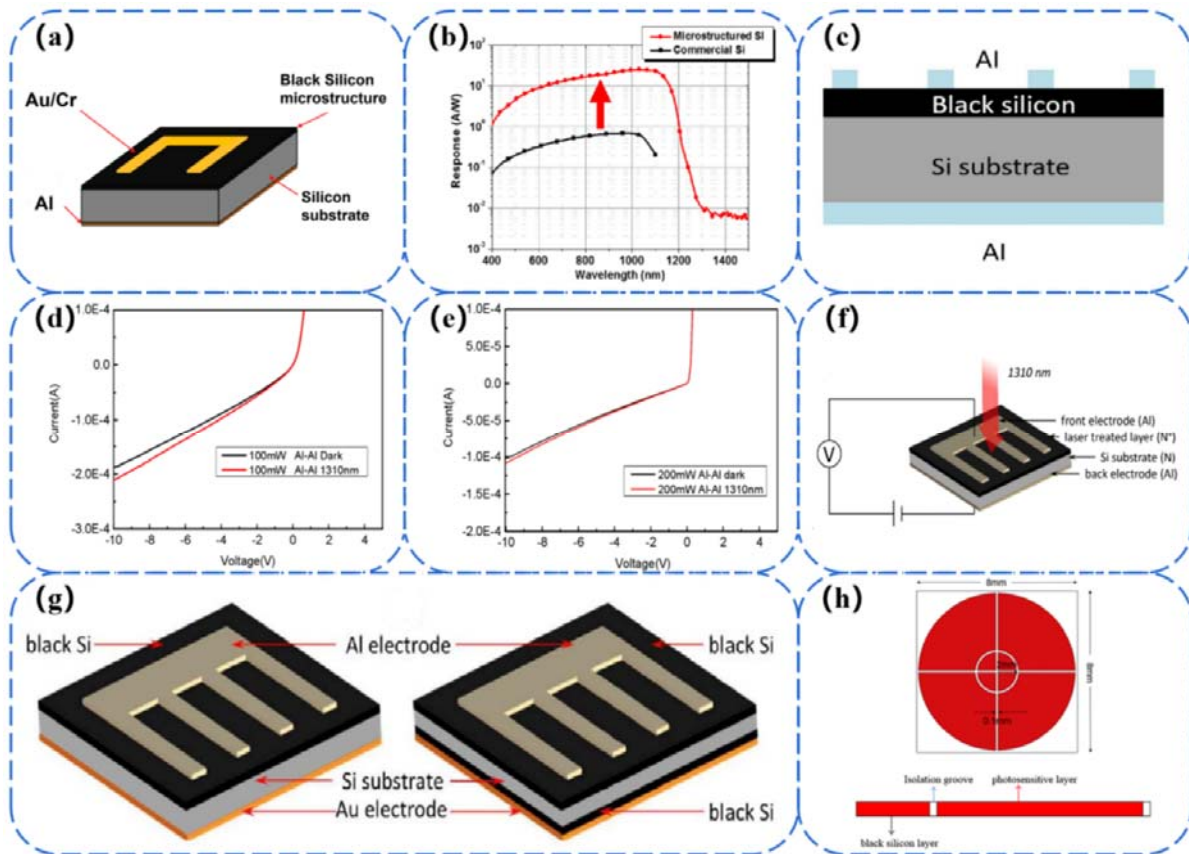


图5 飞秒激光制备的其他黑硅光电探测器: (a)和(b)器件结构及响应率<sup>[39]</sup>; (c)、(d)和(e)器件结构及  $I-V$  曲线<sup>[40]</sup>; (f)和(g)器件结构<sup>[41]</sup>; (h) 器件结构<sup>[42-43]</sup>

Fig.5 Other black silicon photodetectors prepared by femtosecond laser: (a) and (b) Device structure and responsivity<sup>[39]</sup>; (c),(d) and (e) Device structure and  $I-V$  curve<sup>[40]</sup>; (f) and (g) Device structure<sup>[41]</sup>; (h) Device structure<sup>[42-43]</sup>

他们制备了相同结构的 S 掺杂的单层黑硅二极管, 测得其响应率为 0.6 mA/W, 比 N 掺杂黑硅器件小了一个数量级。2021 年, 吉林大学的 Yang Yang 等<sup>[26]</sup>利用飞秒激光照射, 制备了 Mo 掺杂的黑硅, 在 1100~2500 nm 的范围内, 黑硅的光吸收率超过了 60%, 并基于这种黑硅材料制备的光电探测器在 -10 V 偏置电压下, 在 1310 nm 处的响应率达到了 76 mA/W。

2020 年, 电子科技大学的吕坚等<sup>[42-43]</sup>在 HF 氛围下对镀有 Se 膜的硅材料进行了飞秒激光烧蚀, 制备了高陷光性 Se 掺杂黑硅, 该材料在 400~2200 nm 波段的平均吸收率为 96.81%, 经过 600°C 退火后吸收率仍有 83.12%。随后, 基于此黑硅材料设计了双四象限光电探测器, 如图 5(h)所示, 该器件在 1060 nm 处平均单元响应率为 0.528 A/W, 在 1180 nm 处则为 0.102 A/W, 平均暗电流仅为 4.4 nA, 响应时间为 11.3 ns。

同年, 复旦大学的 Ma 等<sup>[44]</sup>用飞秒激光法在 SF<sub>6</sub> 和 NF<sub>3</sub> 共同存在的气氛下制备了共超掺杂黑硅, 基于此没有经高温热退火的共超掺杂(NF<sub>3</sub>/SF<sub>6</sub>, 35/35 kPa)材料的光电探测器在光响应率上表现出较高性能, 在 -5 V 的偏压下, 在 1050 nm 处的响应率为 6 A/W,

比由 S 超掺杂硅制成的光电探测器高一个数量级。他们认为这种增益有可能是光导增益, 同时, 实验结果表明 N 共超掺杂是高温退火的替代方法, 可以有效修复材料缺陷, 提高光响应率。与退火不同的是它在提高结晶度的同时, 保留了飞秒激光引起的大部分亚带隙吸收, 但是亚带隙光响应并未达到预期值。

### 3 基于湿法制备的黑硅光电探测器研究进展

湿法腐蚀主要分为酸法腐蚀、碱法腐蚀以及电化学腐蚀。酸法腐蚀通常用 HF、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 和水的混合物作为腐蚀剂, 同时为了增加腐蚀深度, 通常用 Au、Ag 和 Pt 等贵金属作为催化剂; 碱法腐蚀则用 KOH、无水乙醇和去离子水的混合物与硅片进行反应; 电化学腐蚀是用电极电势较高的金属做阳极, 用 HF 做电解液, 使电解液直接腐蚀硅片的过程。本章简要叙述一下湿法制备的黑硅光电探测器各项性能参数。

2011 年, 电子科技大学的苏元捷等<sup>[45]</sup>用湿法刻蚀工艺对单晶硅进行腐蚀得到黑硅, 并利用该黑硅材料制备了金属-半导体-金属 (metal-semiconductor-metal, M-S-M) 结构光电探测器, 器件结构如图 6(a)所示,



并在黑硅材料与铝电极之间加了  $\text{Si}_3\text{N}_4$  作为势垒层, 3组样品的势垒层厚度分别为 30 nm, 60 nm 和 90 nm。在负偏压为 4 V 时, 器件分别有 0.274 A/W, 0.062 A/W 和 0.032 A/W 的响应率。而器件信噪比 (signal noise ratio, SNR) 分别为 28.7 dB, 21.1 dB 和 44.9 dB。在综合考虑下, 该器件选用 30 nm 的势垒层时性能最佳。同年, 该课题组<sup>[8]</sup>报道了他们用湿法制备的 M-S-M 结构黑硅光电探测器在 400~700 nm 光谱范围内的响应率, 在 673 K 下进行快速热退火处理的器件在 -1 V 的偏压下, 于 670 nm 处的响应率为 58.8 A/W。2013 年, 该课题组<sup>[12]</sup>用碱法刻蚀和金属辅助刻蚀相结合的方法制备了黑硅, 并基于此黑硅制备了 M-S-M 结构光电探测器, 器件结构如图 6(b)所示。该探测器在  $\text{N}_2$  环境下进行了不同温度的快速热退火处理, 在 -1 V 的偏压下, 673 K 下退火处理的探测器在 600 nm 处达到了峰值响应率 76.8 A/W, 如图 6(c)所示。在 4 V 的反向偏压下, 673 K 退火的器件暗电流为 105.6 nA, 信噪比为 38.9 dB。2014 年, 张婷等<sup>[46]</sup>用酸碱结合的方法制备了 M-S-M 型光电探测器, 分别在黑暗和光照条件下对器件进行了光/暗电流测试, 在 -1~1 V 偏置电压下, 暗电流始终保持在数十微安级别, 而光电流则达到了毫安量级。同年, 电子科技大学的余峰等<sup>[14]</sup>用电化学腐蚀的方法制备了背照式黑硅 PIN 单元探测器, 结构示意图如图 6(d)所示, 该器件在近红外波段具有较高的光响应, 峰值响应率达到 0.35 A/W, 但在可见光波段没有响应, 可能是由于本征层太厚所导致的。2015 年, 王健波等<sup>[32]</sup>用电化学腐蚀法制备了 M-S-M 型黑硅光电探测器, 器件结构如图 6(e)所示, 在 -5~5 V 的偏置电压下, 器件的暗电流基本维持在微安量级, 在 30 mW 的光功率下测试的光电流则基本都在毫安量级。而廖家科等<sup>[47]</sup>用电化学腐蚀与金属催化刻蚀相结合的方法, 制备了黑硅 PIN 型光电探测器, 并将其与用纳米压印法制备的器件进行了性能对比。响应率如图 6(f)所示, 基于金属诱导纳米刻蚀的器件, 在 3 V 的反向偏压下, 在 1060 nm 处达到了 0.40 A/W 的峰值响应率。2016 年, 电子科技大学的盛浩等<sup>[30]</sup>用金属催化腐蚀法制备了 PIN 背照式黑硅光电探测器, 在 12 V 的反向偏压下, 器件响应率如图 6(g)所示, 从图中可以看出, 在可见光波段的响应率甚至不如普通硅光电探测器, 但是在红外波段, 响应率高于普通硅探测器, 在 1000 nm 处达到了 0.68 A/W 的峰值响应率, 同时暗电流小于 10 nA, 响应时间小于 10 ns。同年, 电子科技大学的 Zhong 等<sup>[17]</sup>使用金属辅助化学蚀刻 (metal-assisted chemical etching) 的方法在碳化硅表面制备了纳米结构的黑硅。在 400~2500 nm 的宽波长范围内, 黑硅的吸光率显著增强, 最大

吸收率达到 95%, 同时又基于他们制备的黑硅材料设计了 PIN 型光电探测器, 并将该器件的响应率与滨松公司<sup>[48]</sup>以及 Moloney 等<sup>[49]</sup>所制备的器件进行了对比, 如图 6(h)所示。基于这种黑硅的 Si-PIN 光电探测器在 1060 nm 处的响应率为 0.57 A/W。2018 年, 马世俊等<sup>[2]</sup>用金属辅助湿法化学刻蚀制备了黑硅, 并设计制备了基于硅化铂/黑硅微结构的肖特基型光电探测器, 对器件引出电极封装后测得其响应截止波长延伸到了 2500 nm, 而且在 2000 nm 处出现了第二响应峰, 在 0.3 V 的反向偏压下, 1064 nm 处的响应率达到了 10 A/W, 但暗电流同时也达到了微安量级。2020 年, 宋轶佶等<sup>[50]</sup>用酸法腐蚀制备了碗孔黑硅, 并对其进行了等离子激元复合处理, 在将黑硅层引入正照式 Si-PIN 光电探测器后, 测试到其光谱响应范围为 400~1170 nm, 在 180 V 的反偏电压下, 峰值响应率在 980 nm 处为 0.64 A/W, 在 1060 nm 处的响应率为 0.45 A/W, 同时其外量子效率为 52.6%, 暗电流小于 10 nA。因其需要加在电极上的反偏电压较大, 故该结构距离应用尚有一定的距离。

2015 年, 重庆光电技术研究所的李华高等<sup>[51]</sup>用金属辅助刻蚀法制备的黑硅设计了光敏二极管, 其结构示意图如图 6(i)所示, 在反向偏压 15 V 的条件下, 黑硅探测器的红外响应率在 1064 nm 处达到了 0.518 A/W, 相应的量子效率为 60%, 比常规探测器的量子效率提高了 65%。2021 年, 黄建等<sup>[52]</sup>用基于硝酸、氢氟酸、磷酸和硫酸混合液的湿法腐蚀工艺, 制备了高吸收效率的黑硅结构, 设计了具有近红外响应增强效果的黑硅 PIN 型光电探测器, 并与未集成黑硅的 PIN 型光电探测器的性能参数进行了对比测试。测试结果表明, 黑硅光电探测器在 1060 nm 波长下的响应率达到 0.69 A/W, 比常规硅光电探测器提高了 116%, 同时其量子效率达到了 80.7%, 但器件的暗电流、响应时间、电容等参数, 与常规硅探测器相当。

2018 年, 南开大学的王锦等<sup>[53]</sup>采用金属催化腐蚀的方法, 在单晶硅上制备了倒金字塔型陷光结构, 并制备了 PIN 型光电探测器, 倒金字塔结构由于约 40% 的入射光将进行 3 次反射, 所以可以将反射率降低至 5%。在 940 nm 附近, 探测器的峰值响应率约为 0.64 A/W, 量子效率在 95% 以上。同年, 斯洛伐克的 Müllerová 等<sup>[54]</sup>报道了在外加电场的 HF:MeOH 溶液中电化学刻蚀制备的黑硅样品的角反射和偏振反射特性。上海科技大学的 Xu 等<sup>[55]</sup>采用金属催化化学刻蚀法制备了黑硅, 其在 250~2500 nm 波段范围内的平均吸收率为 90%。

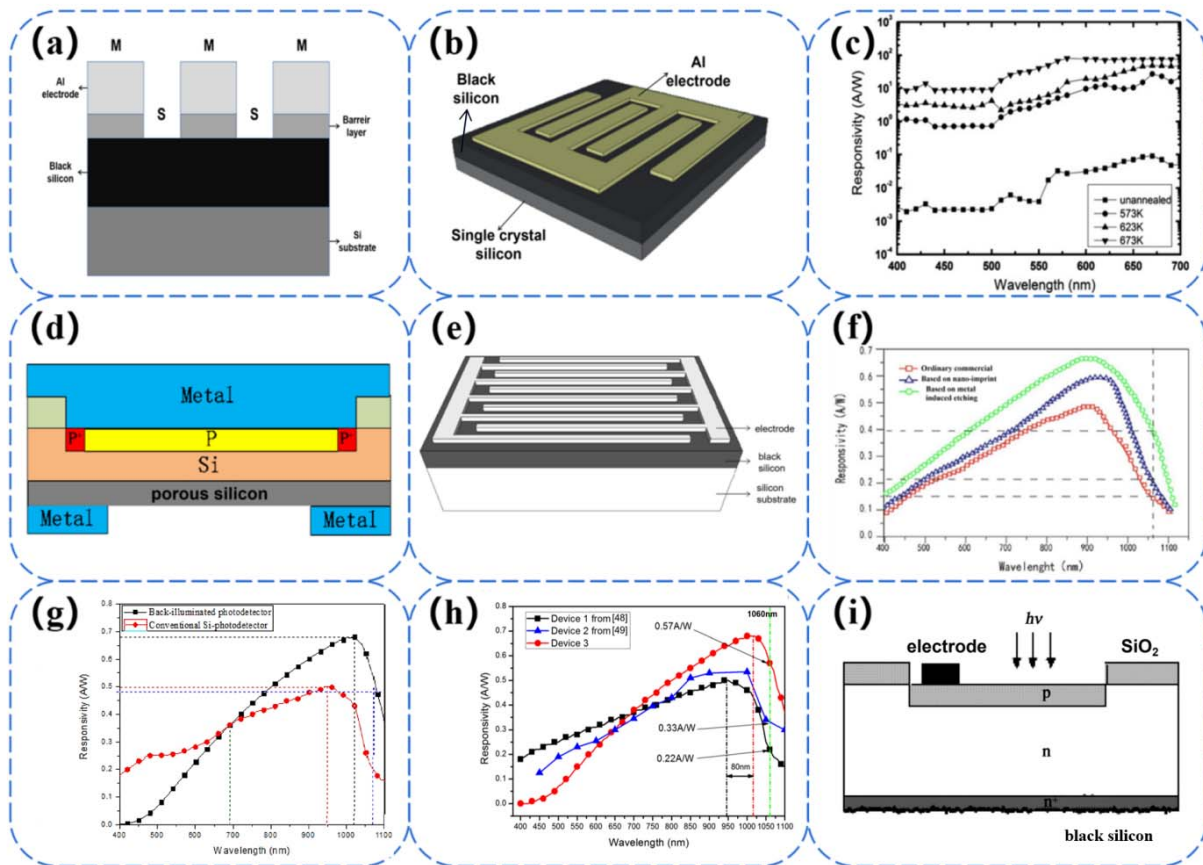


图 6 湿法腐蚀制备的黑硅光电探测器结构及性能图: (a) 器件结构<sup>[45]</sup>; (b)和(c) 器件结构及响应率<sup>[12]</sup>; (d) 器件结构<sup>[14]</sup>; (e) 器件结构<sup>[32]</sup>; (f) 器件响应率<sup>[47]</sup>; (g) 器件响应率<sup>[30]</sup>; (h) 器件响应率<sup>[17]</sup>; (i) 器件结构<sup>[51]</sup>

Fig.6 Structures and properties diagram of black silicon photodetector prepared by wet etching. (a) Device structure <sup>[45]</sup>; (b) and (c) Device structure and responsivity<sup>[12]</sup>; (d) Device structure<sup>[14]</sup>; (e) Device structure<sup>[32]</sup>; (f) Device responsivity<sup>[47]</sup>; (g) Device responsivity<sup>[30]</sup>; (h) Device responsivity<sup>[17]</sup>; (i) Device structure<sup>[51]</sup>

2019年, 复旦大学的Hu等<sup>[21]</sup>制备了肖特基型黑硅光电探测器, 采用湿法化学蚀刻制备了黑硅/Ag-NPs样品。与平面Si/Ag薄膜肖特基光探测器相比, 黑硅/Ag-NPs光电探测器的响应率获得显著提高, 在反偏电压为3V的情况下, 在1319nm和1550nm处的光响应率分别为0.277mA/W和0.226mA/W, 在反偏电压为10V时, 响应率基本翻倍, 分别为0.553mA/W和0.458mA/W。

#### 4 基于反应离子刻蚀法制备的黑硅光电探测器研究进展

反应离子刻蚀法 (reactive ion etching, RIE) 是一种利用气体放电产生的具有活性的气体离子诱导材料表面发生化学反应的干法刻蚀技术。在真空系统中, 反应产生的挥发性产物被抽走, 形成反应-挥发-抽排的循环, 从而不断刻蚀材料表面到达指定深度。

2007年, 台北理工大学的Huang等<sup>[56]</sup>通过使用硅烷(SiH<sub>4</sub>)、甲烷(CH<sub>4</sub>)、氢气(H<sub>2</sub>)和氩气

(Ar)组成的活性刻蚀气体, 进行了高密度电子回旋共振的反应离子刻蚀, 制备了从1.6~16μm一系列不同长度的非周期超长硅纳米针阵列表面, 结构如图7(a)所示。与单一刻蚀方法不同的是这种材料对入射光具备宽光谱吸收和几乎全方位的抗反射性能, 随着纳米针长度的增加, 其陷光波段从可见光延伸至太赫兹波段。

2013年, 德国的Steglich等<sup>[28]</sup>用反应离子刻蚀法制备的黑硅提出了一种基于黑硅表面纳米结构的正入射光捕获方案, 用于工作在红外光谱范围内的硅基光电发射探测器, 其外量子效率如图7(b)所示。他们通过在Si表面沉积PtSi薄膜而使黑硅材料的吸光度提高了2~3倍, 同时, 他们在1550nm处检测的黑硅器件的最佳PtSi厚度如图7(c)所示。结果表明, 带有黑硅的Pd<sub>2</sub>Si/p-Si探测器被认为是在第三光学窗口中进行室温探测的比较有前途的候选器件, 预期外量子效率在9%~14%范围内。2015年, Steglich等<sup>[15]</sup>又用干法刻蚀的黑硅制备了正入射锗硅光电二极管,

结构如图 7(d)所示, 并对其响应率进行了分析。与不含黑硅的标准硅锗光电二极管相比, 该黑硅器件在 1550 nm 处的响应率提高了 3 倍, 为 0.34 A/W, 这样在超快锗硅探测器中存在的带宽响应问题就可以被解决。

2016 年, 电子科技大学的盛浩等<sup>[30]</sup>基于用反应离子刻蚀法与离子注入组合的工艺制备得到的黑硅设计了正照式 PIN 型光电探测器, 器件结构如图 7(e)所示, 器件的光谱响应范围为 400~1100 nm, 峰值响应波长为 1000 nm, 在 12 V 的反向偏压下峰值响应率为 0.71 A/W, 如图 7(f)所示, 在相同偏压下在 1060 nm 处器件的响应率为 0.45 A/W, 响应时间小于 10 ns, 暗电流小于 10 nA, 工作温度范围为 -25°C~+60°C。

2017 年, 芬兰的 Heinonen 等<sup>[18]</sup>报道了一种在 250~950 nm 的波长范围内具有接近统一光谱响应的硅光电二极管, 即使具有较大的入射角也不会大幅度地影响器件响应率。同时也报道了他们的二极管在近红外区域优越的量子效率, 在接近硅带隙的 1100 nm 处超过 50%, 并且还有来自更深的紫外区域的新数据。

他们还表明, 在更新了设备之后, 他们制备的第三代器件在 300~950 nm 的波长范围内, 有超过 98% 的 EQE。2020 年, Heinonen 等<sup>[57]</sup>展示了具有纳米结构前表面的硅光电二极管。用反应离子刻蚀制备的黑硅与典型的最先进的硅光电二极管相比, 在近红外波长下表现出显著提高的量子效率。该探测器显示出超过 90% 的 EQE, 如图 7(g)所示, 截止波长高达 1040 nm, 在 1100 nm 处 EQE 超过 60%。进一步的研究表明, 除了黑硅的低反射率外, 由于散射而增加的有效光程长度对近红外可见的增强有重要贡献。除此以外, 还比较了在较厚的 DSP FZ (double side polished float zone) 晶片上制作的具有黑硅平面的相同光电二极管, 发现散射效应可使有效光程长度增加 43%, 这取决于活性层的厚度和背面的结构。这证实了除了降低反射率外, 由黑硅引起的透射光的散射在 EQE 增强中起着关键作用, 这特别有利于背照式光电探测器。他们还证明了黑硅探测器的高 EQE 保持在高达 60° 的入射角, 允许在光并不总是垂直的入射条件下具有优异的性能。

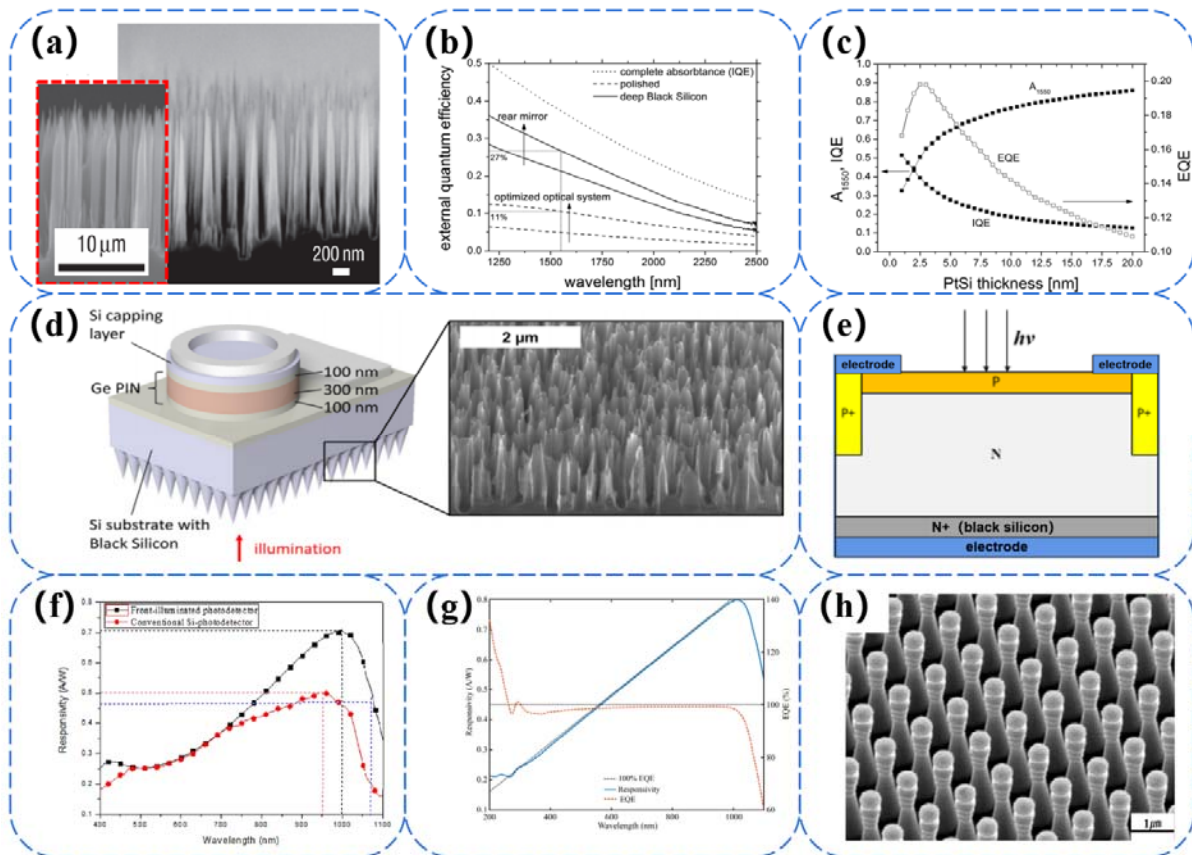


图 7 干法腐蚀制备的黑硅光电探测器结构及性能图: (a) 黑硅结构<sup>[56]</sup>; (b)和(c) 器件 EQE 及内量子效率 (IQE)<sup>[28]</sup>; (d) 器件结构<sup>[15]</sup>; (e)和(f) 器件结构及响应率<sup>[30]</sup>; (g) 器件的 EQE<sup>[57]</sup>; (h) 黑硅微结构<sup>[58]</sup>

Fig.7 Structures and properties diagram of black silicon photodetector prepared by dry etching. (a) Microstructure of black silicon<sup>[56]</sup>; (b) and (c) EQE and IQE of device<sup>[28]</sup>; (d) Device structure<sup>[15]</sup>; (e) and (f) Device structure and responsivity<sup>[30]</sup>; (g) EQE of device<sup>[57]</sup>; (h) Microstructure of black silicon<sup>[58]</sup>

2019年,韩国的Kim等<sup>[58]</sup>在设计的光刻掩模版辅助下,通过微调精细控制的RIE工艺制备了沙漏型黑硅陷光结构,如图7(h)所示,沙漏型结构上下纳米锥之间的协同陷光效应极大地提高了光吸收率,基于此结构的光电二极管具备了可见光至近红外的光电探测性能,甚至在1400 nm处也有响应。它们都展现了陷光结构的优化对推广黑硅在近红外波段应用的可行性。

### 5 黑硅光电探测器的应用发展

2010年,美国SiOnyx公司的Pralle等<sup>[7]</sup>开发了一种将黑硅用于CMOS传感器的新技术,在这项工作中,他们发现含有黑硅的光电二极管在可见光和近红外波长下表现出高达100 A/W的光响应。这种高光响应是光导增益的直接结果,这是一种通常在II-VI族半导体中观察到的放大机制,但以前在硅基材料系统中没有发现。研究表明,采用暗电流低至120 nA/cm<sup>2</sup>的探测器,光响应率为32 A/W。这种技术将器件感光范围扩展到短波红外波段,并使其具有全面性能的数字夜视能力,可与当时基于图像增强器的夜视镜相媲美,该技术与已经成熟的CMOS制造工艺兼容并且

能大幅度降低夜视成本,在噪声信号无显著增加的情况下,其测量到的量子效率约为当时图像传感器的10倍,光谱范围在400~1200 nm。因此,利用该探测器进入焦平面阵列将在CMOS上实现夜视。2013年,Pralle等<sup>[59]</sup>利用专有的超快激光蚀刻的黑硅开发了可见光和红外CMOS图像传感器。该技术在大幅度提高成像效果的同时保持了与标准CMOS图像传感器处理流程的完全兼容性。通过捕获可见光状态下的光以及来自夜间的红外光,这种传感器技术提供了从白天到黄昏再到夜间的成像功能,其夜间成像效果如图8(a)~(b)所示,其帧频均为30 fps。在临界的1064 nm激光节点上可以在各种环境条件下看到斑点成像能力,其光谱响应范围为400~1200 nm。

2014年,丹麦的Petersen等<sup>[60]</sup>提出了一个由干法蚀刻的黑硅制备的纳米结构的表面,它降低了光在所有角度入射的反射率。这个表面是在用于组织血氧测定的红外探测器上制造的,其结构阵列如图8(c)所示,该器件很重要的一点是用来检测弱漫反射光信号。对新生儿头部模型进行的Monte Carlo模拟显示,大约60%的入射光将被漫反射。然而,由于脑氧合的变化

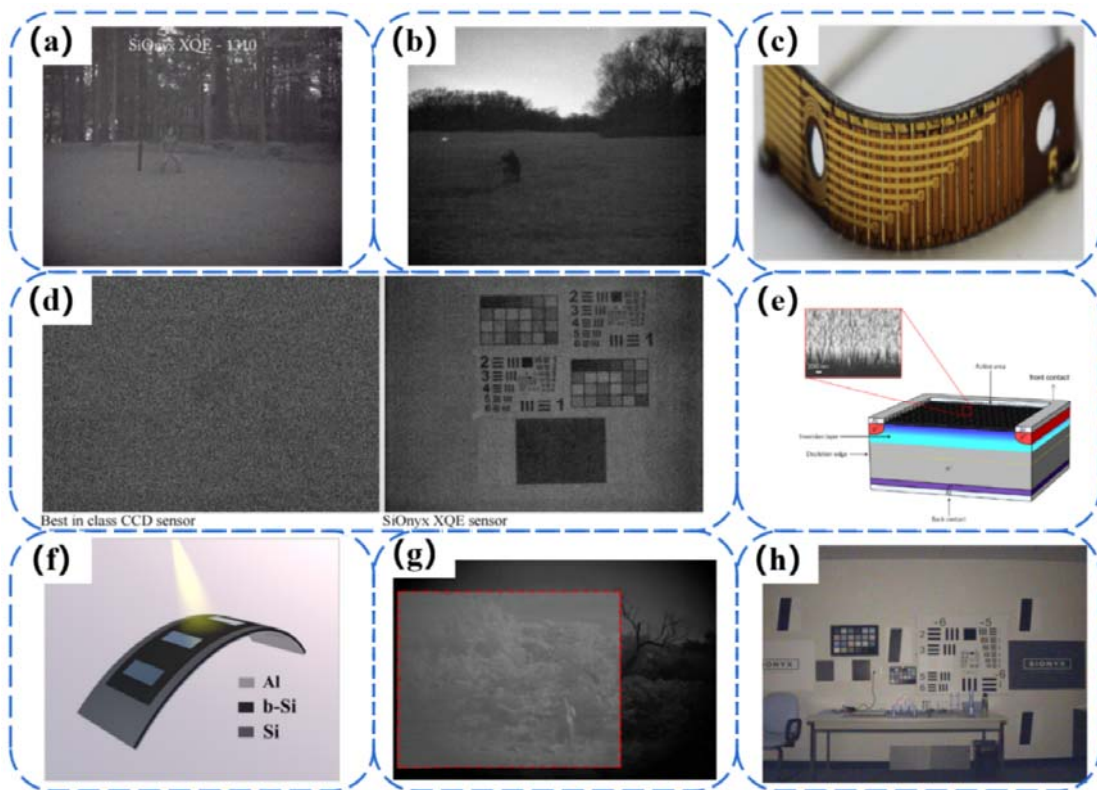


图8 黑硅光电探测器应用及效果图: (a)和(b) CMOS 成像效果<sup>[59]</sup>; (c) 探测器结构阵列<sup>[60]</sup>; (d) CMOS 与 CCD 成像对比<sup>[61]</sup>; (e) 器件结构<sup>[62]</sup>; (f) 柔性黑硅光电探测器<sup>[64]</sup>; (g) CMOS 成像效果<sup>[24]</sup>; (h) CMOS 成像效果<sup>[66]</sup>

Fig.8 Application and rendering of black silicon photodetector: (a) and (b) CMOS imaging effect<sup>[59]</sup>; (c) Detector array<sup>[60]</sup>; (d) CMOS and CCD imaging contrast<sup>[61]</sup>; (e) Device structure<sup>[62]</sup>; (f) Flexible black silicon photodetector<sup>[64]</sup>; (g) CMOS imaging effect<sup>[24]</sup>; (h) CMOS imaging effect<sup>[66]</sup>

而引起的漫反射光的变化非常低,光将完全各向同性散射。他们测量了不同入射角的黑硅表面反射率,入射角高达 70°时的反射率低于 10%。测量了黑硅纳米结构探测器的量子效率,并与简单抗反射涂层的探测器进行了比较。结果表明,正常入射光和 38°入射光的量子效率均有所提高。

2015年, SiOnyx 公司的 Pralle 等<sup>[61]</sup>通过结合 CMOS 图像传感器设计的超低噪声特性与黑硅增强像素的宽光谱量子效率,实现了高帧频、低延迟和低光成像。SiOnyx 已经实现了使用 720p 的 CMOS 图像传感器在 60 fps 的 1 mLx 以下的光水平下的成像,他们制备的黑硅 CMOS 图像传感器与当时最好的 CCD 图像传感器在暗室条件下的成像对比如图 8(d)所示。

2016年,芬兰的 Juntunen 等<sup>[62]</sup>制备了高量子效率的黑硅紫外单元光电探测器,其结构如图 8(e)所示。使用原子层沉积在电感耦合等离子体反应离子刻蚀黑硅表面形成 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 钝化层,并利用 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 钝化层的负电荷钝化效应,在探测器上形成收集光生载流子的反型层。同时,由于使用低掺杂的硅晶圆,很好地减少了俄歇复合现象。因此,该器件不仅在 300~950 nm 波段拥有很高的响应率,在低于 300 nm 的紫外波段更是出现了超过 100%的量子效率,他们模拟器件结构后,认为该情况是由于黑硅尖峰端的局域电场可以达到在雪崩光二极管中的使用水平,从而导致了局部的雪崩响应。2020年, Garin 等<sup>[63]</sup>在没有外部增强的情况下使用黑硅制备了外量子效率超过 130%的紫外光电探测器,在紫外传感器中,该器件的性能已经达到了一个很高的层次。

2019年,南开大学的 Jin 等<sup>[64]</sup>制备了基于黑硅的独立柔性光电探测器,如图 8(f)所示,其中黑硅是用飞秒激光法在 SF<sub>6</sub> 气氛下制备的。实验发现,该器件在 400~1200 nm 的范围内有很好的光响应,在 -2 V 的低偏压下,器件在 870 nm 处的峰值响应率为 63.79 A/W,而 EQE 更是达到了 9092%,超过了绝大多数硅基柔性光电探测器,器件响应上升时间约为 68 μs。此外,当该柔性器件弯曲到不同曲率半径时,探测器的响应率几乎不变。

2020年,中国科学院大学的王稞等<sup>[24]</sup>尝试制备了黑硅 CMOS 图像传感器,表征并分析了其电学性能,以此进一步优化了飞秒激光加工工艺,并对此黑硅化器件进行了刻蚀处理。经黑硅化工艺处理后,商用硅基 CMOS 图像传感器的性能提升主要有以下 3 方面:器件的量子效率在 950~1100 nm 的近红外波段范围内提升了 30%;器件的暗电流在短曝光时间下无明显增加;器件于超过 950 nm 的近红外波段所成的图像在分辨率没有降低的情况下,亮度及对比度有了显著

增强,其成像效果如图 8(g)所示。同年,电子科技大学的申朝阳等<sup>[65]</sup>将黑硅和硅表面钝化的方式结合在一起,利用 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜将黑硅表面钝化处理,并测试了表面钝化处理后黑硅太赫兹(terahertz, THz)调制器在 808 nm 激光泵浦作用下的太赫兹波调制性能。测试结果表明,相比于黑硅,其太赫兹波调制深度进一步增加,特别是在激光功率较低的情况下,比如在泵浦激光功率为 0.2 W 时,黑硅的平均 THz 波调制深度为 26.3%,而表面钝化黑硅光控太赫兹调制器的平均 THz 波调制深度为 41.3%。随后,他们搭建了基于表面钝化黑硅光控太赫兹调制器的太赫兹成像系统,并实现了 10×10 和 15×15 阵列扫描成像,但其成像效果较差。

2021年, SiOnyx 公司<sup>[66]</sup>发布了其最新的黑硅图像传感器 XQE-1350,该器件在微光环境下的全彩成像可以观察到丰富的细节,如图 8(h)所示,这是黑硅图像传感器的一个重要突破。

## 6 结论与展望

综合飞秒激光法、反应离子刻蚀以及湿法腐蚀制备的黑硅光电探测器的研究进展,可以发现黑硅光电探测器件在反向偏压条件下才能获得较高的响应率,因此其应用受到了一些限制。对黑硅光电探测器的一系列研究,表明了黑硅器件具有很大的发展潜力,而 SiOnyx 公司发布的 Aurora 系列产品验证了黑硅 CMOS 工艺是当前实现微光探测的一条重要技术路线,并增进了其在民用市场领域的应用,进而表明了黑硅光电探测器具有广阔的应用前景。

未来黑硅光电探测技术的重要研究方向可以包括以下几部分:①可控的硅基材料重掺杂技术(掺杂浓度 $\geq 1 \times 10^{19}/\text{cm}^2$ );②大面积硅基表面规则微纳吸光结构的可控制备技术;③硅基器件的焦平面探测工艺技术;④掺杂型硅基材料的波长拓展技术。

### 参考文献:

- [1] Her T, Finlay R J, WU C, et al. Microstructuring of silicon with femtosecond laser pulses[J]. *Applied Physics Letters*, 1998, **73**(12): 1673-1675.
- [2] 马世俊. 黑硅光电探测器关键技术研究[D]. 成都: 电子科技大学, 2018.  
MA Shijun. Study on the Key Technology of the Black Silicon Optoelectronic Detector[D]. Chengdu: University of Electronic Science and Technology of China, 2018.
- [3] Chou S, Krauss P, Renstrom P, et al. Imprint lithography with 25-nanometer resolution[J]. *Science*, 1996, **272**(5258): 85-87.
- [4] CHOU S, Keimel C, GU J, et al. Ultrafast and direct imprint of

- nanostructures in silicon[J]. *Nature*, 2002, **417**(6891): 835-837.
- [5] Carey J, Crouch C, SHEN M, et al. Visible and near-infrared responsivity of femtosecond-laser microstructured silicon photodiodes[J]. *Optics Letters*, 2005, **30**(14): 1773-1775.
- [6] HUANG Z, Carey J, LIU M, et al. Microstructured silicon photodetector[J]. *Applied Physics Letters*, 2006, **89**: 033506.
- [7] Pralle M U, Carey J E, Homayoon H, et al. Black silicon enhanced photodetectors: a path to IR CMOS[C]//*Proc. of SPIE*, 2010, **7660**: 76600N.
- [8] SU Y, JIANG Y, WU Z, et al. Spectral response of metal -semiconductor -metal photodetector based on black silicon[J]. *Energy Procedia*, 2011, **12**: 615-619.
- [9] Said A, Recht D, Sullivan J, et al. Extended infrared photoresponse and gain in chalcogen-supersaturated silicon photodiodes[J]. *Applied Physics Letters*, 2011, **99**(7): 1850-236.
- [10] 刘长江. 基于飞秒激光非平衡掺杂技术黑硅材料的制备与光电器件研究[D]. 长春: 吉林大学, 2012.
- LIU Changjiang. The Fabrication of Black Silicon and its Application in Optoelectronic Devices Based on Femtosecond Laser Non-equilibrium Doping Technique[D]. Changchun: Jilin University, 2012.
- [11] HU S, HAN P, WANG S, et al. Improved photoresponse characteristics in Se -doped Si photodiodes fabricated using picosecond pulsed laser mixing[J]. *Semiconductorence & Technology*, 2012, **27**(10): 102002.
- [12] SU Y, LI S, WU Z, et al. High responsivity MSM black silicon photodetector[J]. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2013, **16**(3): 619-624.
- [13] WANG X. Fabrication of tellurium doped silicon detector by femtosecond laser and excimer laser[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2013, **40**(3): 0302001.
- [14] 余峰. 微结构硅的制备及其PIN单元器件试制[D]. 成都: 电子科技大学, 2014.
- YU Feng. Fabrication of Microstructured Silicon and its Application in PIN Photodetector[D]. Chengdu: University of Electronic Science and Technology of China, 2014.
- [15] Steglich M, Oehme M, Käsebier T, et al. Ge-on-Si photodiode with black silicon boosted responsivity[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2015, **107**: 051103.
- [16] 赵丽. 黑硅光电探测器的制备及性能研究[D]. 天津: 南开大学, 2015.
- ZHAO Li. A Research on Fabrication and Properties of Black Silicon Photodetector[D]. Tianjin: Nankai University, 2015.
- [17] ZHONG H, GUO A, GUO G, et al. The enhanced light absorbance and device application of nanostructured black silicon fabricated by metal-assisted chemical etching[J]. *Nanoscale Research Letters*, 2016, **11**: 322.
- [18] Heinonen J, Juntunen M, Laine H S, et al. Black silicon n-type photodiodes with high response over wide spectral range[C]//*Proc. of SPIE*, 2017, **10231**: 102310X.
- [19] MENG W, ZHONG H, HOU W, et al. Comparison of different etching methods on the morphology and semiconductor characters of black silicon[C]//*IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*, 2017, **250**: 012015.
- [20] ZHAO J, LI C, LI X, et al. NIR photodetector based on nanosecond laser-modified silicon[J]. *IEEE Transactions On Electron Devices*, 2018, **65**(11): 4905-4909.
- [21] HU F, DAI X, ZHOU Z, et al. Black silicon Schottky photodetector in subbandgap near-infrared regime[J]. *Optics Express*, 2019, **27**(3): 3161-3168.
- [22] 钟豪. 晶体硅表面的刻蚀与元素掺杂及其物理效应[D]. 成都: 电子科技大学, 2019.
- ZHONG Hao. Surface Etching and Doping on Monocrystalline Silicon and The Resulted Physical Effects[D]. Chengdu: University of Electronic Science and Technology of China, 2019.
- [23] HUANG S, WU Q, JIA Z, et al. Black silicon photodetector with excellent comprehensive properties by rapid thermal annealing and hydrogenated surface passivation[J]. *Advanced Optical Materials*, 2020, **9**(7): 1901808.
- [24] 王稷. 微结构硅基材料的超饱和掺杂及其光电特性的研究[D]. 长春: 中国科学院大学长春光学精密机械与物理研究所, 2020.
- WANG Ke. Study on Hyperdoping and Photoelectric Properties of Microstructured Silicon-Based Material[D]. Changchun: Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Sciences, 2020.
- [25] JIA Z, WU Q, JIN X, et al. Highly responsive tellurium-hyperdoped black silicon photodiode with single-crystalline and uniform surface microstructure[J]. *Optics Express*, 2020, **28**(4): 5239-5247.
- [26] YANG Y, ZHAO J, LI C, et al. Sub-bandgap absorption and photo-response of molybdenum heavily doped black silicon fabricated by a femtosecond laser[J]. *Optics Letters*, 2021, **46**(13): 3300-3303.
- [27] 郑泽宇, 罗谦, 徐开凯, 等. 基于黑硅微结构的全硅 PIN 光电探测器[J]. *光电工程*, 2021, **48**(5): 200364.
- ZHENG Zeyu, LUO Qian, XU Kaikai, et al. All-silicon PIN photodetector based on black silicon microstructure[J]. *Opto-Electronic Engineering*, 2021, **48**(5): 200364.
- [28] Martin S, Matthias Z, Astrid B, et al. A normal-incidence PtSi photoemissive detector with black silicon light-trapping[J]. *Journal of Applied Physics*, 2013, **114**: 183102.
- [29] Younkin R, Carey J, 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.
- [30] 盛浩. PIN 黑硅原理性探测器试制[D]. 成都: 电子科技大学, 2016.

- SHENG Hao. An Investigation of Si-Pin Photodetector Based on Black Silicon[D]. Chengdu: University of Electronic Science and Technology of China, 2016.
- [31] Shahnawaz U, Md R H, Mohd Z P. Aluminium-assisted chemical etching for fabrication of black silicon[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2021, **265**: 124469.
- [32] 王健波. 黑硅材料的制备及器件研究[D]. 成都: 电子科技大学, 2015.  
WANG Jianbo. Study of Preparation and Related Device of Black Silicon[D]. Chengdu: University of Electronic Science and Technology of China, 2015.
- [33] JIN X, WU Q, HUANG S, et al. High-performance black silicon photodetectors operating over a wide temperature range[J]. *Optical Materials*, 2021, **113**: 110874.
- [34] YU X, LV Z, LI C, et al. The optical and electrical properties of Co-doped black silicon textured by a femtosecond laser and Its Application to Infrared Light Sensing[J]. *IEEE Sensors Journal*, 2016, **16**(13): 5227-5231.
- [35] ZHAO J, LV Z, LI C, et al. Infrared photodiode of textured silicon irradiated under mixed gas by femtosecond laser[J]. *IEEE Sensors Journal*, 2017, **17**(4): 1000-1004.
- [36] WANG X, HUANG Y, LIU D, et al. High response in a tellurium-supersaturated silicon photodiode[J]. *Chinese Physics Letters*, 2013, **30**(3): 36101-036101.
- [37] 宣曜宇. 飞秒激光诱导的 Si 能级调控及近红外增强探测器研究[D]. 成都: 电子科技大学, 2017.  
XUAN Yaoyu. Research of the Energy Level in Si Induced by Femtosecond Laser and the Performance of Enhanced Near Infrared Detector[D]. Chengdu: University of Electronic Science and Technology of China, 2017.
- [38] 郭国辉. 黑硅 PIN 四象限探测器研究[D]. 成都: 电子科技大学, 2017.  
GUO Guohui. An Investigation of Si-PIN Four Quadrant Photodetector Based On Black Silicon[D]. Chengdu: University of Electronic Science and Technology of China, 2017.
- [39] 王延超. 微结构硅基近红外材料及其光电特性研究[D]. 长春: 中国科学院大学长春光学精密机械与物理研究所, 2017.  
WANG Yanchao. Microstructure Silicon-based Near-infrared Materials and its Optics, Photoelectric Characteristics Research[D]. Changchun: Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Sciences, 2017.
- [40] 于心月. 飞秒激光过渡金属的过饱和和掺杂黑硅的研究[D]. 长春: 吉林大学, 2018.  
YU Xinyue. Study on Supersaturated Doped Black Silicon with Transition Metal by Femtosecond Laser[D]. Changchun: Jilin University, 2018.
- [41] 李春昊. 脉冲激光黑硅材料的制备及红外光电器件研究[D]. 长春: 吉林大学, 2018.
- LI Chunhao. Research of Black Si Material Fabricated by Pulsed Laser Irradiation and its Applications in Infrared Optoelectronic Detections[D]. Changchun: Jilin University, 2018.
- [42] 祝威. 近红外增强型硅双四象限光电探测器研究[D]. 成都: 电子科技大学, 2020.  
ZHU Wei. Research on Double Quadrants Silicon Photoelectric Detector with Near Infrared Enhancement[D]. Chengdu: University of Electronic Science and Technology of China, 2020.
- [43] MI G, LV J, QUE L, et al. A Dual Four-Quadrant Photodetector Based on Near-Infrared Enhanced Nanometer Black Silicon[J]. *Nanoscale Research Letters*, 2021, **16**: 38.
- [44] MA S, LIU X, SUN H, et al. Enhanced responsivity of co-hyperdoped silicon photodetectors fabricated by femtosecond laser irradiation in a mixed SF<sub>6</sub>/NF<sub>3</sub> atmosphere[J]. *Journal of the Optical Society of America B*, 2020, **37**(3): 730-735.
- [45] 苏元捷, 蒋亚东, 吴志明, 等. 势垒层对黑硅光电探测器性能影响的研究[J]. *光电子·激光*, 2011, **22**(10): 1339-1442.  
SU Yuanjie, JIANG Yadong, WU Zhiming, et al. Influence of barrier layer on photoelectric properties of black silicon photodetectors[J]. *Journal of Optoelectronics • Laser*, 2011, **22**(10): 1339-1442.
- [46] 张婷. 黑硅的湿法制备工艺及近红外探测应用研究[D]. 成都: 电子科技大学, 2014.  
ZHANG Ting. Preparation and Near-Infrared Detection Research of Black Silicon[D]. Chengdu: University of Electronic Science and Technology of China, 2014.
- [47] 廖家科. 微纳结构硅的制备及齐建华应用研究[D]. 成都: 电子科技大学, 2015.  
LIAO Jiako. Fabrication of Micro/Nano Structured Silicon and its Application in Photoelectrical Detector[D]. Chengdu: University of Electronic Science and Technology of China, 2015.
- [48] Hamamatsu Photonics. Silicon photodiode S1336-44BK for UV to near IR precision photometry[DB/OL]. <http://www.hamamatsu.com.cn/product/17581.html>.
- [49] Moloney A M, Wall L, Mathewson A, et al. Novel black silicon PIN photodiodes[C]//*Proc. of SPIE*, 2006, **6119**: 61190B.
- [50] 宋轶佳. 拓宽黑硅吸收光谱范围技术研究[D]. 成都: 电子科技大学, 2020.  
SONG Yiji. Study on the Technology of Broadening the Absorption Spectrum Range of Black Silicon[D]. Chengdu: University of Electronic Science and Technology of China, 2020.
- [51] 王文革, 李华高, 龙飞, 等. 黑硅微结构光敏二极管[J]. *半导体光电*, 2015, **36**(6): 892-894.  
WANG Wenge, LI Huagao, LONG Fei, et al. Black silicon microstructure photodiodes[J]. *Semiconductor Optoelectronics*, 2015,

- 36(6): 892-894.
- [52] 黄建, 雷仁方, 江海波, 等. 基于湿法腐蚀工艺的高性能黑硅光电探测器[J]. 半导体光电, 2021, 42(4): 506-510.  
HUANG Jian, LEI Renfang, JIANG Haibo, et al. High performance black silicon photodetector based on wet etching process[J]. *Semiconductor Optoelectronics*, 2021, 42(4): 506-510.
- [53] 王锦, 陶科, 李国峰, 等. 倒金字塔结构的黑硅 PIN 光电探测器的研究[J]. 光电子·激光, 2018, 29(12): 1270-1274.  
WANG Jin, TAO Ke, LI Guofeng, et al. Study of black silicon PIN photo-detector with inverted pyramidal structure[J]. *Journal of Optoelectronics · Laser*, 2018, 29(12): 1270-1274.
- [54] Müllerová J, Scholtza L, Ďurišová J, et al. Angle- and polarization resolved antireflection properties of black silicon prepared by electrochemical etching supported by external electric field[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 461: 182-189.
- [55] XU G, CHENG S, CAI B. Black silicon as absorber for photo- thermal -electric devices[J]. *Materials Express*, 2018, 8(3): 294-298.
- [56] HUANG Y, Chattopadhyay S, Jen Y J, et al. Improved broadband and quasi-omnidirectional anti-reflection properties with biomimetic silicon nanostructures[J]. *Nature Nanotechnology*, 2007, 2(12): 770-774.
- [57] Heinonen J, Haarahluntunen A, Serue M D, et al. High-sensitivity NIR photodiodes using black silicon[C]//*Proc. of SPIE*, 2020, 11276: 112760G.
- [58] Kim K, Yoon S, Seo M, et al. Whispering gallery modes enhance the near-infrared photoresponse of hourglass-shaped silicon nanowire photodiodes[J]. *Nature Electronics*, 2019, 2(12): 572-579.
- [59] Pralle M, Carey J, Homayoon H, et al. IR CMOS: infrared enhanced silicon imaging[C]//*Proc. of SPIE*, 2013, 8704: 870407.
- [60] Petersen S D, Davidsen R S, Alcalá L R, et al. Improvement of infrared detectors for tissue oximetry using black silicon nanostructures[J]. *Procedia Engineering*, 2014, 87: 652-655.
- [61] Pralle M, Carey J, Vineis C, et al. IR CMOS: the digital nightvision solution to sub-1 mLux imaging[C]//*Proc. of SPIE*, 2015, 9451: 945108.
- [62] Juntunen M A, Heinonen J, Vähänissi V, et al. Near-unity quantum efficiency of broadband black silicon photodiodes with an induced junction[J]. *Nature Photonics*, 2016, 10(12): 777-781.
- [63] Garin M, Heinonen J, Werner L, et al. Black-silicon ultraviolet photodiodes achieve external quantum efficiency above 130%[J]. *Physical Review Letters*, 2020, 125: 117702.
- [64] JIN X, SUN Y, WU Q, et al. High-performance free-standing flexible photodetectors based on sulfur-hyperdoped ultrathin silicon[J]. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2019, 11: 42385-42391.
- [65] 申朝阳. 微纳米结构增强硅基太赫兹功能器件研究[D]. 成都: 电子科技大学, 2020.  
SHEN Chaoyang. Research on Micro-Nano Structure Enhanced Silicon-based Terahertz Functional Devices[D]. Chengdu: University of Electronic Science and Technology of China, 2020.
- [66] Pralle M, Vineis C, Palsule C, et al. Ultra low light CMOS image sensors[C]//*Proc. of SPIE*, 2021, 11741: 117410E.