

微结构硅基光电二极管的近红外响应特性研究



罗海燕^{1,2*}, 李世彬³, 王文武¹

(1. 中国科学院微电子研究所集成电路先导研发中心 北京 朝阳区 100029; 2. 中国科学院大学集成电路学院 北京 怀柔区 100049;
3. 电子科技大学光电科学与工程学院 成都 610054)

【摘要】宽带隙红外光谱响应由于其硅基光电探测器中的潜在应用而受到了广泛关注。利用离子注入和飞秒脉冲激光制备了一系列掺杂硅基光电二极管,并研究了硫掺杂硅基材料及器件后的宽带隙红外光谱响应特性。结果发现,PN型光电二极管在近红外和中红外光谱区域内表现出几个典型的光响应特征峰值。这几个特征峰对应于不同的子带隙光响应特征的起始能量,与硅带隙内掺杂硫的活性能级一致。这种光谱响应拓宽技术为制造低成本宽带隙硅光电探测器提供了有力的参考方案。

关键词 飞秒脉冲激光; 离子注入; 近红外光谱; 光电二极管
中图分类号 TN2 **文献标志码** A **doi**:10.12178/1001-0548.2022227

Near-Infrared Response Characteristics of Microstructured Silicon-Based Photodiodes

LUO Haiyan^{1,2*}, LI Shibin³, and WANG Wenwu¹

(1. Institute of Microelectronics, Chinese Academy of Sciences Chaoyang Beijing 100029;
2. School of Integrated Circuits, University of Chinese Academy of Sciences Huairou Beijing 100049;
3. School of Optoelectronic Science and Engineering, University of Electronic Science and Technology of China Chengdu 610054)

Abstract Broadband infrared response has attracted great attention due to its potential applications in silicon based photodetectors. In this paper, we have fabricated a series of n+/p photodetectors with hyperdoped silicon prepared by ion-implantation and femtosecond pulsed laser. And the photoresponse spectral in near and mid-infrared region of electromagnetic spectrum of fabricated highly-doped silicon photodiodes were studied. These devices showed a remarkable photoresponse peak at near-infrared response (NIR) wavelengths. The distinct sub-band gap photoresponse features corresponding to the onset energies are consistent with the active energy levels of known sulfur within the silicon band-gap. The device fabricated with implantation dose of 1 014 ions/cm² has exhibited the best performance. This technique may offer a promising approach to fabricate low-cost broadband silicon based detectors.

Key words femtosecond pulsed laser; ion implantation; near-infrared wavelengths; photodiodes

硅是世界上最重要的半导体材料之一,在集成电路、微机电系统和半导体光电子器件中有着广泛的应用。然而,受限于硅材料的光学带隙 1.12 eV,硅基器件在红外波长中的应用^[1],如激光警告(1 064 nm)^[2]、光学通信窗口(1 300 nm、1 550 nm)等中红外领域极大地受限。为了克服这一难题,世界各国的科学家和工业界翘楚进行了大量关于硅材料红外改性的研究^[3-5]。如哈佛大学的研究团队成功采用飞秒激光加工技术制备了一种具有表面微结

构的新型硅基材料,该材料呈黑色,因此被称为“黑硅”。

使用皮秒、飞秒或纳秒激光器在含硫族元素的气体氛围下,采用强脉冲激光将硫族元素掺杂剂掺入硅材料的光学带隙中。研究结果发现,利用本方法构建的黑硅光电探测器具有更高的响应度以及更宽的近红外吸收光谱。这种上带隙吸收现象归因于硅光学带隙内的过饱和和硫族元素产生的杂质能级或者中间能带。杂质态引入的中间能带已被认为有助

收稿日期: 2022-07-11; 修回日期: 2022-12-09

作者简介: 罗海燕(1984-),女,博士生,主要从事硅光子学、微电子学等方面的研究。

*通信作者: 罗海燕, E-mail: luohy@zgclab.edu.cn

于拓展硅材料在近红外至中红外波段的光谱吸收^[6-7]。同时, 利用该方法实现的硅材料掺杂可以超出传统的溶解度极限^[7]。此外, 硅表面独特的尖锥结构引起的光捕获效应也提高了光吸收效率^[4]。因此, 采用飞秒激光在特殊气氛下的加工技术对硅基材料进行改性, 能够拓宽硅在可见至红外波段的光学吸收。结合商用的硅基图像传感器成熟的制造工艺和器件结构, 黑硅近红外图像传感器在民用和军事领域都将有更广泛的应用前景。

本文通过使用离子注入将硫元素扩散至硅材料内, 结合飞秒脉冲激光加工工艺构建微结构硅, 最终实现了制造的PN型黑硅光电二极管在中红外光谱的响应。对掺杂后的微结构硅进行霍尔测试以获取其电学性能, 同时对比了不同离子注入剂量下光电二极管的光学和电学性能, 研究了微结构硅在中长波红外光谱的响应机理, 为商业化微结构硅图像传感器提供了理论依据。

1 实验过程

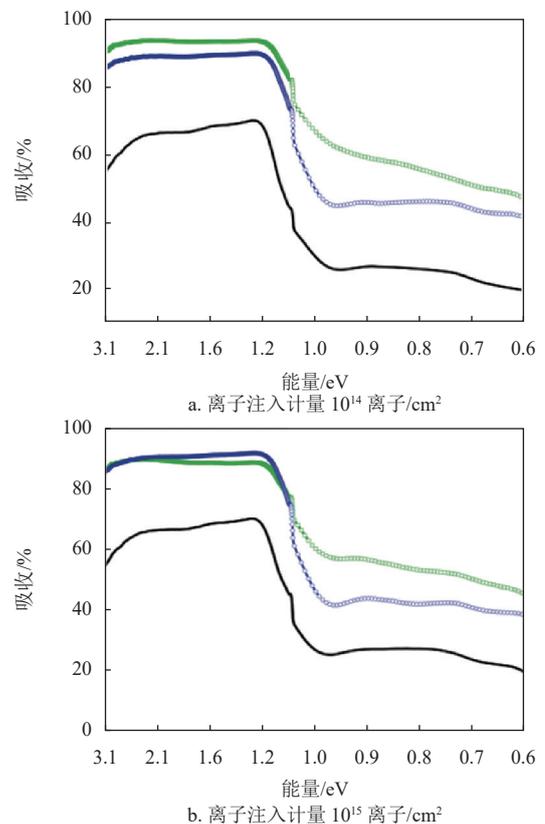
在室温下, 将 $300\ \mu\text{m}$ 厚度、 $7.8\text{-}11.2\ \Omega\cdot\text{cm}$ 电阻率的单面抛光P型(100)面单晶硅进行离子注入, 注入剂量分别为 1×10^{14} 、 1×10^{15} 和 1×10^{16} 离子/ cm^2 , 注入能量为 $1.2\ \text{keV}$ 32S^+ , 注入深度大约 $40\ \text{nm}$ 。离子注入后采用快速热退火方式修复晶硅表面缺陷。P型单晶硅背面采用热扩散技术高掺杂硼 $10^{20}\ \text{cm}^{-3}$ 。实验中使用 $1\ \text{kHz}$ 的飞秒脉冲激光进行微纳加工, 其核心参数包括 100-fs 、 $800\ \text{nm}$ 的中心波长, 激光通量为 $0.5\ \text{J}/\text{cm}^2$ 。具体操作步骤为: 将直径 $200\ \mu\text{m}$ 的激光光斑通过焦距为 $10\ \text{cm}$ 的透镜聚焦于真空腔中的硅衬底, 形成 $10\ \text{mm}\times 10\ \text{mm}$ 的方形图案区域, 单个脉冲的平均能量密度为 $0.48\ \text{J}/\text{cm}^2$; 激光加工工艺结束后采用快速热退火设备在氮气气氛中 $600\ ^\circ\text{C}$ 下进行 $30\ \text{min}$ 热退火。

本文使用日本 Shimadzu 公司生产的配备积分球检测器的 UV3600 型号 UV-Vis-NIR 分光光度计对微结构硅的反射率 (R) 和透射率 (T) 进行测量, 通过 $A=1-R-T$ 计算吸收率 (A)。载流子的浓度和迁移率通过霍尔效应测试系统在室温下测量获取。为了研究硅材料中的硫杂质形成的杂质态/中间能级是否增强了硅在近红外至中红外波段的光谱响应, 采用参考文献 [8-10] 中描述的傅里叶变换 (FTIR) 光电流光谱测试方法。测试原理为: FTIR 发出的

红外光经内部的迈克逊干涉仪调制后输出至外部光路, 该光束通过偏振片后变为 s 或 p 线偏振光, 经过 $200\ \text{Hz}$ 的信号调制后辐照样品表面, 样品产生的光电流随后输入到锁相放大器, 经解调后的直流信号进一步反馈至 FTIR 光谱仪。最终, 在步进扫描的模式下获得样品在近红外至中远红外波段的光电流频谱。具体操作步骤为: 将调制的 FTIR 球状光源聚焦于微结构硅的光电二极管样品, 其产生的光电流可以通过外部锁相放大器进行解调, 最后反馈回 FTIR 的外部端口收集数据。

2 实验结果与分析

图 1 显示了采用不同离子剂量注入的硅样品的吸收率。可以看出, 采用脉冲激光熔化处理的对硅样品进行微结构加工, 其在可见光和近红外光谱范围内显示出最高的吸收率, 而未采用激光熔化处理方式制备的样品显示出最低的吸收率。然而, 后续的热退火工艺会降低微结构硅在近红外区域的光谱吸收。飞秒激光熔化处理的微结构硅具有较高的可见至近红外光谱吸收, 这主要归因于硫元素掺杂诱导的杂质能级吸收和微结构表面产生的光捕获效应。



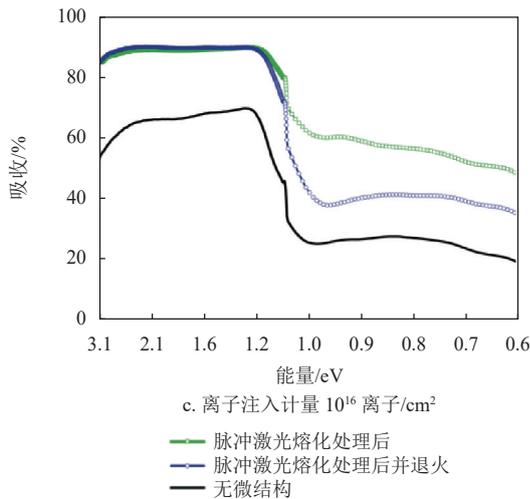


图 1 不同离子剂量注入的硅样品吸收率测试

图 2a 显示硅中硫元素掺杂剂形成了杂质能带，引起了传统硅材料光学带隙范围以外的近红外至中红外光谱吸收。因此，硫掺杂硅材料在近红外光谱范围内显示出高吸收率。同时，脉冲激光熔化重建硅表面后产生了一系列的微型锥体结构，导致入射光的多次反射和吸收，如图 2b 所示。热退火处理工艺明显降低了近红外光谱范围内的吸收率，这主要是由两个方面引起：1) 退火消除了微结构硅表面的纳米结构，降低光捕获效应^[11]；2) 退火导致硅基体材料内的化学键重排，导致硫杂质的光学失活^[12]。

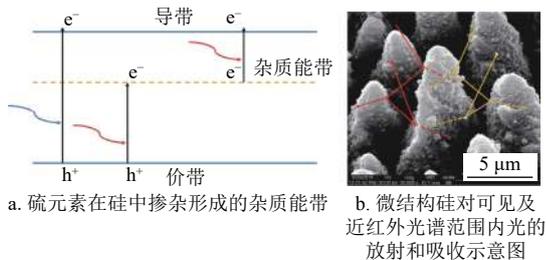


图 2 微结构硅对可见及近红外光响应机理示意图

由于相同的激光参数加工产生的微结构硅样品表面结构相似，因此，近红外光谱范围内的吸收强度主要取决于掺杂剂的杂质剂量^[13]。这也从侧面验证了在近红外光谱范围内观察到的微结构硅样品吸收率的大幅增强实际上取决于硫元素的相关能级（~614 meV）。进一步地，在热退火过程之前，微结构硅样品的吸收率相对于掺杂剂量没有显著变化，如图 3 所示。离子注入剂量为 10^{16} 、 10^{15} 离子/ cm^2 的微结构硅样品表现出相似的吸收率，而以 10^{14} 离子/ cm^2 注入的微结构硅样品表现出不明显的下降。

经过热退火工艺处理后，不同离子注入剂量的微结构硅样品吸收率均有所下降。文献 [14] 认为热退火过程中晶粒会扩散到过饱和硫元素掺杂剂和缺陷的晶界处。这些缺陷包括空位、悬空键和浮动键。一旦缺陷扩散至晶界处，它们将不再对硅中杂质带的近红外吸收做出贡献，从而减少了对微结构硅样品对近红外至中远红外光谱的吸收。此外，当退火温度达到 $650\text{ }^\circ\text{C}$ 以上时，硅禁带中的硫元素才会发生显著的再分布^[15]。在此过程中，S 原子与缺陷簇复合，这意味着 S 原子将在硅体材料表面相互键合。这种键合现象导致有效的硫元素掺杂浓度活性降低。

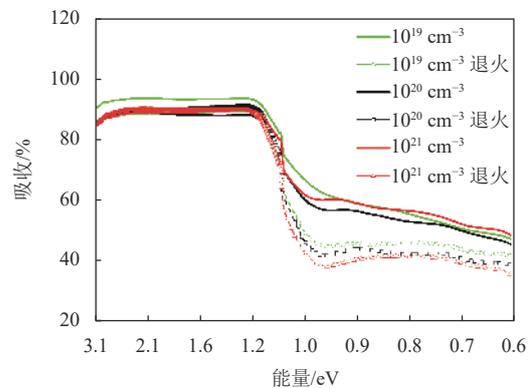


图 3 不同离子注入剂量的微结构硅样品退火前后吸收率对比

进一步对不同离子注入剂量的微结构硅的载流子密度和迁移率进行霍尔测试，结果如表 1 所示。随着离子注入剂量的增加，体材料的单层密度逐渐增加，而迁移率不断降低。根据半导体 Shockley-Read-Hall (SRH) 复合效应，在硅和锗等间接带隙半导体材料中，载流子寿命随着掺杂浓度的增加而降低^[16]。迁移率降低导致载流子复合概率增加，电子寿命降低。因此，随着硫元素掺杂剂量的增加迁移率降低的结论与 SRH 复合效应一致。热退火工艺过程中，由于热扩散效应，体材料的单层载流子密度显著降低。

表 1 不同样品的霍尔测试结果对比

参数	传统硅材料	10^{14} 离子/ cm^2	10^{15} 离子/ cm^2	10^{16} 离子/ cm^2
单层载流子密度/ $\text{e}\cdot\text{cm}^{-2}$	10^{12}	1.2×10^{14}	2.5×10^{14}	9.3×10^{14}
迁移率/ $\text{cm}^2\cdot\text{Vs}$	1 150	350	330	100

对快速热退火后的微结构硅样品进行器件制备。采用热蒸发的方法在硅样品上下表面沉积

500 nm 的铝金属薄膜, 器件结构如图 4a、图 4b 所示。为了获得良好的器件欧姆接触, 将沉积铝电极的微结构硅样品在氮气气氛中 400°C 退火 20 min。其近红外至中远红外波段光谱的响应曲线结果如图 4c 所示。从图可以看出, 3 种不同离子注入剂量情况下微结构硅样品均在 $\sim 0.96 \mu\text{m}$ 处存在显著峰值, 起源于硅器件中电子-空穴对的产生。然而, 注入剂量 10^{14} 离子/cm² 获取的微结构硅具有更高的可见和近红外光谱响应度。根据 PN 结原理, 电子空穴对由 PN 结内部的内建电池分离并在铝接触电极处收集。由于硫元素掺杂在硅本体材料中, 在 $1.1 \mu\text{m}$ 附近也观察到了较宽的响应峰值, 归因于硫掺杂剂

扩展了近红外波段的光谱响应。进一步表征注入剂量在 10^{14} 离子/cm² 样品的中长波红外波段响应光谱如图 4d 所示。在中波红外波段仍存在两个宽峰: 一个显示峰值在 $1.2\sim 1.8 \mu\text{m}$ 之间, 另一个显示峰值位于 $1.8\sim 3.7 \mu\text{m}$ 之间。此外, 也观察到两个突出的峰值范围 ($3.7\sim 5 \mu\text{m}$ 和 $5\sim 6.4 \mu\text{m}$), 这两个峰值范围对应于硫元素杂质在硅本征材料中的杂质能级在导带以下约 0.2 eV。假设上述 4 个峰值范围与硫掺杂剂在硅材料中的杂质能级有关, 每个峰值都对应于一个 S 原子杂质能带。因此, 本文将对应于最长波长的起始波长近似地定义为 $E=hc/\lambda$ 。最长波长意味着最低的能量, 定义为起始能量。

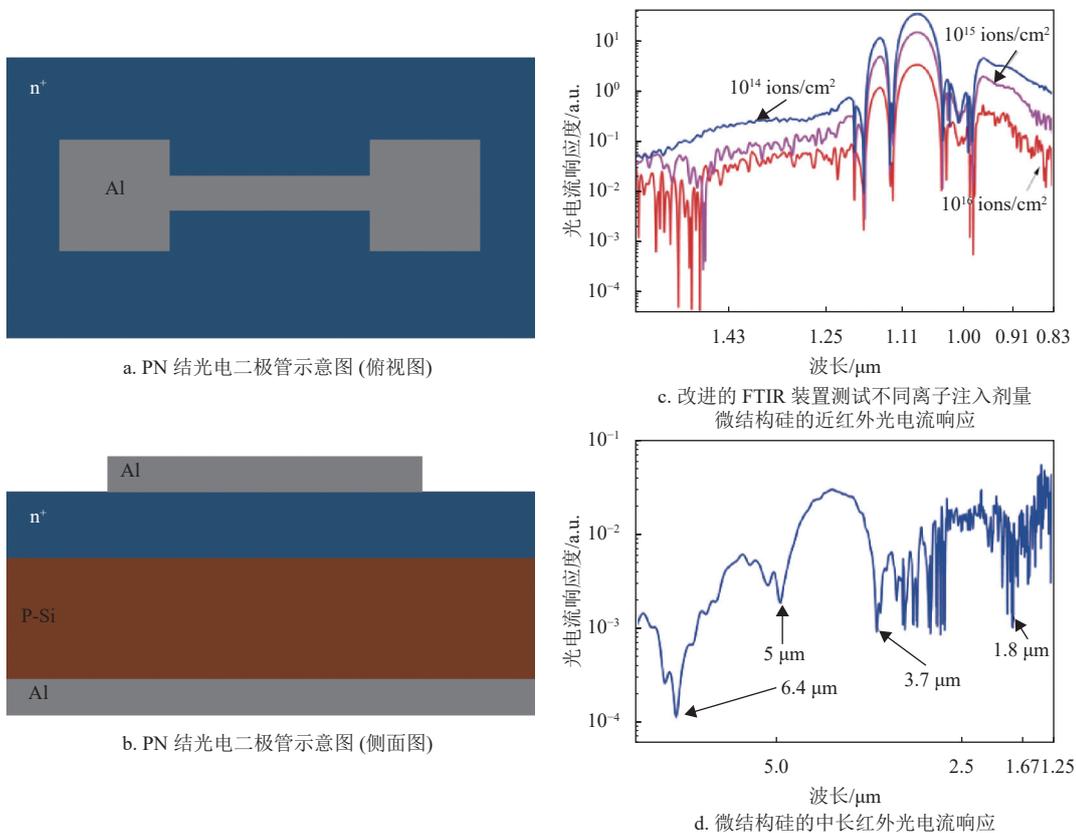


图 4 基于微结构硅的光电二极管性能示意图

表 2 说明了与可见至中长波红外光响应光谱特征相对应的 S 原子杂质能级。这一结果与参考文献中已知的硫能级一致。特别是表中列出的 3 个显著的近红外光谱响应特征 (对应的 S 原子杂质能带分别为 S^+ 、 S^0 和 S_2^0) 与文献 [17] 研究完全一致。上述改进的 FTIR 光电流测试充分验证了硫杂质在硅的带隙深处引入了各种电子态, 且其形成的深能级陷阱会通过非辐射复合降低载流子寿命 [18], 进而降

低了将光生载流子转化为光电流的效率。

表 2 硅材料中 S 原子杂质能带对应的中长波红外光谱响应特征峰

起始波长	起始能量	对应的 S 原子能级
1.8 μm	689 meV	S^+ (614 meV)
3.7 μm	335 meV	S^0 (318 meV)
5.0 μm	248 meV	S_c^+ (X_1) (248 meV)
6.4 μm	192 meV	S_2^0 (188 meV)

对该 PN 型光电二极管进行光暗电流 I-V 曲线测试, 光电流的测试采用 1 064 nm 半导体激光器, 功率为 0.01 W, 测试结果如图 5 所示。I-V 结果证实了在硅衬底和掺杂 S 层之间形成了良好的欧姆接触。在 2.5 V 偏压情况下, 暗电流密度为 0.187 mA/cm², 比之前报道的研究工作性能更好。当光电二极管在 1 064 nm 激光照射下工作时, 激光功率为 0.01 W, 硫元素掺杂的微结构硅 PN 光电二极管表现出高的光电流效应, 这与本文使用改进的 FTIR 得到的光电流响应结果一致。

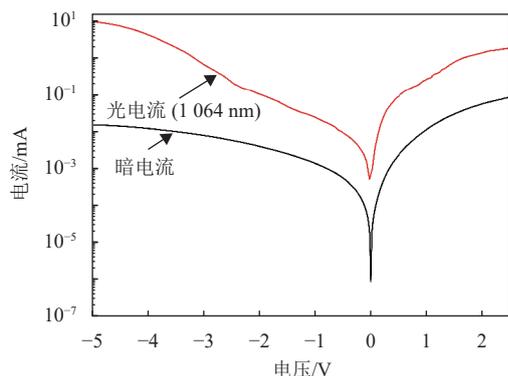


图 5 10¹⁴ 离子/cm² 的微结构硅光电二极管光暗电流 I-V 曲线

3 结束语

本文通过对硅材料进行不同剂量的硫元素离子注入, 结合脉冲激光熔化处理和快速热退火技术, 得到以下结论。

- 1) 离子注入硫元素掺杂会引起硅在近红外光谱范围内吸收增强, 拓展本征硅的光学吸收范围;
- 2) 采用脉冲激光熔化技术能够实现硫元素在硅中一定厚度的超掺杂。基于超掺杂硅的 PN 光电二极管表现出近红外至中长波红外光谱响应, 充分验证了掺杂硫元素能够在硅禁带中引入杂质能带, 引起光生载流子的产生。

综上, 在构建结构硅的近红外图像传感器时, 适当地优化硫族元素的注入浓度、注入深度和微结构的纵深比, 可改善掺杂层与衬底的内建电场, 提高光电二极管的光电流; 通过后续退火工艺参数的优化, 能够极大地降低器件暗电流, 减少离子注入和激光加工工艺带来的晶体缺陷问题。这些改进的方案使微结构超掺杂硅光电二极管更适用于低成本宽带红外硅基探测器。

参 考 文 献

- [1] 黄璐. 基于黑硅/多孔硅 PIN 光电探测器的仿真研究[D]. 成都: 电子科技大学, 2012.
HUANG L. Simulation research of PIN photodetector based on black silicon/porous silicon, master dissertation[D].

- Chengdu: University of Electronic Science and Technology of China, 2012
- [2] FARD M M P, WILLIAMS C, COWAN G, et al. High-speed grating-assisted all-silicon photodetectors for 850 nm applications[J]. *Optics Express*, 2017, 25(5): 5107-5118.
- [3] SAINIEMI L, JOKINEN V, SHAH A, et al. Non-reflecting surfaces: Non-reflecting silicon and polymer surfaces by plasma etching and replication[J]. *Advanced Materials*, 2011. DOI: 10.1002/adma.201090164.
- [4] 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.
- [5] De La RUBIA T D, GILMER G H. Structural transformations and defect production in ion implanted silicon: A molecular dynamics simulation study[J]. *Physical review letters*, 1995, 74(13): 2507.
- [6] SHER M J, MAZUR E. Intermediate band conduction in femtosecond-laser hyperdoped silicon[J]. *Applied Physics Letters*, 2014, 105(3): 032103.
- [7] SHER M J, 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.
- [8] SHAINLINE J, ELSTON S, LIU Z, et al. Subwavelength silicon microcavities[J]. *Optics Express*, 2009, 17(25): 23323-23331.
- [9] LI Z, ZHANG T, YU J, et al. Enhancement mechanisms of sub-bandgap broadband absorption in pyramid-structured silicon[J]. *Journal of Applied Physics*, 2021, 130(16): 163101.
- [10] LIU Z, KIM J H, FERNANDES G E, et al. Room temperature photocurrent response of PbS/InP heterojunction[J]. *Applied Physics Letters*, 2009, 95(23): 231113.
- [11] CAREY J E I. Femtosecond-laser microstructuring of silicon for novel optoelectronic devices[M]. Massachusetts: Harvard University, 2004.
- [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] JANZÉN E, STEDMAN R, GROSSMANN G, et al. High-resolution studies of sulfur-and selenium-related donor centers in silicon[J]. *Physical Review B*, 1984, 29(4): 1907-1918.
- [14] SHEEHY M A, TULL B R, FRIEND C M, et al. Chalcogen doping of silicon via intense femtosecond-laser irradiation[J]. *Materials Science and Engineering:B*, 2007, 137(1-3): 289-294.
- [15] WILSON R G. Depth distributions of sulfur implanted into silicon as a function of ion energy, ion fluence, and anneal temperature[J]. *Journal of Applied Physics*, 1984, 55(10): 3490-3494.
- [16] YAKIMOV A, KIRIENKO V, TIMOFEEV V, et al. Influence of delta-doping on the hole capture probability in Ge/Si quantum dot mid-infrared photodetectors[J]. *Nanoscale Research Letters*, 2014, 9(1): 1-6.
- [17] GUENTHER K M, GIMPEL T, TOMM J W, et al. Excess carrier generation in femtosecond-laser processed sulfur doped silicon by means of sub-bandgap illumination[J]. *Applied Physics Letters*, 2014, 104(4): 042107.
- [18] SHOCKLEY W, JR READ W T. Statistics of the recombinations of holes and electrons[J]. *Physical Review*, 1952, 87(5): 835.