

综述

## 硅纳米线阵列光电探测器研究进展\*

刘晓轩<sup>1)</sup> 孙飞扬<sup>1)</sup> 吴颖<sup>1)</sup> 杨盛谊<sup>1)†</sup> 邹炳锁<sup>2)</sup>

1) (北京理工大学物理学院, 纳米光子学与超精密光电系统北京市重点实验室, 北京 100081)

2) (广西大学资源环境与材料学院, 南宁 530004)

(2022年12月2日收到; 2022年12月25日收到修改稿)

硅(Si)作为最重要的半导体材料之一,被广泛应用于太阳能电池、光电探测器等光电器件中。由于硅和空气之间的折射率差异,大量的入射光在硅基表面即被反射。为了抑制这种反射带来的损失,多种具有强陷光效应的硅纳米结构被研发出来。采用干法蚀刻方案多数存在成本高昂、制备复杂的问题,而湿法蚀刻方案所制备的硅纳米线阵列则存在间距等参数可控性较低、异质结有效面积较小等问题。聚苯乙烯微球掩膜法可结合干法及湿法蚀刻各自的优点,容易得到周期性硅纳米线(柱)阵列。本文首先概述了硅纳米线结构的性质和制备方法,总结了有效提升硅纳米线(柱)阵列光电探测器性能的策略,并分析了其中存在的问题。进而,讨论了基于硅纳米线(柱)阵列光电探测器的最新进展,重点关注其结构、光敏层的形貌以及提高光电探测器性能参数的方法。最后,简要介绍了其存在的主要问题及可能的解决方案。

**关键词:** 硅纳米线, 硅纳米线阵列, 干法蚀刻和湿法蚀刻, 金属辅助化学蚀刻, 光电探测器**PACS:** 85.60.Gz, 42.70.Gi, 68.47.Fg, 78.67.Bf**DOI:** 10.7498/aps.72.20222303

## 1 引言

硅作为地球上最丰富的元素之一,具有高导热性、高硬度和低密度等独特性能。此外,很容易对硅进行n型(或p型)掺杂,可以制造无缺陷的高纯度硅晶片,这些特性使其成为制造各种半导体器件的关键元素<sup>[1-4]</sup>。硅具有较小的带隙、优越的光捕获能力和快速的电荷传输能力,是构建宽带光电探测器的理想半导体。硅光电探测器主要用于紫外到近红外(NIR)区域的光电探测<sup>[5-9]</sup>。然而,硅的间接带隙和有限的吸收范围严重限制了硅基光电探测器的性能和应用。

为了改善硅基光电探测器的器件性能,研究者对硅基进行纳米结构改造或构建互补半导体异质

结<sup>[10-14]</sup>。在这些方案中,通过金属辅助化学蚀刻(metal-assisted chemical etching, MACE)制备的硅纳米结构(如硅纳米线或纳米柱等),因其拥有卓越的收集光的能力及构建硅基/互补半导体异质结的潜力而备受关注。相关研究显示,通过MACE制备的硅纳米结构可以有效拓宽硅基光电探测器的响应波段,在制备柔性硅基光电探测器方面具有巨大的潜力<sup>[15-17]</sup>。同理,它在太阳能电池、热电器件、医用生物传感和药物输送等方面也有巨大的应用潜力。

本文首先分析了硅的MACE原理及其影响因素,然后介绍了由MACE方法制备的硅纳米线(或硅纳米柱)光电探测器、采用不同方法增强硅纳米线(柱)阵列光电探测器的研究进展和柔性硅基纳米线(柱)阵列的发展趋势,以及硅基光电探测

\* 国家重点研发计划(批准号:SQ2019YFB220038)、国家自然科学基金(批准号:1227041254)、中央高校基本科研业务费(批准号:020CX02002, BITBLR2020013)和广西大学“省部共建特色金属材料与组合结构全寿命安全国家重点实验室”开放基金(批准号:2021GXYSOF18)资助的课题。

† 通信作者。E-mail: [syyang@bit.edu.cn](mailto:syyang@bit.edu.cn)

器的表面钝化. 最后, 对硅基光电探测器的发展进行了总结和展望.

## 2 硅的 MACE 制备原理

硅的 MACE 是指用贵金属颗粒 (或薄膜) 对硅基进行湿法蚀刻. 其具体步骤为: 1) 通过物理或化学方式将贵金属颗粒 (或薄膜) 沉积在硅表面上; 2) 用混合有氧化剂的氢氟酸 (HF) 水溶液对贵金属颗粒 (或薄膜) 进行催化, 促进硅的蚀刻. 由于其成本低廉、操作简单和可控等特性, MACE 是目前最流行的“自上而下”的硅微纳米结构制造方法之一.

对硅基的 MACE 开创性研究始于 20 世纪 90 年代初. 1993 年, Ohmi 等<sup>[18]</sup>指出, 超清洁硅片表面 (即完全没有颗粒、有机杂质、金属杂质、天然氧化物、表面微粗糙和吸附杂质的表面) 对于实现超大规模集成生产至关重要. 故而, 对金属颗粒的行为, 特别是对硅晶片表面上的贵金属离子和颗粒在湿式化学清洗溶液中的行为进行了广泛的研究, 以了解金属沉积的基本机制以及如何将其从硅表面有效地去除.

1994 年, Morinaga 等<sup>[19]</sup>发现, 贵金属阳离子可与硅的界面实现电荷转移, 并以金属状态沉积在硅表面, 而在金属沉积物附近的硅被诱导氧化, 被氧化的硅在稀氢氟酸溶液中被溶解, 从而导致硅表面出现凹坑和微观粗糙面. 贵金属阳离子还原是将硅的导带电子传导出去或者向硅的价带注入空穴来实现对硅的蚀刻.

图 1 所示为湿法蚀刻过程中硅表面上的铜沉积以及铜诱导蚀刻的机制. 首先, 铜离子从硅衬底提取电子, 并以金属铜的形式沉积在硅衬底上. 由于铜原子核比硅的电负性更高, 因此会吸引硅中的电子, 使铜带负电. 附近的铜离子会沉积在铜核周围, 随着铜离子的持续沉积, 铜核成为更大的颗粒, 铜颗粒下方的硅表面释放出与铜离子所需的电子, 从而产生氧化硅<sup>[19,20]</sup>. 在经过混有稀氢氟酸的过氧化氢溶液处理后, 硅表面会出现许多小孔; 而对于没有金属颗粒的硅表面, 并未观察到与初始状态之间的明显差异.

1995 年, Morinaga 等<sup>[21]</sup>认为金的电负性高于硅, 金会从硅中吸取电子, 从而在两者接触面的附近诱导硅氧化物. 此外, 由于氢氟酸对 SiO<sub>2</sub> 的腐蚀速率始终高于 SiO<sub>2</sub> 的形成速率, 故而硅可以发

生局部过度的氧化溶解, 导致硅表面因不规则蚀刻而出现微观的粗糙面.

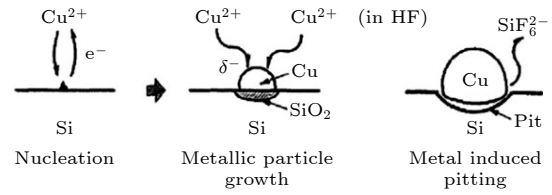


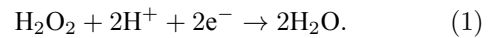
图 1 金属辅助硅蚀刻的微观解释<sup>[19]</sup>

Fig. 1. Microscopic interpretation of metal-assisted chemical etching<sup>[19]</sup>.

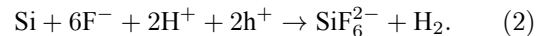
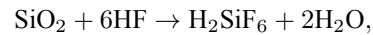
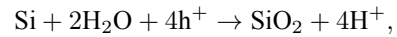
过去大量研究都聚焦在揭示硅片在含有强氧化剂 (如贵金属离子、硝酸盐、硝酸、过氧化氢和溶解氧等) 的氢氟酸水溶液中的 MACE 机制. 研究表明, MACE 工艺的蚀刻效果与蚀刻剂成分和硅的掺杂类型相关.

2005 年, Peng 等<sup>[22-24]</sup>系统地研究了硅在含有氧化剂的氢氟酸水溶液中的 MACE 特性, 发现金属颗粒会导致其下方的硅快速溶解, 并在蚀刻过程中沿同一方向移动, 直到原被蚀刻的硅所在处. 硅的持续溶解和金属颗粒的统一运动最终导致硅微纳米结构 (如纳米线和纳米孔) 的形成. 研究认为, 电耦合金属-硅自发地构建了一个微观短路原电池, 其中金属充当氧化还原的局部阴极, 而金属下方的硅充当局部阳极, 并在氢氟酸溶液中被氧化和溶解. 为了简单起见, 他们研究最广泛使用的 Ag-Si-HF:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 金属辅助蚀刻体系. 实验结果表明硅在 MACE 过程中的溶解 (包括阴极和阳极反应的两个半电池反应) 可用下面的方程式表示.

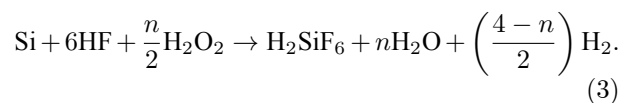
金属表面氧化剂的阴极还原反应:



硅与金属接触的阳极氧化反应:



总的反应过程为



金属/硅表面会发生额外的贵金属离子的阴极还原反应, 因为它们的金属形态可能会溶解在氧化性的氢氟酸溶液中, 而强氧化性溶液环境不利于氢

离子的阴极还原. 显然, 除了金属/硅界面处的硅溶解外, 硅的 MACE 过程中涉及的总体电化学反应与在含有强氧化剂的氢氟酸水溶液对硅进行电化学反应或染色蚀刻的电化学反应相同<sup>[25,26]</sup>.

### 3 MACE 工艺的影响因素

1960 年, Turner<sup>[27]</sup> 认为, 在含有氧化剂的氢氟酸水溶液中对硅进行湿法蚀刻是一个电化学过程, 其中硅氧化和溶解发生在局部阳极区域, 而氧化剂在局部阴极区域被还原. 他们认为, 腐蚀下陷坑主要在阳极处形成, 而在阴极处会形成山丘状突起. 然而, 由于硅表面上的给定区域都被阳极和阴极不断交替覆盖, 蚀刻过程是随机的且不可控.

受此想法的启发, 2002 年 Peng 等<sup>[28]</sup> 提出了硅微纳米结构的制造方法, 将微纳米级阳极 (或阴极) 位置固定, 从而在混有氧化剂的氢氟酸水溶液中对硅进行选择性腐蚀, 该方案无需掩膜. 大面积硅微纳米结构 (例如高纵横比的硅纳米线 (silicon nanowire, Si-NW) 和纳米孔) 可以在硅表面上形成. 经过多次试验, 这种“自组装纳米电化学”的方法首次在氢氟酸-硝酸银水溶液中实现. 他们将硅的选择性蚀刻归因于浸没在氢氟酸-硝酸银水溶液中的硅表面上自发产生的许多微观局部金属原电池. 并纠正<sup>[22]</sup> 了最初提出的不正确的蚀刻工艺<sup>[28]</sup>.

对硅衬底用氢氟酸-硝酸银水溶液蚀刻之后, 可看到除了 Si-NW 阵列顶部的银树枝状薄膜外, 在 Si-NW 阵列和完整 Si 衬底之间的界面处有许多银纳米颗粒. 此外, 其横截面的扫描电子显微镜 (scanning electron microscope, SEM) 照片可证实银纳米颗粒对硅的选择性蚀刻<sup>[29,30]</sup>.

2003 年, Peng 和 Zhu 等<sup>[31]</sup> 发现在 HF-KAuCl<sub>4</sub> 水溶液中, 硅表面可以生成定向 Si-NW. 2005 年, Peng 等<sup>[22]</sup> 认为硅的 MACE 工艺是一种有前途的硅微机械加工技术, 可得到形貌可控的硅微纳米结构 (如纳米线和纳米孔), 也可通过物理气相沉积和光刻技术 (如纳米球光刻) 在硅表面上制备具有活性的金属催化剂图案. 2006 年, Peng 等<sup>[23]</sup> 研究了硅在 HF 水溶液中的 MACE 工艺, 并将“一步”蚀刻工艺发展为“两步”蚀刻工艺: 1) 金属催化剂 (如 Ag, Au, Pt, Cu 等) 的沉积; 2) 氧化剂 (如硝酸和硝酸盐、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 等) 和 HF 溶液对硅的金属催化蚀刻. 研究发现, Si-NW 的形成是由于金属/硅界面处硅氧化的同时发生了 HF 溶液对氧化硅的各向异性

蚀刻. 蚀刻的区域取决于硅表面上金属的排列情况.

文献<sup>[32, 33]</sup> 研究发现, 金属颗粒的运动方向是高度定向、均匀、并优先沿着硅的晶向. 除催化剂外, 还发现通过控制蚀刻温度和蚀刻剂成分可以改变硅的 MACE 蚀刻方向, 从而产生复杂的硅超结构, 如锯齿状纳米线<sup>[34–36]</sup> 等.

然而, 上述形成硅超结构的方法复杂且耗时. Chen 等<sup>[37]</sup> 通过调整蚀刻剂的成分或黏度来改变其扩散率、蚀刻方向和蚀刻时间, 成功实现了“一步法”扩散控制的 MACE 方法制备锯齿状 Si-NW. 他们还证实, 该锯齿状 Si-NW 阵列可以使硅表面超疏水, 并且在宽波长范围内比竖直 Si-NW 阵列具有更好的抗反射光的能力.

借助于纳米球光刻技术, 2007 年 Huang 等<sup>[38]</sup> 利用 MACE 法制备了可控直径、长度和密度的 Si-NWs 阵列, 如图 2 所示. 在诸多报道中, 也将这种 Si-NWs 阵列更确切地定义为硅纳米柱 (Si nanopillars, Si-NPs) 阵列<sup>[39]</sup>. 该技术可分为四步来实现: 1) 通过自组装技术在硅衬底表面获得单层的聚苯乙烯微球; 2) 利用反应离子蚀刻 (reactive ion etching, RIE) 工艺来减小纳米球的直径, 从而形成有序的非紧密堆积纳米球; 3) 采用非紧密堆积的聚苯乙烯微球单层膜作为掩膜, 将银蒸发到硅衬底表面上, 从而形成具有六边形孔阵列的银催化剂膜; 4) 利用 MACE 的方法在氢氟酸-过氧化氢混合溶液中制备参数可控的硅纳米柱阵列.

2008 年, Hochbaum 等<sup>[40]</sup> 发现, 使用 MACE 法制备的硅纳米线阵列的表面较粗糙, 并且高掺杂的 p-Si 衬底在 HF:AgNO<sub>3</sub> 水溶液中生成了单晶介孔 Si-NWs.

2011 年开始, Hildreth 等<sup>[41–45]</sup> 对硅的 MACE 方法中涉及的电化学反应的各个细节进行了深入研究, 从实验和理论上揭示了金属/硅界面处的能带弯曲会影响空穴传输, 从而影响硅的 MACE 行为.

2018 年, Wang 等<sup>[42]</sup> 提出, 随着 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 浓度的增大, 过多的空穴会积累在 Si/Ag 界面处. 进而产生额外的偏压, 从而改变界面的能带弯曲情况. 在低 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 浓度下, p-Si 的 MACE 速率快于 n-Si 的, 而在高 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 浓度时, 硅的 MACE 速率与掺杂类型无关. 由于 Si/Ag 界面区域存在过多的空穴积累, 因此会产生自发电场, 并诱导硅蚀刻. 该模型表明, 蚀刻的硅纳米线的尺寸和形态不仅受到金属颗粒的影响, 还受到氧化剂浓度的显著影响.

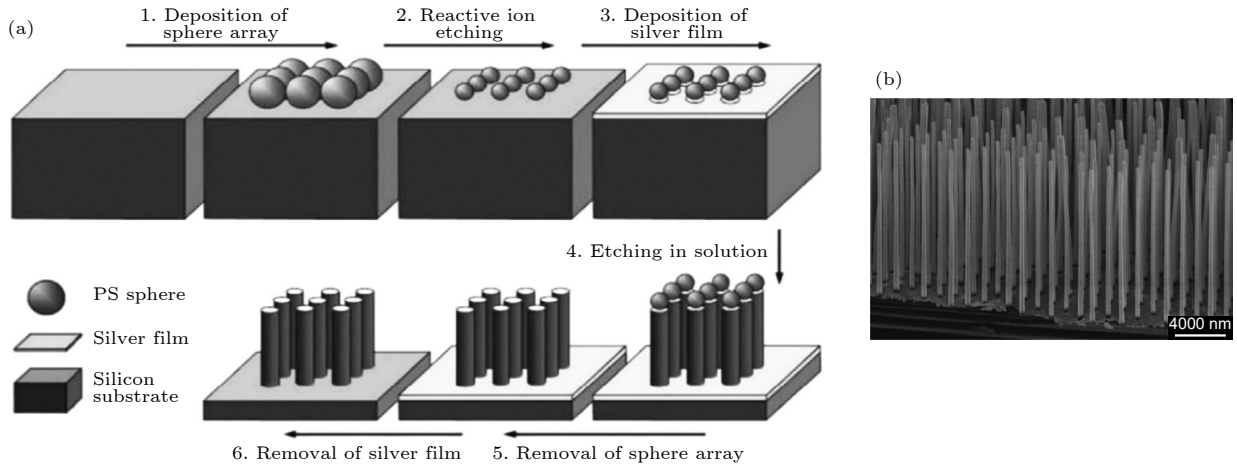

 图 2 硅纳米柱阵列的蚀刻流程 (a) 和蚀刻好的 Si-NPs 阵列示意图 (b)<sup>[38]</sup>

 Fig. 2. Etching process for Si-NPs array (a) and the schematic diagram of etched Si-NPs array (b)<sup>[38]</sup>.

## 4 硅纳米线阵列光电探测器

### 4.1 光电探测器的性能参数

光电探测器是一种将光信号转化为电信号的装置. 外部入射光照射到硅基探测器光敏层, 硅作为光敏层吸收入射光子 (光子能量大于硅的禁带宽度) 产生光生载流子, 在外加电场 (或内建电场) 的作用下, 光生载流子发生分离、漂移并分别被正、负极所收集, 向外部输出电流转换为电信号, 完成整个光信号向电信号的转换. 图 3 所示为在光照射下在硅光敏层中产生光生载流子的原理示意图, 其中  $h$  是普朗克常量,  $\mu$  是入射光子频率,  $E_c$  是导带,  $E_v$  是价带,  $E_g$  是禁带宽度.

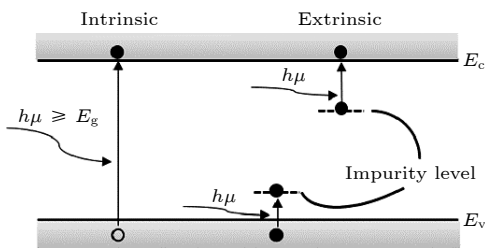


图 3 在光照射下, 硅光敏层中产生光生载流子的原理示意图

Fig. 3. Schematic diagram for photogenerated carriers in silicon photosensitive layer under illumination.

通常, 光电探测器的性能采用几个重要参数进行评价, 即响应率 ( $R$ )、比探测率 ( $D^*$ )、外量子效率 ( $EQE$ )、响应时间和“开/关”电流比  $K$ <sup>[46]</sup> 等.

响应率 ( $R$ ) 定义为单位功率的入射光在光电探测器有效面积上产生的光电流. 通常表示为

$$R = (I_p - I_d)/(P_{opt} \cdot S), \quad (4)$$

其中  $I_p$  为光电流,  $I_d$  为暗电流,  $P_{opt}$  为入射光功率密度,  $S$  为有效照射面积.  $R$  反映光电流的光电转换能力.

比探测率 ( $D^*$ ) 表征器件可探测到的弱光程度, 用于衡量器件的灵敏度.  $D^*$  定义为每二次方根探测器面积、每单位方均根入射辐射功率在 1 Hz 带宽处的方均根信噪比 (SNR), 其定义如下:

$$D^* = \frac{(A_d \Delta f)^{1/2}}{\Phi_e} (SNR), \quad (5)$$

其中  $\Delta f$  为电带宽,  $A_d$  为探测器的有效面积,  $\Phi_e$  为入射辐射功率.

外量子效率 (EQE) 定义为单位时间内输出的电子-空穴对与入射光子的数量之比. 其表达式如下:

$$EQE = \frac{I_p/e}{P_{opt}/(h\nu)}, \quad (6)$$

其中  $e$  是基本电荷,  $h$  和  $\nu$  分别表示普朗克常数和入射光的频率.

响应时间是指光电探测器将入射的光信号转化为电信号的弛豫时间, 用来表征光电探测器追踪快速变化光信号的能力. 响应速度由电流的上升时间 ( $\tau_r$ ) 和下降时间 ( $\tau_f$ ) 表示. 通常,  $\tau_r$  ( $\tau_f$ ) 定义为从最大电流的 10% (90%) 到 90% (10%) 的上升 (下降) 时间.

“开/关”电流比  $K$  是器件在光照下产生的光电流与在无光照下的暗电流的比值, 其计算公式为

$$K = I_p/I_d, \quad (7)$$

其中  $I_p$  为光照条件下器件的电流,  $I_d$  为无光照下器

件的暗电流. 一般而言, 器件的“开/关”电流比越大, 则器件的性能越好.

## 4.2 提升硅基光电探测器性能的途径

通常, 提升硅光电探测器特性的有效途径有两条: 1) 对硅基底进行硅纳米结构化改造, 包括 0D 量子点、1D 纳米线阵列和有序纳米金字塔等. 通过这些几何结构的改造, 可以实现卓越的集光能力和高效的电荷收集效率, 从而提升器件性能. 2) 采用互补半导体对硅基构建异质结, 以利用异质结的独特特性. 特别是, 将硅与异质结能带 (或晶格) 匹配的半导体进行集成已成为改善硅光电探测器性能的常用途径, 并且可以利用这些半导体材料有效地拓宽光电探测器的光谱探测范围. 研究者已将各种纳米结构 (如 0D 纳米颗粒、1D 纳米线/纤维/棒/管、2D 纳米板/片/壁和 3D 纳米膜等) 与硅集成为不同的异质结并应用于光电探测器, 在过去几十年中取得了重大进展 [47–51].

### 4.2.1 Si-NW 阵列对硅基光电探测器性能的提升

在 MACE 过程中, 被蚀刻的硅表面逐渐变黑, 故而该硅基底被命名为“黑硅”[22]. 在太阳光照射下, 其显著增强的光捕获特性归因于以下原因: 1) 超大的比表面积; 2) 亚波长结构的表面微结构; 3) 折射率沿着蚀刻深度的梯度变化. 研究表明, 这种纳米结构可以将整个可用太阳光谱 (350–1000 nm) 的光学反射率降低到 2% 以下, 这种陷光结构能通过提高光吸收来提升光电流, 从而提升太阳电池等光电器件的性能 [52,53].

大多数硅基光电探测器对可见光和近红外 (NIR) 光具有很强的灵敏度, 然而, 紫外光在硅中的穿透深度较浅 (如  $\lambda < 370$  nm 时, 其穿透深度小于 20 nm), 硅的反射系数较大, 导致硅基光电探测器的紫外光区域响应较弱, 因而对紫外光的灵敏度相对较弱 [54]. 为了实现紫外光探测, 通常在硅基光电探测器上安装额外的滤光片, 以阻挡可见和红外光子, 这无疑会增加光电探测器制备的成本及复杂性 [55].

研究表明, 亚波长直径的半导体纳米结构可诱发不同的“漏模共振”(即 leaky mode resonances, LMRs) 模式, 包括 TM(横向磁场,  $H_z = 0$ )、TE(横向电场,  $E_z = 0$ )、HE(magnetolectric, TM-like) 和 EH(electromagnetic, TE-like). 其中 HE 与 EH

是被空气包围的无限长介质圆柱的特征值方程在方位模阶大于零情况下的两个解 [55–58]. 这些 LMRs 可以选择性地增强特定光谱区域的光吸收, 这有助于调整相关的光吸收特性.

2009 年, Cao 等 [57] 基于 LMRs 感应场增强理论, 将锗纳米结构直径在 220–20 nm 的范围内进行调控, 其吸收光谱可在 1200–600 nm 的范围内进行调谐.

基于光波导理论的数值模拟, 2012 年 Wang 和 Leu [58] 从理论上预测硅纳米结构可以表现出可调谐和选择性的共振吸收. 通过将直径从 120 nm 调整到 70 nm, 硅纳米结构的吸收峰可从近红外光调整到可见光.

基于上述认知, 2021 年 Wang 等 [59] 提出了一种灵敏的紫外光电探测器, 选择亚波长直径的硅纳米结构作为构建块. 结合有限元法 (finite element method, FEM) 的理论模拟, 通过 MACE 方法制备的硅纳米结构阵列的平均直径为 45 nm 时, 在紫外区域出现吸收峰, 如图 4 所示. 以此纳米结构制成的紫外光电探测器的性能 (如响应率、比探测率和外量子效率等) 比传统宽禁带半导体制成的紫外光电探测器更好.

除了对 365 nm 有明显的光响应外, 单层石墨烯/硅纳米结构异质结紫外光电探测器对 265 nm 深紫外光也很敏感. 然而, 该器件对可见光甚至近红外光的灵敏度很弱. 图 4 反映了该器件在 200–1000 nm 范围内的响应率, 这种在紫外区域具有峰值灵敏度的特殊光谱选择性, 与之前报道的硅纳米结构的最高灵敏度对应于 Si 的固有带隙的光电探测器形成鲜明对比 [60–62].

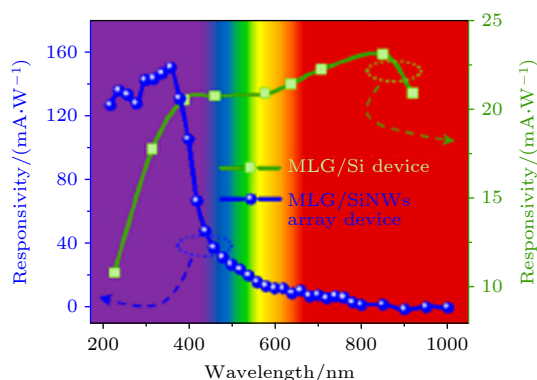


图 4 紫外光敏感的硅基光电探测器器件的光响应与波长的关系曲线 [59]

Fig. 4. Characteristics of responsivity vs. incident wavelength for the silicon-based photodetector which is sensitive to ultraviolet light [59].

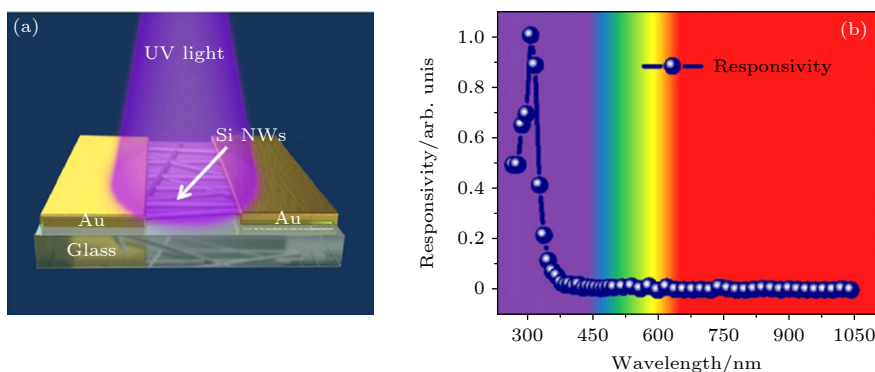


图 5 以硅纳米线为有源层的 MSM 紫外光电探测器结构示意图 (a) 及其响应率与波长的关系曲线 (b)<sup>[17]</sup>

Fig. 5. (a) Schematic diagram for MSM ultraviolet photodetector with silicon nanowires as the active layer and (b) the curve for its responsivity vs. the incident wavelength<sup>[17]</sup>.

#### 4.2.2 水平结构硅纳米线光电探测器

2022 年, Liu 等<sup>[17]</sup>报道了一种水平结构的金属-半导体-金属 (metal-semiconductor-metal, MSM) 紫外光电探测器, 如图 5 所示, 其中硅纳米线的直径约为 36 nm. 该器件对 UVB (ultraviolet B, 中波紫外线: 275—320 nm) 波段光敏感, 但对可见光和近红外区域的光几乎没有吸收. 根据有限元法的理论模拟, 这种特殊的 UVB 光响应与 UVB 区域中相对较强的光吸收有关, 这可以归因于硅纳米线的小直径“漏模共振” (LMR) 的作用. 在 0.1 V 的偏压及 300 nm 光源的照射下, 器件的响应率、外量子效率和比探测率分别为 10.2 A/W,  $4.22 \times 10^3\%$  和  $2.14 \times 10^{10}$  Jones ( $\text{cm} \cdot \text{Hz}^{1/2} \cdot \text{W}^{-1}$ ). 这些器件性能与传统的宽禁带半导体紫外光电探测器大致相当、甚至更好, 表明小尺寸硅纳米柱是未来紫外光电器件很有希望的发展方向.

#### 4.3 金属纳米颗粒对 Si-NW 阵列光电探测器性能的提升

等离子体金属纳米颗粒与硅纳米线阵列的结合也能有效地增强硅基光电探测器的性能<sup>[63]</sup>. 2005 年, Schaadt 等<sup>[64]</sup>通过在硅 p-n 结表面沉积球形金纳米颗粒或制备不同的金纳米结构 (包括二聚体、纳米棒和纳米棱柱), 设计了等离子体增强型光电探测器. 观察到光学吸收和光电流响应的显著增强. 结果表明, 通过金纳米颗粒的等离子体近场响应的影响, 硅纳米线的光电流提高了近 100%.

除了增强光电流外, 金属纳米颗粒可调整硅光电探测器的光谱响应范围. 通常, 硅基光电探测器仅对 1100 nm 以下的光有响应, 这是受到其带

隙 (1.12 eV) 的限制. 然而, 1100 nm 以上的红外光电探测对于许多应用领域至关重要, 包括红外成像、天气预报和军事侦察等方面. 因此, 迫切需要开发简便的方法, 将硅光电探测器的光谱响应范围扩展到 1100 nm 以上的近红外区域. 表面等离子激元通过将能量转换为热电子而无辐射地衰减, 热电子可以在热化之前传输到半导体/金属界面, 并通过肖特基势垒注入半导体的导带, 从而产生光电流.

通过将等离子体纳米颗粒与硅光电探测器耦合, 可以检测能量低于硅带隙的光子. 2017 年, Qi 等<sup>[65]</sup>利用金纳米颗粒修饰的硅金字塔肖特基结构筑了高效的等离子体热电子光电探测器, 成功地将硅光电二极管的响应范围扩展到 1475 nm. 此外, 该肖特基结探测器能探测的暗电流极低 (约  $10^{-5}$  A/cm<sup>2</sup>).

2021 年, Huang 等<sup>[66]</sup>通过垂直 Si-NW 阵列尖端互连成功地制备了基于 Si-NW 的 p-n 结光电探测器 (如图 6 所示). 该光电探测器拥有宽谱探测能力 (650—2200 nm), 在 0 V 偏压及 650 nm 的光照下, 其归一化“明/暗”电流比为 1048.6, 其响应率、比探测率和上升 (下降) 时间分别为 25.11 mA/W、 $1.03 \times 10^{10}$  Jones 和 0.31 ms (0.3 ms). 此外, 他们提出了一种光电流模型, 以解释探测器的高“开/关”电流比和宽谱响应等良好性能. 在 650—980 nm 波长处观察到的光电流主要归因于光电子的带间跃迁, 而在 1200—2200 nm 波段由于硅的吸收非常低, 主要吸收来自于嵌入硅纳米线上的银纳米颗粒产生的等离子体热电子克服了肖特基势垒, 这些热电子注入了 p 型 Si-NW, 这拓宽了探测器在红外波段的响应, 并体现了径向异质结构在提取热电子方面的优势<sup>[67]</sup>. 这一解决方案可能在未来的宽谱光电探测器发展中具有潜在的应用.

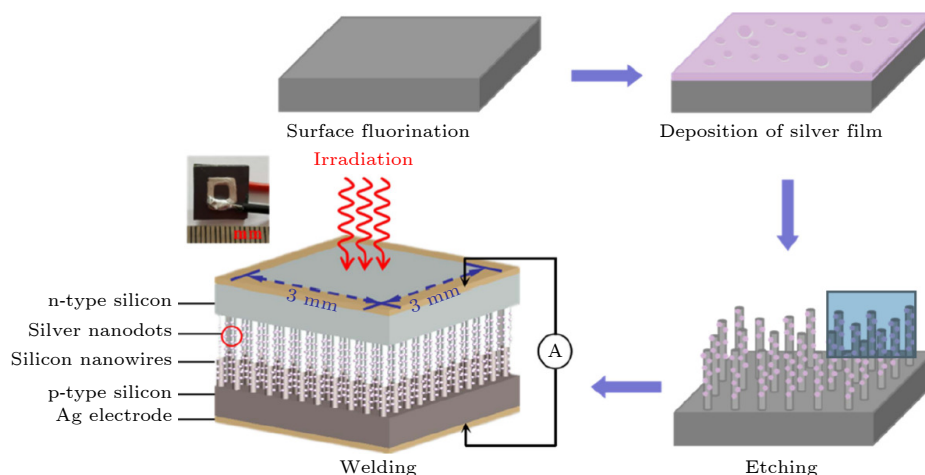


图 6 垂直 Si-NW 阵列尖端互连的 p-n 结光电探测器<sup>[66]</sup>

Fig. 6. The p-n junction photodetector interconnected at the tips of vertical Si-NW array<sup>[66]</sup>.

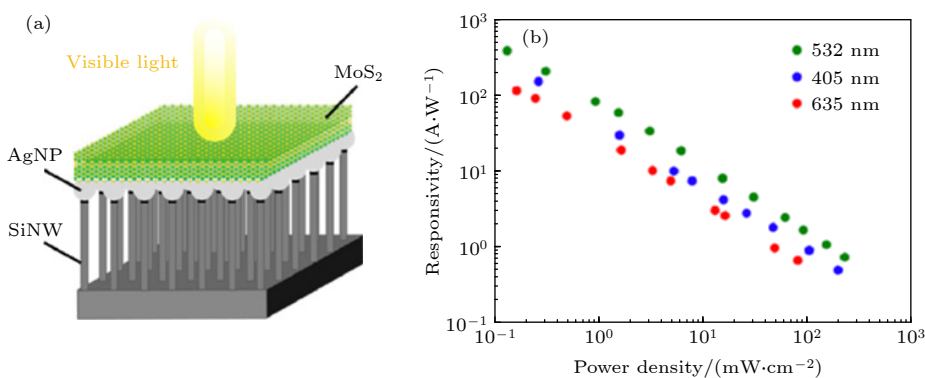


图 7 基于 MoS<sub>2</sub>/Ag-NP/Si-NW 异质结的无栅极光电探测器结构示意图 (a) 及其响应率与入射光功率密度的关系 (b)<sup>[68]</sup>

Fig. 7. (a) Schematic diagram of gate-free photodetector based on MoS<sub>2</sub>/Ag-NP/Si-NW heterostructure and (b) the characteristics of its responsivity vs. incident light power density<sup>[68]</sup>.

2021 年, Mao 等<sup>[68]</sup> 通过将 2D (two-dimensional) 双层 MoS<sub>2</sub>、2D Si-NW 和 0D Ag-NP 结合, 提出了一种无栅极光电探测器, 如图 7 所示. 与类似的光电探测器相比, 其无栅极光响应显著增强. 混合器件的光响应增强机制可以分为三部分: 1) 被 Si-NW 架起的 MoS<sub>2</sub> 结构有效阻止了载流子的泄漏; 2) 高掺杂水平的悬浮 MoS<sub>2</sub> 提供了光诱导栅控效应, 该效应是由光生载流子引起的, 作为额外的栅极电压, 同时导致阈值偏移, 使器件免于高栅极电压的影响; 3) 通过 Ag-NP 的局域表面等离子体共振和 Si-NW 光捕获的协同效应增强光响应. 实验结果表明, 在 532 nm 光波长照射下, 其无栅极响应率为 402.4 A/W、比探测率为  $2.34 \times 10^{12}$  Jones. 同时, 器件还表现出了对整个可见光谱的强光响应. 其光敏性能超过了先前报道的无栅极、等离子体增强的 MoS<sub>2</sub> 光电探测器. 这项工作为未来

高性能和低功率过渡金属二硫化物光电探测器的设计和应用提供了思路.

#### 4.4 半导体异质结对 Si-NW 阵列光电探测器性能的提升

##### 4.4.1 硅纳米线/量子点异质结对 Si-NW 阵列光电探测器性能的提升

使用平面硅晶片作为衬底与一维纳米材料构成异质结可提升光电探测器性能. 然而, 平面硅具有高反射率和低比表面积, 限制了其光响应性能. 所以“核/壳”结构纳米线异质结 (即硅纳米线芯被另一种半导体外壳包围) 吸引了越来越多的研究兴趣. 这种“核/壳”纳米线阵列的几何形状对于光电探测器的应用具有两个优点: 1) 垂直排列的纳米线阵列具有优异的光吸收能力. 在这种结构中, 吸收边取决于异质结中较低的带隙材料, 从而能实现

更多的光吸收; 2) 径向结构异质结有效减小了载流子在被电极收集之前必须扩散的距离, 从而抑制了复合并提高了收集效率. 因此, “核/壳”结构异质结有望提升探测器的性能.

2014年, Xie等<sup>[69]</sup>报道了通过在硅纳米线表面修饰碳量子点来制造硅纳米线/碳量子点的“核/壳”结构异质结自驱动、宽谱光电探测器, 该器件具有高“开/关”电流比及快速响应时间. 这主要归因于以下两个方面: 1) 硅和碳量子点之间形成的异质结加速了电荷分离与转移. 2) 三维“核/壳”结构增大了硅纳米线与碳量子点的接触面积, 且这种接触界面允许在近距离内实现电荷分离及扩散, 从而提高了载流子的收集效率.

2021年, Mondal等<sup>[70]</sup>将水热法合成的氮掺杂石墨烯量子点 (N-doped graphene quantum dots, N-GQD) 与由 MACE 制备的 Si-NW 相结合, 用传统的溶液加工方法制备了 Si-NW/N-GDQ “核/壳”结构异质结光电探测器. 其光电性能显著增强, 其响应率为 1.82 A/W、比探测率为  $1.21 \times 10^{12}$  Jones, 其等效噪声功率为  $0.73 \times 10^{-13}$  W/Hz<sup>0.5</sup>. 该器件性能的提升是由于 I 型异质结能带结构所具有的抑制暗电流的综合效应, 该异质结构的光生载流子产生机制及传输机理如图 8 所示. 太阳光入射到该结构会产生电荷载流子, N-GQD 中的陷阱态会产生额外电荷载流子. 同时, N-GQD 和 Si-NW 对产生的光会进行再吸收. 除了光电探测器应用之外, 此结构还可以用于全太阳光谱收集的太阳电池.

2021年, Chandra等<sup>[71]</sup>通过在化学蚀刻的垂直排列的 Si-NW 上沉积 CdS 纳米颗粒制备异质

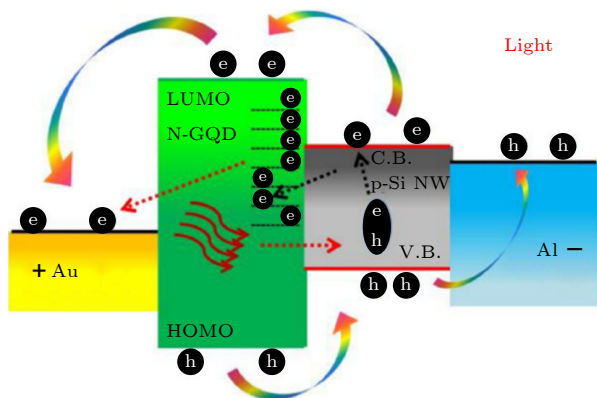


图 8 Si-NW/N-GQD 异质结构器件的光生载流子产生机制及传输机理示意图<sup>[70]</sup>

Fig. 8. Schematic diagram of photogenerated carriers generation mechanism and their transmission mechanism for Si-NW/N-GQD heterojunction devices<sup>[70]</sup>.

结 Si-NW/CdS 光电探测器. 在近红外 (NIR) 区域观察到其“明/暗”电流比为 6.7. 在  $8 \text{ mW/cm}^2$  的 900 nm 近红外光照射下, 其响应率和比探测率分别为 821 mA/W 和  $1.21 \times 10^{12}$  Jones.

2021年, Liang等<sup>[72]</sup>通过将  $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$  纳米晶修饰到 Si-NW 上, 成功制备了一种超稳定的紫外增强宽谱光电探测器, 如图 9 所示. 它可以实现强的光场激发和紫外光照射下的有效下转换发光, 因此器件的紫外光探测能力显著增强, 并获得 83.6 mA/W 的光响应率. 此外, 由于  $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$  纳米晶对 Si-NW 的钝化作用以及纳米晶修饰后纳米级异质界面的建立, 该混合器件暗电流被有效抑制, 其比探测率高达  $2.1 \times 10^{12}$  Jones. 在没有封装的条件下, 该器件表现出优异的稳定性. 在 75% 的高湿度下可保存 7 d (或在露天情况下可长期储存达 300 d), 这表明它即使在恶劣环境下也能使用. 最后, 通过集成两个对深紫外光具有不同灵敏度的  $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$  纳米晶修饰的器件, 设计并制造了一个单片深紫外光探测系统. 这种具有混合结构的、稳定和高性能的紫外光增强宽谱光电探测器有着巨大的应用潜力.

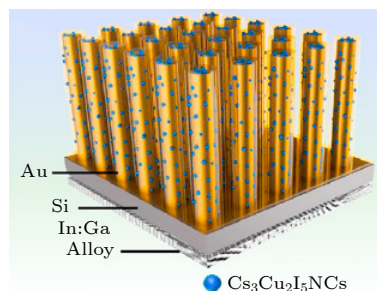


图 9 Si-NW/ $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$  纳米晶异质结光电探测器<sup>[72]</sup>

Fig. 9. Photodetector based on Si-NW/ $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$  nanocrystalline heterojunction<sup>[72]</sup>.

#### 4.4.2 半导体异质结对硅纳米柱 (Si-NP) 阵列光电探测器性能的提升

2021年, Feng等<sup>[73]</sup>提出了一种新型肖特基势垒光伏探测器, 该探测器采用石墨烯单层覆盖硅纳米柱阵列的结构. 与没有石墨烯层的传统探测器相比, 在覆盖可见光到近红外波长 (450—1100 nm) 的情况下及在  $-0.4 \text{ V}$  偏压下有较低的漏电流 ( $\sim 0.97 \text{ mA}$ )、高的比探测率 ( $1.43 \times 10^{13}$  Jones) 和响应率 ( $10^6 \text{ V/W}$ ), 这使其成为具有高灵敏度宽谱成像的、适用于弱信号检测的探测器件.

2021年, Tong等<sup>[74]</sup>制造了一种高灵敏度的Si-NP/PtTe<sub>2</sub>“核/壳”异质结光电探测器. 在±1 V的偏压下, 该器件表现出显著的整流效果, 其整流比为 $6.0 \times 10^3$ . 此外, 其响应率、比探测率和外量子效率分别为0.78 A/W,  $3.09 \times 10^{11}$  Jones和99.2%, 这比许多先前报道的具有类似几何形状的异质结器件的性能更好<sup>[74]</sup>. 这种相对优良的光电性能, 加上显著的稳定性和出色的图像传感特性, 使得目前的Si-NP/PtTe<sub>2</sub>“核/壳”异质结有望成为未来高性能光电子器件组装的基础.

#### 4.4.3 其他低维材料对Si-NW阵列光电探测器性能的提升

2010年, Sun等<sup>[75]</sup>制造了一种n-ZnO/p-Si纳米线异质结的光电二极管, 该器件具有宽响应范围(400—1100 nm), 其最大EQE为2.20%, 在900 nm光照下, 其响应率为12.8 mA/W.

考虑到p型CuO的优良物理化学特性(如窄禁带(1.35 eV)、安全性、稳定性和无毒性), 2014年Hong等<sup>[76]</sup>报道了一种上升(下降)时间为60 μs(80 μs)的自驱动p-CuO/n-Si纳米线光电探测器. 其较快的上升(下降)响应速度可归因于p-CuO/n-Si界面处内建电场对载流子的有效分离及其高载流子迁移率. 此外, 未经表面处理或封装的器件表现出良好的稳定性, 其性能在大气中保持6个月也没有降低.

2014年, Cao等<sup>[77]</sup>在Si-NW阵列顶部利用还原氧化石墨烯(rGO)悬浮液的简单滴注法, 制备了Si-NW/rGO异质结光电探测器. rGO作为石墨烯的重要衍生物, 不仅继承了石墨烯的许多独特特性, 而且具有简单、低成本的制备方法, 有利于大规模工业化生产. Si-NW/rGO异质结探测器具有极宽的响应范围(532 nm—118.8 μm), 对中红外辐射高度敏感, 响应率可达9 mA/W, 这说明其在红外成像中具有广阔的应用前景. 2016年, Das等<sup>[78]</sup>比较了硅纳米线阵列对Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>纳米片光电探测器的探测性能. 他们发现, 与单纯的Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>光电探测器相比, Si-NW/Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>异质结器件的响应率从287.7 A/W提高到938.4 A/W、比探测率从 $7.2 \times 10^{12}$  Jones提升到 $2.35 \times 10^{13}$  Jones. 同时, 上升(下降)时间从110 ms(112 ms)缩短到41 ms(79 ms).

与石墨烯类似, 过渡金属二卤化物(transition-metal dichalcogenide, TMDC)具有许多优异

的性能(如良好的机械灵活性和热稳定性), 已广泛应用于光电器件领域<sup>[79]</sup>. 尽管TMDC的迁移率低于石墨烯, 但由于层数不同, 它们具有较高的光学吸收率和可调带隙, 可以与硅基集成为性能优良的异质结构.

2018年, Henning等<sup>[80]</sup>报道了单层和多层MoS<sub>2</sub>与Si-NW阵列形成异质结的光电探测器, 观察到p-n异质结Si-NW/MoS<sub>2</sub>促进了激子分离和载流子收集. 他们还利用有限元模拟来研究静电场对异质结中电荷传输的影响. 研究显示, 多层MoS<sub>2</sub>与p-Si纳米线形成异质结光电探测器的光响应时间(<1 μs)比相应的单层器件快很多.

2021年, Asuo等<sup>[81]</sup>提出了一种低成本、易于简便制造的高性能紫外-可见-近红外宽谱光电探测器, 通过将钙钛矿薄膜和纳米纤维直接涂覆在MACE制备的垂直Si-NW阵列上, 如图10所示. 通过旋涂在Si-NW上直接沉积Pb(SCN)<sub>2</sub>掺杂的CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>钙钛矿前驱体溶液, 然后将钙钛矿转化为纳米纤维(或薄膜). 卤化物钙钛矿和Si-NW都用作光吸收层, 并在光激发时产生电子和空穴. 优化后的Si-NW/钙钛矿异质结器件在532 nm光照下表现出13 A/W的响应率, 在0.3 V偏压下 $D^*$ 达到 $10^{13}$  Jones, 响应时间为22.2 μs/17.6 μs. 该器件表现出非常好的稳定性, 在储存30 d后依旧稳定. 总之, 这种简单的通过材料的混合而制备的光电探测器对未来的集成光电器件已显示出巨大的应用潜力.

2021年, Zhao等<sup>[82]</sup>设计了一种高性能Si-NTCA/石墨烯异质结光电探测器, 其中硅纳米截圆锥阵列(Silicon nanometer truncated cone arrays, Si-NTCAs)被用作光吸收层, 如图11所示. 基于这种异质结的光电探测器可以克服传统硅基光电探测器中不可避免的弱光吸收和严重的表面复合. 同时, 石墨烯可以用作光谱吸收层和透明电极, 以提高异质结器件的响应速度. 光电探测器可以在零偏压下工作, 具有优异的光电探测性能. 该光电探测器在790 nm处具有98%的高量子效率、具有从紫外(UV)到近红外(NIR)区域(从350—1550 nm)的宽谱探测能力、拥有60 μs(150 μs)的快速上升(下降)时间.

2022年, Wang等<sup>[15]</sup>通过真空热蒸发法获得了高质量的拓扑绝缘体Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>薄膜, 其在低温(<10 K)下具有拓扑特性, 拥有金属态、WAL效

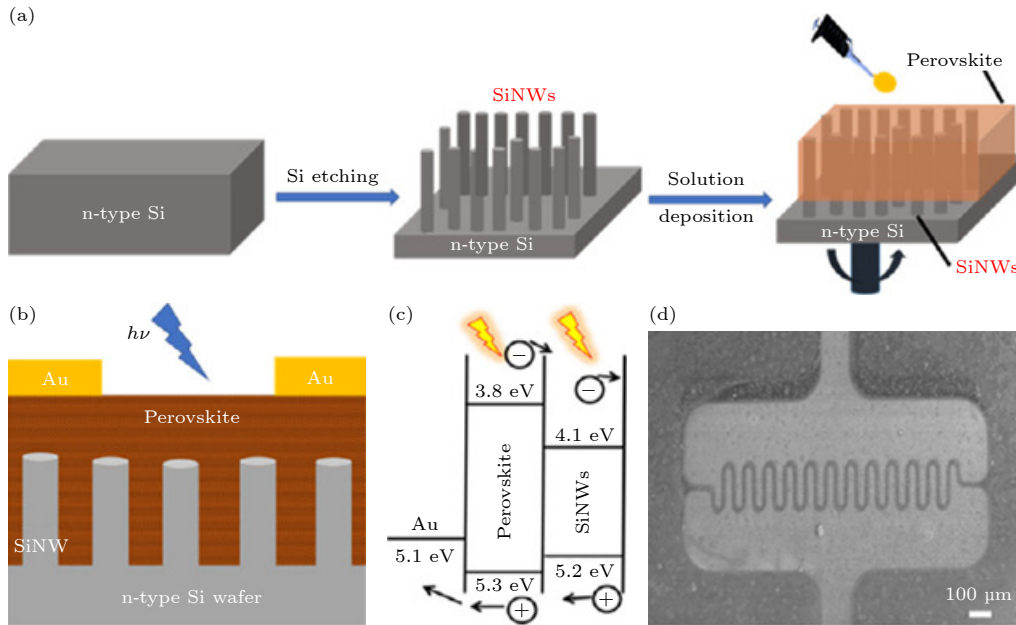


图 10 Si-NW/钙钛矿异质结光电探测器制备流程 (a) 及器件结构 (b)、能级图 (c) 和叉指状沟道的 SEM 照片 (d)<sup>[81]</sup>

Fig. 10. Preparation process (a) and device configuration (b), energy level diagram (c) and SEM photo of the interdigital channels (d) for the Si-NW/perovskite heterojunction photodetector<sup>[81]</sup>.

应 (weak anti-location effect) 和 LMR 特性, 是典型的拓扑绝缘体 (topological insulator, TI) 材料. 通过 MACE 方法制备 Si-NWs, 调整其间距和高度, 直到其形态最适合于 p 型 Si-NWs/n-Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 异质结光电探测器. 获得的自驱动光电探测器的响应波长范围为 390—1700 nm (如图 12 所示). 在 390 nm 处其最高响应率为 84.3 mA/W, 响应时间为 3 ms/1 ms, 这归因于体异质结结构. 这主要是由于改善 Si-NWs 内 Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 填充物的晶体形状以及器件结构, 以提升光电探测器的性能. 由于 Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 膜的拓扑特性仅能在低温下被观察到, 因此室温下获得的 p-SiNWs/n-Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 光电探测器的一些优异特性仅与 Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 膜的常见半导体特性相关. 为验证

材料的拓扑特性对光电探测器性能的影响, 研究认为应在 Si-NWs 上沉积拓扑和非拓扑 Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 膜以形成光电探测器, 并在低温 (<10 K) 下测量其性能.

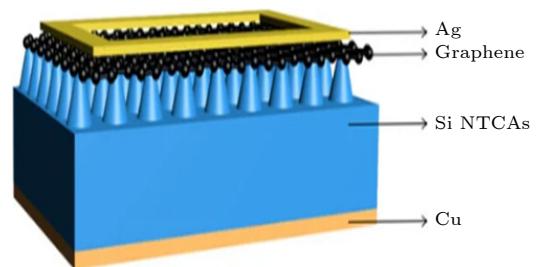


图 11 高性能 Si-NTCA/石墨烯光电探测器结构示意图<sup>[82]</sup>

Fig. 11. Schematic diagram of high-performance Si-NTCA/graphene photodetector<sup>[82]</sup>.

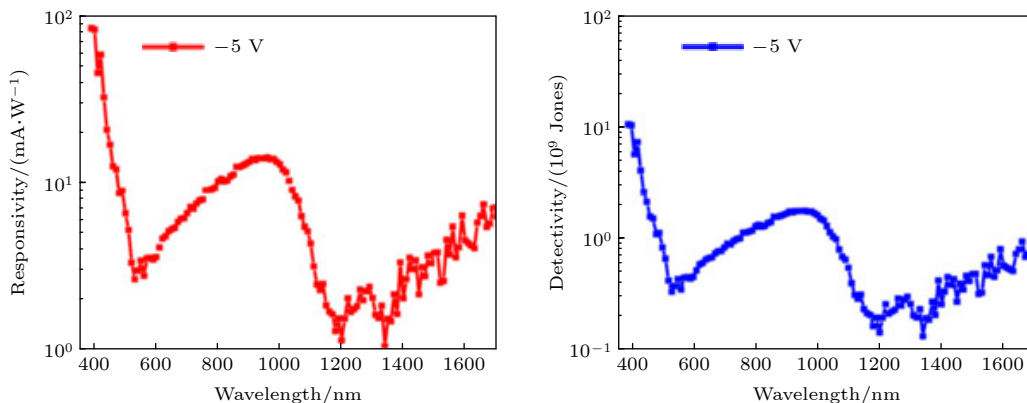


图 12 n-Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>/p-SiNWs 光电探测器在探测波长范围内的响应率和探测率<sup>[15]</sup>

Fig. 12. Responsivity and detectivity of n-Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>/p-SiNWs photodetector in the detection wavelength range<sup>[15]</sup>.

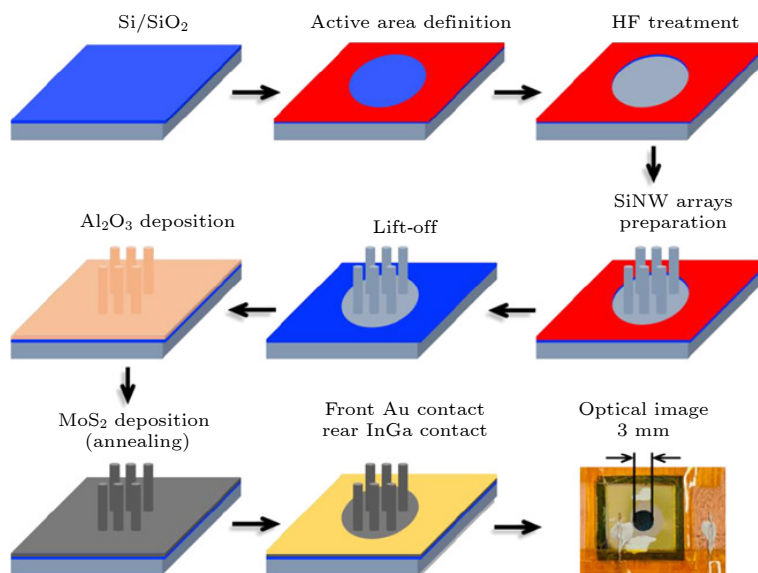

 图 13 高质量“共形”Si-NW/MoS<sub>2</sub>异质结光电探测器的制备流程<sup>[83]</sup>

 Fig. 13. Preparation process for high-quality “conformal” Si-NW/MoS<sub>2</sub> heterojunction photodetector<sup>[83]</sup>.

2022年, Mao等<sup>[83]</sup>合理设计并构建了用于超微弱红外光探测的、具有Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>钝化层的、高质量“共形”(即以相似的宏观结构形状覆盖修饰)Si-NW/MoS<sub>2</sub>阵列异质结光电探测器,如图13所示.用带隙工程来扩展吸收光谱,通过“共形”纳米阵列结构增强了光与物质的相互作用,从而增强了MoS<sub>2</sub>的红外吸收,而Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>界面钝化层有效地抑制了反向暗电流.基于合理的设计和优化,该器件显示出从紫外到光通信波段(300—1600 nm)的宽谱光响应范围,具有0.11 pA/Hz<sup>1/2</sup>的低噪声电流密度,其响应率高达0.61 A/W(@0 V),其红外光谱的比探测率高达10<sup>11</sup>—10<sup>12</sup> Jones.值得注意的是,在100 pW的808 nm光照条件下以及在3 nW的超微弱1310 nm/1550 nm红外光照射下,器件可以在不施加任何外部偏压的情况下实现高“开/关”电流比的探测.

#### 4.5 下转换发光材料对 Si-NW 阵列光电探测器探测性能的提升

另外,为了提升硅光电探测器在紫外范围内的探测能力,将紫外光转换为可见光的发光材料与硅集成也是可行的解决办法.

2017年, Lu等<sup>[84]</sup>设计了一种将无机钙钛矿量子点与硅纳米线径向结合的器件,并制备了一种对太阳盲、紫外探测敏感的光电探测器.无机钙钛矿量子点“共形”修饰在纳米线结构的侧壁上,从而实

现强大的激发和吸收,可以有效地捕获下转换光子信号,周围的硅纳米线在零偏压下也探测到信号,其响应率为54 mA/W,对200 nm光源的上升(下降)时间仅为0.48 ms(1.03 ms).

2017年, Mihalache等<sup>[85]</sup>将硅纳米线阵列与石墨烯量子点耦合.与传统半导体相比,石墨烯量子点具有无毒、良好的光稳定性和易于表面功能化等优点.研究发现,覆盖有石墨烯量子点的硅纳米线在紫外和可见光范围内的性能显著增强.特别是,当光波长低于550 nm时性能的提升最为明显,这归因于光子下转换过程以及通过光致发光的猝灭来加速电荷转移.

2018年, Zhang等<sup>[86]</sup>报道了钙钛矿量子点CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbBr<sub>3</sub>嵌入复合薄膜以增强硅探测器的紫外响应从而获得宽谱探测.

近年来,这方面的研究并不多见,多是因为其效率和灵敏度不太高的缺点所致.

#### 4.6 柔性 Si-NW 阵列光电探测器

另一方面,一般的硅衬底坚硬易碎,为了满足现代可穿戴电子设备的要求,许多研究小组致力于开发柔性硅基光电探测器.迄今为止,所有可用的柔性硅基光电探测器都基于两种不同的策略.一种方法是制备柔性硅衬底;另一种方法则是在柔性聚合物衬底上沉积硅基材料.将Si-NW阵列从生长衬底上进行大面积转移是一种能够满足对柔性硅

基器件需要的方案.

2011年, Weisse 等<sup>[87]</sup>通过简单的空气加热方法实现了多层蚀刻 Si-NW 阵列. 这种方法允许通过无模板 MACE 方法在单晶硅晶片上制备多层带有断裂带的 Si-NW 阵列. 当在 Si-NW 阵列上施加适当的压力时, 裂纹位置会发生断裂, 这有助于通过低成本的滚轧技术将 Si-NW 阵列逐层转移到柔性衬底上. 借助热释放带, Si-NW 阵列可以被进一步释放到其他接收基板上. 经过银纳米粒子修饰后, 柔性 Si-NW 阵列可以作为一种高灵敏度表面增强拉曼光谱衬底已显示出巨大的潜力. 这一方法有助于将聚合物嵌入到硅纳米线(柱)阵列中, 并将硅纳米线(柱)阵列集成到各种系统中, 从而制成具有机械柔性和可扩展到大尺寸的垂直硅纳米线(柱)器件.

2013年, Mulazimoglu 等<sup>[88]</sup>报道了基于柔性硅纳米线网络的金属-半导体-金属 (MSM) 光电探测器. 器件的有源层和电极都由纳米线网络制成, 该纳米线网络具有柔性和透明的性质. 光电探测器表现出快速的动态响应, 上升(下降)时间为 0.43 ms(0.58 ms), 其“开/关”电流比为 20. 该柔性光电探测器是在聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 衬底上制造的, 在弯曲到半径为 1 cm 时仍然保持原有的性能.

2022年, 柔性硅基的制备有了新进展. Xu 等<sup>[89]</sup>通过碱蚀刻的办法减小硅片厚度, 再在此基础上制备了具有 3 种硅纳米结构的光电探测器, 如图 14

所示. 它们均表现出良好的弯曲性能, 均具有良好的紫外-近红外响应特性, 其中借助 MACE 制备的具有低密度 Si-NW 光栅结构的器件具有最佳的光电性能. 该光电探测器的响应率在波长 650 nm 处约为 0.62 A/W. 超柔性硅衬底展示了该近红外光电探测器的潜在应用, 并为柔性光电器件的发展提供了新的途径.

## 5 硅基光电探测器的表面钝化

由于在 MACE 过程中会在硅表面产生大量缺陷态, 这会影响硅基光电探测器的性能, 为了减少硅表面的缺陷态, 研究者提出了多种钝化技术<sup>[90]</sup>. 硅基光电器件的效率受复合损耗的影响, 复合损耗主要存在于吸收层和接触层之间的界面, 也称为“表面复合”. 减少表面复合的策略称为“表面钝化”. 钝化性能取决于掺杂类型、寄生吸收和表面清洁等因素. 硅的晶体结构不完善, 由于表面存在非饱和悬垂键, 材料的带隙中产生缺陷态. 除此之外, 表面还存在一些与加工相关的缺陷, 这些缺陷主要是由位错、化学残留物等引起的. 这些缺陷极易发生复合损耗, 主要是发生“表面复合”, 这反过来会降低少数载流子寿命, 从而降低器件效率.

为了降低硅基光电器件的表面复合损耗, 研究者提出了多种策略: 1) 通过化学钝化来减少缺陷. 因为复合速率与界面缺陷态的密度成正比, 通过原子氢钝化悬垂键, 或通过形成二氧化硅或半导体薄

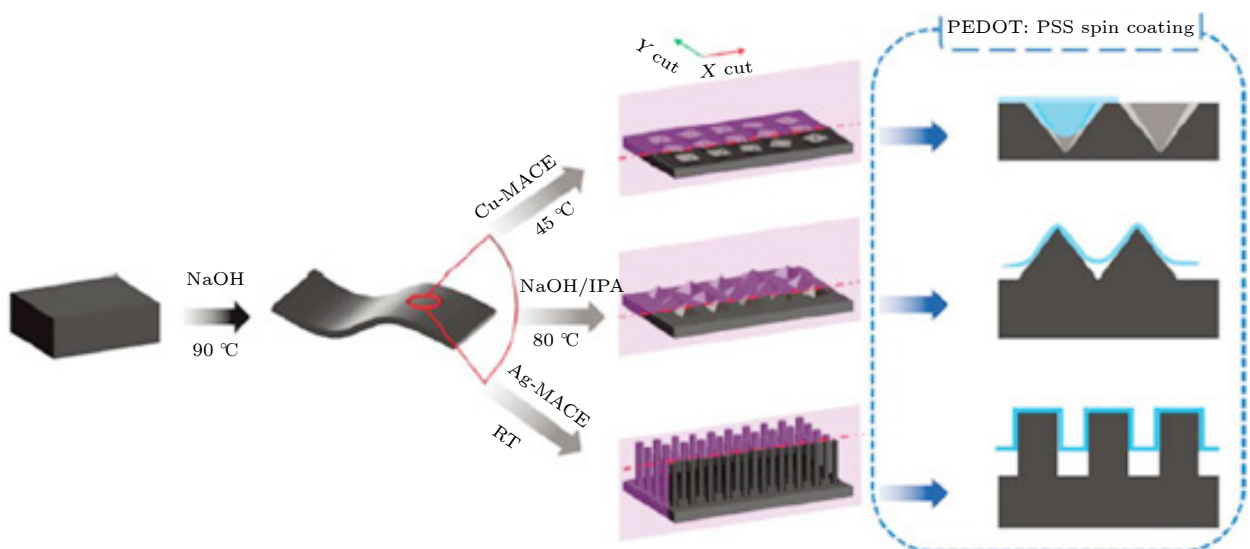


图 14 柔性硅基光电探测器的制备原理示意图<sup>[89]</sup>

Fig. 14. Schematic diagram of the preparation principle for flexible silicon-based photodetectors<sup>[89]</sup>.

膜等介电薄膜,可以显著降低界面缺陷密度;2)减少背面的少数载流子,这通常称为“场效应钝化”。通过内置电场降低表面少数载流子的密度,从而在硅表面产生能带弯曲.电场限制少数载流子到达表面缺陷中心,如此,复合损耗大大降低.这可以通过在硅背面沉积具有固定电荷的材料或通过创建重掺杂区域来实现.其中,蚀刻的 Si-NW 包含大量的表面缺陷态,由于严重的表面复合损失,这些缺陷态会恶化器件性能.在 Si-NW 和 Si-NC 之间插入  $\text{Al}_2\text{O}_3$  层作为钝化层后,器件的性能大大提高.在整个测量光谱范围内,外部量子效率明显增强.除此之外,大量研究集中在化学钝化硅纳米线的方法上.

2011年, Dan 等<sup>[91]</sup>展示了一种高效的硅纳米线表面钝化方法,使用纳米线生长过程中原位形成的非晶硅薄层将表面复合减少为原来 1/100,该结论通过近场扫描光电流显微镜得以证实.当纳米线用作光电探测器或太阳能电池时,这一处理延长了载流子寿命并提高了探测器的光敏性与能量转换效率.实验测量表明,与未钝化纳米线相比,钝化后的纳米线的光敏性提高了 90 倍.

2021年, Yan 等<sup>[92]</sup>使用有机钝化剂 Nafion 原位钝化 Si-NW 的多孔外表面,这抵消了外壳层缺陷的影响,减少了载流子的复合.其钝化机制涉及将 Nafion 包裹在 Si-NW 外表面周围以形成“共形”涂层,而 Nafion 分子中磺酸官能团的氧接枝到 Si-NW 表面的悬空键上能形成二氧化硅.玻璃和柔性塑料衬底上的 Si-NW 薄膜证实了高质量的缺陷钝化效果,其荧光寿命和红外光致发光得到显著增强,并且在柔性 PET 衬底弯曲 1000 次后仍保持稳定,该方法可以扩展到其他新型纳米结构硅(如 Si-NP 和 Si 纳米管)上,这有助于向柔性纳米结构硅基器件迈进一大步.这也是柔性硅基光电探测器的发展方向 and 热点.

## 6 总 结

本文概述了 MACE 制备硅纳米结构的机制和各种硅纳米线(柱)的制备方法.硅纳米线(柱)阵列具有良好的光电特性,且相对于平面硅材料具有更好的光吸收能力和用于构建异质结的更大比表面积,是光电探测器领域中极具吸引力的材料,应用十分广泛.同时,在制备过程中光敏层出现较多

的缺陷,规则的硅纳米线(柱)阵列制备过于繁琐等问题.为此,本文介绍了改进硅纳米线(柱)光电探测器性能的诸多方法,通过蚀刻减薄等工艺可以使硅基光电探测器具有柔性;通过亚波长直径的硅纳米结构诱发漏模共振、引入金属纳米颗粒诱发表面等离子体共振等效应、引入下转换发光材料、引入功能材料构建异质结可以实现硅基光电探测器的宽谱探测;通过构建高性能互补半导体异质结、钝化减少硅纳米线(柱)阵列中的缺陷态等工艺可以制备高性能的自驱动硅基光电探测器.通过 MACE 方法制备的硅纳米线(柱)阵列光电探测器是柔性自驱动、宽谱带光电探测器的非常有前景的方案,正受到越来越多科研工作者的关注.

## 参考文献

- [1] Li C, Liu D, Dai D 2019 *Nanophotonics* **8** 227
- [2] Adinolfi V, Sargent E H 2017 *Nature* **542** 324
- [3] Lee S H, Kang J S, Kim D 2018 *Materials* **11** 2557
- [4] Margalit N, Xiang C, Bowers S M, Bjorlin A, Blum R, Bowers J E 2021 *Appl. Phys. Lett.* **118** 220501
- [5] Wang Y, Ding K, Sun B, Lee S T, Jie J 2016 *Nano Res.* **9** 72
- [6] Liu C, Guo J, Yu L, Li J, Zhang M, Li H, Shi Y, Dai D 2021 *Light Sci. Appl.* **10** 123
- [7] Zhou J, Xin K, Zhao X, Li D, Wei Z, Xia J 2022 *Sci. China Mater.* **65** 876
- [8] Liu J J, Qu J L, Kirchartz T, Song J 2021 *J. Mater. Chem. A* **9** 20919
- [9] Li C, Zhao J H, Chen Z G 2021 *J. Alloy. Compd.* **883** 160765
- [10] Arjmand T, Legallais M, Nguyen T T T, et al. 2022 *Nanomaterials* **12** 1043
- [11] Donnelly V M, Kornblit A 2013 *J. Vac. Sci. Technol.* **31** 050825
- [12] Huo C, Wang J, Fu H, Li X, Yang Y, Wang H, Mateen A, Farid G, Peng K Q 2020 *Adv. Funct. Mater.* **30** 2005744
- [13] Tian W, Sun H, Chen L, Wangyang P, Chen X, Xiong J, Li L 2019 *InfoMat* **1** 140
- [14] Um H D, Solanki A, Jayaraman A, Gordon R G, Habbal F 2019 *ACS Nano* **13** 11717
- [15] Wang X, Tang Y, Wang W, Zhao H, Song Y, Kang C, Wang K 2022 *Nanomaterials* **12** 1824
- [16] Rasool K, Rafiq M A, Ahmad M, Imran Z, Batool S S, Hasan M M 2013 *AIP Adv.* **3** 082111
- [17] Liu J Y, Wang J J, Lin D H, Wang J, Fu C, Liang F X, Li X, Gu Z P, Wu D, Luo L B 2022 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **14** 32341
- [18] Ohmi T, Imaoka T, Kezuka T, Takano J, Kogure M 1993 *J. Electrochem. Soc.* **140** 811
- [19] Morinaga H, Suyama M, Ohmi T 1994 *J. Electrochem. Soc.* **141** 2834
- [20] Kim J S, Morita H, Joo J D, Ohmi T 1997 *J. Electrochem. Soc.* **144** 3275
- [21] Morinaga H, Futatsuki T, Ohmi T, Fuchita E, Oda M, Hayashi C 1995 *J. Electrochem. Soc.* **142** 966
- [22] Peng K, Wu Y, Fang H, Zhong X, Xu Y, Zhu J 2005 *Angew. Chem. Int. Edit.* **44** 2737
- [23] Peng K Q, Hu J J, Yan Y J, Wu Y, Fang H, Xu Y, Lee S T,

- Zhu J 2006 *Adv. Funct. Mater.* **16** 387
- [24] Peng K, Lu A, Zhang R, Lee S T 2008 *Adv. Funct. Mater.* **18** 3026
- [25] Zhang X G, Collins S D, Smith R L 1989 *J. Electrochem. Soc.* **136** 1561
- [26] Kolasinski K W 2010 *J. Phys. Chem. C* **114** 22098
- [27] Turner D R 1960 *J. Electrochem. Soc.* **107** 810
- [28] Peng K Q, Yan Y J, Gao S P, Zhu J 2002 *Adv. Mater.* **14** 1164
- [29] Koynov S, Brandt M S, Stutzmann M 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 203107
- [30] Peng K, Fang H, Hu J, Wu Y, Zhu J, Yan Y, Lee S 2006 *Chem. Eur. J.* **12** 7942
- [31] Peng K, Zhu J 2003 *J. Electroanal. Chem.* **558** 35
- [32] Tsujino K, Matsumura M 2005 *Electrochem. Solid-St.* **8** C193
- [33] Hildreth O J, Fedorov A G, Wong C P 2012 *ACS Nano* **6** 10004
- [34] Chen H, Wang H, Zhang X H, Lee C S, Lee S T 2010 *Nano Lett.* **10** 864
- [35] Kim J, Kim Y H, Choi S H, Lee W 2011 *ACS Nano* **5** 5242
- [36] Chen Y, Li L, Zhang C, Tuan C C, Chen X, Gao J, Wong C P 2017 *Nano Lett.* **17** 1014
- [37] Chen Y, Zhang C, Li L, Tuan C C, Wu F, Chen X, Gao J, Ding Y, Wong C P 2017 *Nano Lett.* **17** 4304
- [38] Huang Z, Fang H, Zhu J 2007 *Adv. Mater.* **19** 744
- [39] Pudasaini P R, Ruiz-Zepeda F, Sharma M, Elam D, Ponce A, Ayon A A 2013 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **5** 9620
- [40] Hochbaum A I, Chen R, Delgado R D, Liang W, Garnett E C, Najarian M, Majumdar A, Yang P 2008 *Nature* **451** 163
- [41] Hildreth O J, Brown D, Wong C P 2011 *Adv. Funct. Mater.* **21** 3119
- [42] Wang J, Hu Y, Zhao H, Fu H, Wang Y, Huo C, Peng K Q 2018 *Adv. Mater. Interfaces* **5** 1801132
- [43] Lai R A, Hymel T M, Narasimhan V K, Cui Y 2016 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8** 8875
- [44] Li L, Tuan C C, Zhang C, Chen Y, Lian G, Wong C P 2019 *J. Microelectromech. Syst.* **28** 143
- [45] Li L, Zhao X, Wong C P 2015 *ECS J. Solid State Sci. Technol.* **4** P337
- [46] Li Y, Shi Z F, Li X J, Shan C X 2019 *Chin. Phys. B* **28** 017803
- [47] Han C, Chen Z, Zhang N, Colmenares J C, Xu Y J 2015 *Adv. Funct. Mater.* **25** 221
- [48] Reddy A L M, Gowda S R, Shaijumon M M, Ajayan P M 2012 *Adv. Mater.* **24** 5045
- [49] Lu W, Lieber C M 2007 *Nat. Mater.* **6** 841
- [50] Li Y, Wang H, Xie L, Liang Y, Hong G, Dai H 2011 *J. Am. Chem. Soc.* **133** 7296
- [51] Kholmanov I N, Domingues S H, Chou H, et al. 2013 *ACS Nano* **7** 1811
- [52] Huang Z G, Lin X X, Zeng Y, et al. 2015 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **143** 302
- [53] Sivakov V, Andr a G, Gawlik A, Berger A, Plentz J, Falk F, Christiansen S H 2009 *Nano Lett.* **9** 1549
- [54] Wan X, Xu Y, Guo H, et al. 2017 *NPJ 2D Mater. Appl.* **1** 4
- [55] Mokkapati S, Saxena D, Tan H H, Jagadish C 2015 *Sci. Rep.* **5** 15339
- [56] Fountaine K T, Whitney W S, Atwater H A 2014 *J. Appl. Phys.* **116** 153106
- [57] Cao L, White J S, Park J S, Schuller J A, Clemens B M, Brongersma M L 2009 *Nat. Mater.* **8** 643
- [58] Wang B, Leu P W 2012 *Opt. Lett.* **37** 3756
- [59] Wang J J, Fu C, Cheng H Y, Tong X W, Zhang Z X, Wu D, Chen L M, Liang F X, Luo L B 2021 *ACS Nano* **15** 16729
- [60] Nusir A I, Bauman S J, Marie M S, Herzog J B, Manasreh M O 2017 *Appl. Phys. Lett.* **111** 171103
- [61] Luo L B, Zeng L H, Xie C, Yu Y Q, Liang F X, Wu C Y, Wang L, Hu J G 2014 *Sci. Rep.* **4** 3914
- [62] Kim K, Yoon S, Seo M, Lee S, Cho H, Meyyappan M, Baek C K 2019 *Nat. Electron.* **2** 572
- [63] Vasa P, Lienau C 2010 *Angew. Chem. Int. Edit.* **49** 2476
- [64] Schaadt D M, Feng B, Yu E T 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 063106
- [65] Qi Z, Zhai Y, Wen L, Wang Q, Chen Q, Iqbal S, Chen G, Xu J, Tu Y 2017 *Nanotechnology* **28** 275202
- [66] Huang Y, Liang H, Zhang Y, Yin S, Cai C, Liu W, Jia T 2021 *ACS Appl. Nano Mater.* **4** 1567
- [67] Wang H, Wang F, Xu T, et al. 2021 *Nano Lett.* **21** 7761
- [68] Mao C H, Dubey A, Lee F J, et al. 2021 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **13** 4126
- [69] Xie C, Nie B, Zeng L, Liang F X, Wang M Z, Luo L, Feng M, Yu Y, Wu C Y, Wu Y, Yu S H 2014 *ACS Nano* **8** 4015
- [70] Mondal H, Dey T, Basori R 2021 *ACS Appl. Nano Mater.* **4** 11938
- [71] Chandra A, Giri S, Das B, Ghosh S, Sarkar S, Chattopadhyay K K 2021 *Appl. Surf. Sci.* **548** 149256
- [72] Liang W, Wang L, Li Y, Zhang F, Chen X, Wu D, Tian Y, Li X, Shan C, Shi Z 2021 *Mater. Today Phys.* **18** 100398
- [73] Feng B, Pan X, Liu T, Tian S, Wang T, Chen Y 2021 *Nano Lett.* **21** 5655
- [74] Tong X W, Wang J J, Li J X, Hu X F, Wu D, Luo L B 2021 *Sensor. Actuat. A-Phys.* **322** 112625
- [75] Sun K, Jing Y, Park N, Li C, Bando Y, Wang D 2010 *J. Am. Chem. Soc.* **132** 15465
- [76] Hong Q, Cao Y, Xu J, Lu H, He J, Sun J L 2014 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **6** 20887
- [77] Cao Y, Zhu J, Xu J, He J, Sun J L, Wang Y, Zhao Z 2014 *Small* **10** 2345
- [78] Das B, Das N S, Sarkar S, Chatterjee B K, Chattopadhyay K K 2017 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9** 22788
- [79] Gong C, Zhang Y, Chen W, Chu J, Lei T, Pu J, Dai L, Wu C, Cheng Y, Zhai T, Li L, Xiong J 2017 *Adv. Sci.* **4** 1700231
- [80] Henning A, Sangwan V K, Bergeron H, et al. 2018 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10** 16760
- [81] Asuo I M, Banerjee D, Pignolet A, Nechache R, Cloutier S G 2021 *Phys. Status Solidi R.* **15** 2000537
- [82] Zhao J, Liu H, Deng L, Bai M, Xie F, Wen S, Liu W 2021 *Sensors* **21** 6146
- [83] Mao J, Zhang B, Shi Y, Wu X, He Y, Wu D, Jie J, Lee C S, Zhang X 2022 *Adv. Funct. Mater.* **32** 2108174
- [84] Lu J, Sheng X, Tong G, Yu Z, Sun X, Yu L, Xu X, Wang J, Xu J, Shi Y, Chen K 2017 *Adv. Mater.* **29** 1700400
- [85] Mihalache I, Radoi A, Pascu R, Romanitan C, Vasile E, Kusko M 2017 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9** 29234
- [86] Zhang M, Wang L, Meng L, et al. 2018 *Adv. Opt. Mater.* **6** 1800077
- [87] Weisse J M, Kim D R, Lee C H, Zheng X 2011 *Nano Lett.* **11** 1300
- [88] Mulazimoglu E, Coskun S, Gunoven M, Butun B, Ozbay E, Turan R, Unalan H E 2013 *Appl. Phys. Lett.* **103** 083114
- [89] Xu Y, Shen H, Yue Z, Wang S, Zhao Q, Wang Z 2022 *Surf. Interfaces* **33** 102288
- [90] Chee K W A, Ghosh B K, Saad I, Hong Y, Xia Q H, Gao P, Ye J, Ding Z J 2022 *Nano Energy* **95** 106899
- [91] Dan Y, Seo K, Takei K, Meza J H, Javey A, Crozier K B 2011 *Nano Lett.* **11** 2527
- [92] Yan J, Ge K, Li H, Yang X, Chen J, Wan L, Guo J, Li F, Xu Y, Song D, Flavel B S, Chen J 2021 *Nanoscale* **13** 11439

## REVIEW

## Research progress of silicon nanowires array photodetectors\*

Liu Xiao-Xuan<sup>1)</sup> Sun Fei-Yang<sup>1)</sup> Wu Ying<sup>1)</sup>Yang Sheng-Yi<sup>1)†</sup> Zou Bing-Suo<sup>2)</sup>

1) (*Beijing Key Laboratory of Nanophotonics and Ultrafine Optoelectronic Systems, School of Physics, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China*)

2) (*College of Resources, Environment and Materials, Guangxi University, Nanning 530004, China*)

( Received 2 December 2022; revised manuscript received 25 December 2022 )

## Abstract

As one of the most important semiconductor materials, silicon (Si) is widely used in optoelectronic devices such as solar cells and photodetectors. Owing to the difference in refractive index between silicon and air, a large amount of incident light is reflected back into the air from the silicon surface. In order to suppress the loss caused by this reflection, a variety of silicon nanostructures with strong trapping effect have been developed. Most of the dry-etching schemes encounter the problems of high cost and complex preparation, while the silicon nanowires array prepared by the wet-etching schemes has the problems of low controllability of some parameters such as the spacing between two adjacent nanowires, and the small effective area of heterojunction. The method of using polystyrene microsphere as the mask can integrate the advantages of dry-etching method and wet-etching method, and it is easy to obtain periodic silicon nanowires (pillars) array. In this paper, first, we summarize the properties and preparation methods for silicon nanowires structure, the strategies to effectively improve the performance of silicon nanowires (pillars) array photodetectors, Then we analyze the existing problems. Further, the latest developments of silicon nanowires (pillars) array photodetector are discussed, and the structure, morphology of photosensitive layer and methods to improve the performance parameters of silicon nanowires (pillars) array photodetector are analyzed. Among them, we focus on the ultraviolet light sensitive silicon based photodetector and its method to show tunable and selective resonance absorption through leaky mode resonance, the silicon nanowires array photodetector modified with metal nanoparticles and the method of improving performance through surface plasmon effect, and plasmon hot electrons. Heterojunction photodetectors composed of various low-dimensional materials and silicon nanowires (pillars) array, and methods to improve the collection efficiency of photogenerated charge carriers through the “core/shell” structure, methods to expand the detection band range of silicon-based photodetectors by integrating down-conversion light-emitting materials and silicon nanowires (pillars) array, flexible silicon nanowires array photodetectors and their various preparation methods, are all introduced. Then, the main problems that a large number of defect states will be generated on the silicon nanostructure surface in the MACE process are briefly introduced, and several possible solutions for defect passivation are also presented. Finally, the future development for silicon nanowires (pillars) array photodetectors is prospected.

**Keywords:** silicon nanowires, silicon nanowires array, dry-etching and wet-etching, metal-assisted chemical etching, photodetectors

**PACS:** 85.60.Gz, 42.70.Gi, 68.47.Fg, 78.67.Bf

**DOI:** 10.7498/aps.72.20222303

\* Project supported by the National Key RD Program of China (Grant No. SQ2019YFB220038), the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 1227041254), the Fundamental Research Fund for the Central Universities, China (Grant Nos. 020CX02002, BITBLR2020013), and the Opening Fund of the “State Key Laboratory of Featured Metal Materials and Life-cycle Safety for Composite Structures” at Guangxi University, China (Grant No. 2021GXYSOF18).

† Corresponding author. E-mail: [syyang@bit.edu.cn](mailto:syyang@bit.edu.cn)



## 硅纳米线阵列光电探测器研究进展

刘晓轩 孙飞扬 吴颖 杨盛谊 邹炳锁

### Research progress of silicon nanowires array photodetectors

Liu Xiao-Xuan Sun Fei-Yang Wu Ying Yang Sheng-Yi Zou Bing-Suo

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 72, 068501 (2023) DOI: 10.7498/aps.72.20222303

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.72.20222303>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

---

## 您可能感兴趣的其他文章

### Articles you may be interested in

#### 低维半导体偏振光探测器研究进展

Recent progress in polarization-sensitive photodetectors based on low-dimensional semiconductors

物理学报. 2019, 68(16): 163201 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20191002>

#### 超大面积超导纳米线阵列单光子探测器设计与制备

Design and fabrication of single photon detector with ultra-large area superconducting nanowire array

物理学报. 2022, 71(24): 248501 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20221569>

#### 基于过渡金属硫族化合物同质结的光电探测器

Photodetectors based on homojunctions of transition metal dichalcogenides

物理学报. 2021, 70(17): 177301 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210859>

#### 超导纳米线单光子探测器光子响应机制研究进展

Research progress of photon response mechanism of superconducting nanowire single photon detector

物理学报. 2021, 70(19): 198501 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210652>

#### 基于锥形硅纳米线色彩分辨探测能力仿真

Simulation of color discrimination and detection capability of coned silicon nanowire device

物理学报. 2021, 70(11): 116103 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20202031>

#### 超薄介质插层调制的氧化铟锡/锗肖特基光电探测器

Indium tin oxid/germanium Schottky photodetectors modulated by ultra-thin dielectric intercalation

物理学报. 2021, 70(17): 178506 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210138>