

基于MXenes/微构造硅异质结光电探测特性研究

廖鹭鹭¹, 徐彩霞², 刘高睿³, 林长青³, 李璐芳³, 孙海彬^{3*}, 杨星⁴, 许龙^{1*}

(1. 西南大学物理科学与技术学院, 重庆市, 400715;

2. 重庆师范大学初等教育学院, 重庆市, 400700;

3. 中国科学院上海技术物理研究所, 上海市, 200043;

4. 国防科技大学电子对抗学院/脉冲激光功率技术国家重点实验室, 合肥市, 230037)

摘要: 表面微构造硅独特的光学特性在光电传感器、太阳能电池等领域展现出广阔应用前景。为进一步探索基于其表面结构的光电调控作用, 本文报道了一种基于MXenes($Ti_3C_2T_x$)的光电特性与微构造硅基底表面结构, 通过旋涂等工艺手段, 构筑硅基表面调控的新型异质结光电探测器。对比研究商用硅、微构造硅及 $Ti_3C_2T_x$ /微构造硅器件在不同波长/功率光辐照下的 $I-V$ 特性及光电响应特性, 发现 $Ti_3C_2T_x$ /微构造硅光电探测器在200–1750 nm波段的外量子效率和响应率均显著优于商用硅和微构造硅探测器。其中在近红外波段(1100–1750 nm), 该器件也表现出更优越的性能指标, 其外量子效率超1000%, 响应率大于10 A/W。相比之下, 同波段内商用硅探测器的外量子效率小于10%, 响应率不超过0.3 A/W; 微构造硅探测器的外量子效率小于15%, 响应率不超过0.08 A/W。动态响应及偏压分析表明, $Ti_3C_2T_x$ 涂层凭借高导电率及与微构造硅形成的异质结内建电场, 显著增强近红外至中红外波段探测能力, 响应时间由38 ns缩短至20 ns。该异质结在光通信高速探测、激光雷达、光传感等领域展现出广阔应用前景。

关键词: 微构造硅; MXenes; 光电探测器; 异质结

中图分类号: O439

文献标识码: A

引言

硅材料作为间接带隙半导体类别, 其禁带宽度达1.12 eV, 导致其对于几乎不吸收波长超出1100 nm的光子^[1], 因此在红外波段光电应用存在显著短板, 极大限制了光电领域应用。为拓展硅基光电探测器的响应波段、提升光电探测性能, 研究人员尝试了多种技术途径, 如在硅材料基体上外延生长Ge技术^[2-4]实现了Si探测波段的突破, 可用于近红外($\approx 1.3 \mu\text{m}$)和中红外(3–5 μm)区域的探测, 但是, 受限于Si与Ge等材料之间晶格失配的固有问题, 各类探测器在运行过程中暗电流难以降低; 利用金属等离子体共振, 东南大学王琦龙^[5]等人提出一种改进的基于Au NP修饰硅金字塔肖特基结的等离子体热电子近红外探测器, 具有高的响应峰值为8.17 mA/W和宽带响应范围从1200–1475 nm, 且暗电流维持在 10^{-5} A/cm²量级。

材料表面改性作为降低其表面反射率的有效技术途径, 广泛应用在各类光电器件制作过程中,

常用的表面改性手段包括表面刻蚀、表面掺杂、离子沉积等。超快激光刻蚀是材料表面重构的一种新型技术手段, 在特定环境中, 超快激光辐照材料表面经引起非平衡态过程, 诱导高密度等离子体并伴随Si熔融固化等多种复杂物理过程, 进而导致表面呈现出准周期尖峰状微结构, 同时表面层中引入大量元素掺杂(SF_6 , NF_3 , N_2 等), 改变了硅的能带结构, 进一步影响了其光学特性^[6-8]。哈佛大学Eric Mazur教授团队^[7,9]基于飞秒激光刻蚀硅材料制备了超光电响应强度(100 A/W@1064 nm)的光电探测器, 该器件可探测的最大波长能够达到1600 nm。南开大学^[10-14]进一步把基于激光刻蚀硅材料的光电响应强度提升至1097.6 A/W@1080 nm, 相比于商用硅光电探测器件响应强度提升了三个量级。这种优良的光电特性使得表面微构造硅受到多领域研究学者的高度关注。材料所展现的高性能光电特性、宽谱段光学强吸收的特性主要归因于^[5,15]: (1) 表面锥状阵列式微纳结构, 这种结构带来的“陷

收稿日期: 2025-04-16, 录用日期: 2025-05-07

Received date: 2025-04-16, accepted date: 2025-05-07

基金项目: 脉冲功率激光技术国家重点实验室开放课题(SKL2023KF40), 重庆市自然科学基金(CSTB2023NSCQ-MSX0807, CSTB2024NSCQ-MSX0994), 中央高校专项业务费(SWU-KU24004), 浦江人才计划(No. 23PJ1414800)。

Foundation items: Supported by Open Research Fund of State Key Laboratory of Pulsed Power Laser Technology (SKL2023KF40); Natural Science Foundation of Chongqing (CSTB2023NSCQ-MSX0807, CSTB2024NSCQ-MSX0994); Fundamental Research Funds for the Central Universities (SWU-KU24004); Shanghai Pujiang Program (No. 23PJ1414800)

* 通讯作者 (Corresponding author): E-mail: sunhaibin007@gmail.com; longxu@swu.edu.cn

光效应”有效地削减材料表面反射率,进而极大地提升了光学吸收能力;(2)表面层元素重掺杂,在 SF_6 、 NF_3 、 N_2 等环境气体进行刻蚀的过程中,会在表面层引入S、N等元素过饱和掺杂进而形成杂质能级,改变了材料的能带结构,拓展了材料的光学吸收谱段^[16-17]。然而,基于微构造硅材料的红外光电响应特性与其较强的红外光学吸收能力不匹配的问题仍是困扰研究人员的难题,探索如何利用其表面形貌结构的局域增强特性提升其全波段的光电响应能力将会是一个较有潜力技术途径。

MXenes系作为一种由过渡金属碳化物、氮化物或碳-氮化物构成的二维无机化合物,具有丰富的元素组成及大量的组成变量,且厚度仅达几个原子层^[18-22],具有高电导率、高透光率、良好的机械特性以及功函数可调节性等优良特性,常被用作锂电池电极^[23-24],以提升储能容量^[21-22,25-34]。受到以石墨烯为代表的光电器件研究启发,华中科技大学高义华等报道了^[35]基于 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{n-Si}$ 肖特基结异质结构的自驱动光电探测器,实现了高响应及恢复速度(26.95 mA/W, τ_{rise} 和 τ_{decay} 分别为0.84 ms和1.67 ms@405 nm);张希威等人^[36]研制出一种基于 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{GaAs}$ 肖特基异质结的宽带自驱动光电探测器,提出了由于 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的宽吸收使得光电探测器突破GaAs的吸收边缘的想法,并证实了 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{GaAs}$ 具有优异的光电特性(比探测率可达 1.12×10^{13} Jones)。基于上述 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 与传统半导体结合提升光电器件探测性能的研究,本文将围绕 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 与激光构造微结构硅结合对于光电性能的提升问题,以 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 为表面修饰材料、以微构造硅为器件基底,探索研究 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ /微构造硅范德华异质结的光电器件,解决微构造硅基器件红外光电响应等问题,以进一步提升微构造硅基光电器件性能,拓展其潜在应用领域。

鉴于 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 与传统半导体结合在提升光电器件探测性能方面已展现出的巨大潜力,且微构造硅材料虽具备诸多优势却仍面临红外光电响应特性不理想等问题,本文将二者有机结合,开展了一系列创新性探索。通过制备对比商用硅、微构造硅光电探测器及 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ /微构造硅光电探测器这三种光电探测原型器件,对原型器件的电流-电压响应、光电流特性测量与分析,系统的研究了 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ /微构造硅异质结的光电器件性能与内在机理。本研究有望为进一步拓展微构造硅基高灵敏度光电探测器件

及提升器件红外光电响应性能的研究,开辟新的潜在技术路径。

1 样品准备和测试

将电阻率为 $3\text{--}5 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}$ 的(厚度 $250 \mu\text{m}$ 、n-Si(111))晶圆切割成 $15 \text{ mm} \times 15 \text{ mm}$ 的片状衬底,在实验室内按照RCA程序进行清洗后备用。使用Yb:KGW飞秒激光器在70 kPa的 SF_6 气体气氛中对样品进行刻蚀,其中激光脉冲中心波长为515 nm,频率为1 kHz,脉冲宽度为190 fs,通过搭建激光刻蚀光路,到达样品表面的激光光斑直径为 $60 \mu\text{m}$,通过高精度步进电机控制样品台,实现以 $500 \mu\text{m/s}$ 的速度进行逐行扫描刻蚀,刻蚀面积约为 $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ 。通过调节激光输出功率和步进速率,可控制样品的刻蚀参数,进而改变样品表面形貌、掺杂等各类特性。图1(a)所示为激光功率密度为 1.2 W/cm^2 刻蚀条件下的微构造硅表面形貌,其表面准周期尖锥状结构清晰,尖锥高度约为 $2\text{--}3 \mu\text{m}$ 。此形貌结构的样品一方面可以确保表面层 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的表面接触状态良好,另一方面更有利于电极的制备。

将制备好的微构造硅基底样品安装在旋涂仪(EZ4, LEBO Science)上,把 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 胶体溶液滴在微构造硅基底上,通过2000转/分钟旋涂转速30秒,使得表面 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 旋涂均匀,厚度约为 $1\text{--}3 \text{ nm}$,旋涂后的样品静置在 N_2 干燥柜中,保证在室温条件下自然干燥,确保表面形成的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ /微构造硅结构稳定复合结构。将旋涂完毕的样品置于热蒸镀(SCK-ZFD11-180, 郑州成越)样品台上,将梳状金属掩膜板覆盖在样品旋涂 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 上方,在样品表面蒸镀一层梳状铝电极,电极厚度约200 nm。将样品取出处理后,在样品背面再次蒸镀一层均匀的银膜(约200 nm)后与镀有200 nm ITO电极的玻璃衬底粘结作为背电极,器件模型如图1(c)所示。同时按照此步骤与参数制备了未旋涂二维材料的微构造硅、N型硅(n-Si)基的原器件。

图2所示为光电转化效率(IPCE)测量系统(QTEST HIFINITY 5, CrownTech),主要由氙光源、单色仪、样品室、锁相放大器等部分构成。其中,钨灯($300\text{--}2500 \text{ nm}$)和氙灯($185\text{--}400 \text{ nm}$)光源提供稳定且连续的光谱,单色仪可将宽光谱分解成单一波长(分光精度 0.1 nm)的光并照射样品,样品室用于放置待测试材料且能控制环境条件,电压/电流源(2400, Keithley)提供稳定的 $0\text{--}10 \text{ V}$ 的偏压,锁相放大器(SR844, Stanford Research)用于检测和放

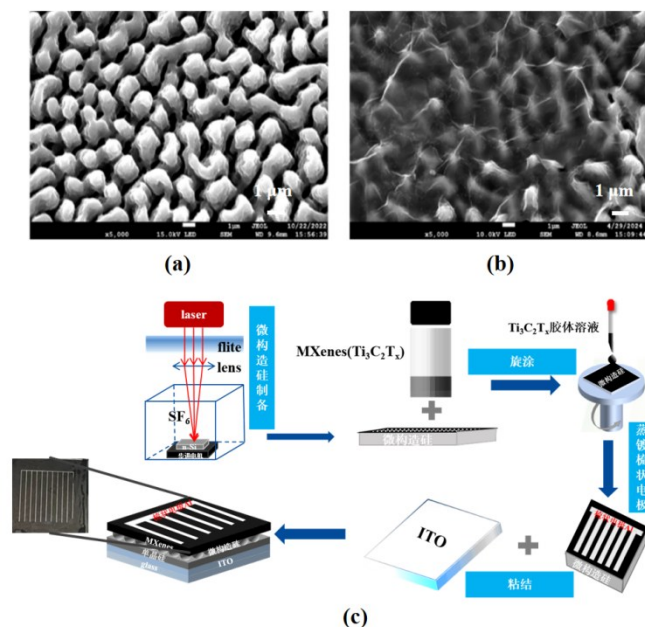


图1 器件加工流程和形貌图:(a)微构造硅表面形貌SEM图;(b) $Ti_3C_2T_x$ /微构造硅异质结的表面形貌SEM图;(c) $Ti_3C_2T_x$ /微构造硅异质结光电器件模型制备流程图(插图为 $Ti_3C_2T_x$ /微构造硅器件的实物图)

Fig. 1 Device processing and morphology diagram: (a) SEM image of surface morphology of microstructured silicon by femto-second laser etching; (b) SEM image of surface morphology of $Ti_3C_2T_x$ /microstructured silicon; (c) $Ti_3C_2T_x$ /microstructured silicon heterojunction photodetectors model preparation flow chart (inset: photograph of the actual $Ti_3C_2T_x$ /microstructured silicon device)

大微弱电信号,测试电脑和软件用于控制设备各部分并采集分析数据,样品台用于固定和定位样品。光源发出的光经单色仪变成单一波长的光后照射原型器件感光面,器件产生光电流,光电流信号经锁相放大器检测和放大后传至测试电脑,软件设定采集波长和偏压对信号进行采集分析,计算出样品在特定波长下的光电转化效率。通过在不同波长

下重复采集,可得到样品在整个光谱范围内的光电转化效率曲线。

测试的光电性能指标主要有光电响应度(R_λ)、外量子效率(EQE)、比探测率(D^*),它们分别反映了光电探测器将光转变为电的效率、产生光电流的载流子数量与入射光子撞击光电探测器数量之比以及对弱光的探测能力。其计算公式如下:

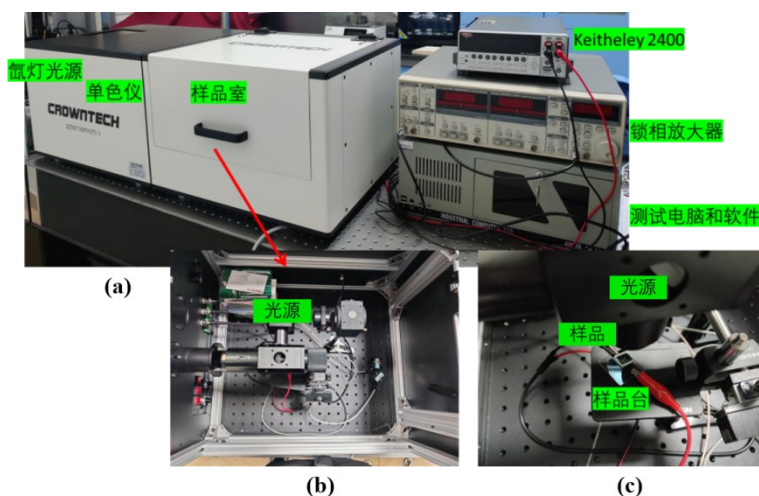


图2 光电性能测试装置图:(a)光电性能测试装置整体图;(b)样品室内俯视图;(c)样品室内测试装置图

Fig. 2 Photoelectrical characterization setup diagram: (a) Overall schematic of the photoelectrical measurement system; (b) Top-view of the sample chamber interior; (c) Detailed diagram of the testing apparatus inside the sample chamber

$$R_{\lambda} = \frac{I_{\lambda} - I_d}{P_{\lambda} S} \quad \#.(1)$$

其中, I_{λ} 为光照下的电流, I_d 为无光照下的电流, P_{λ} 为辐射光强, S 为有效光照面积;

$$EQE = \frac{hc}{e\lambda} * R_{\lambda} \quad \#.(2)$$

其中, h 为普朗克常数, c 为光速, e 为电子电荷量, λ 为照射单色光波长。

$$D^* = \sqrt{\frac{S}{2eI_d}} * R_{\lambda} \quad \#.(3)$$

2 实验结果与讨论

针对器件的异质结性能,如图3(a)所示,首先测试了 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ /微构造硅、微构造硅和商用硅探测器在暗室条件下的 I - V 特性曲线,结果表明各探测器均呈现出了明显的电流整流特性,它们的反向电流分别为 $0.86 \mu\text{A}$, $1.93 \mu\text{A}$ 和 1.04nA , 开启电压分别为 0.24V , 0.21V 和 0.27V 。以上结果证实了在三种光电探测器与金属电极之间异质结的形成。在 660 nm 波长光源 (0.18 mW/cm^2) 的辐照下,如图3(b)所示,电流值在一定电压范围内明显增大,这说明光照激发了微构造硅内的电子-空穴对,载流子浓度高并提升,使其能产生光电流。在引入 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 涂层后,光响应电流特性与微构造硅光响应曲线相比有近四个量级的提升,这是因为 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 具有良好导电性和载流子迁移率,与微构造硅结合形成的异质结界面处能带结构差异产生内建电场,有助于光生载流子分离和收集,使其光电性能优于微构造硅。这种高效的光电探测器件有助于快速、精准地感知微弱光信号变化,可用于构建高性能光电探测器。基于对光的高灵敏响应特性,也可用于制作各

类光传感器,检测光强度、波长、相位等光信号参数变化。

为进一步探索微构造硅和 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ /微构造硅光电响应器件在不同波长光辐照下的光电响应转化效率,我们测量了商用硅、微构造硅和 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ /微构造硅异质结的光电响应的外量子效率(EQE)和光电响应度(R_{λ})曲线,如图4所示。因光电转化效率测试仪对于可见到近红外以及中红外光源单色仪所使用的光栅不同,对于两个波段的测试分别测量。实验中在电极间施加的偏压为 0.5 V 。图4(a)是不同类型器件在 200 nm 到 1100 nm 波长范围的外量子效率曲线,从图中可以看出与商用硅相比,微构造硅在紫光和紫外波段 ($<450 \text{ nm}$) 更具有优势。在 450 – 1100 nm 波段,由于微构造硅的光散射增强,其电荷输运能力略低于平整的商用硅探测器,因此外量子效率有所下降。在加入 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 后, $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ /微构造硅异质结在 200 – 1100 nm 的波长范围内的外量子效率均显著增加,外量子效率均在 1000% 以上,其原因主要在于以下几点:首先, $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 具有良好的导电性和较高的载流子迁移率,这有助于光生载流子的快速传输,减少了载流子在传输过程中的复合损失。其次,当 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 与微构造硅形成异质结时,由于能带结构间的差异,在二者交界处形成的内建电场将会促进光生载流子的分离和收集,进一步减少载流子复合几率,从而使微构造硅在更宽的波长范围内表现出更高的外量子效率值。在近红外波段 (1100 – 1800 nm),由于硅的禁带宽度较高,约为 1.1 eV 。因此,在较长的近红外波段,光子的能量较低。当入射光子的能量小于硅的禁带宽

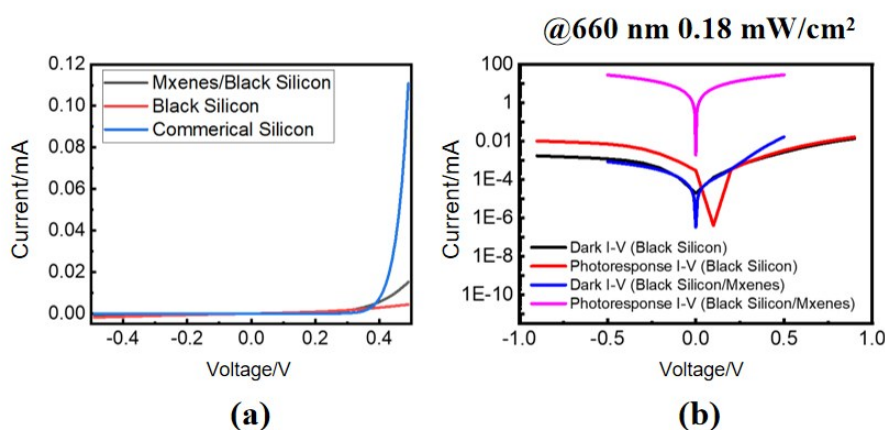


图3 商用硅、微构造硅、 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ /微构造硅异质结在 (a) 无光照情况下的 I - V 曲线和 (b) 660 nm 红光辐照下的 I - V 测试曲线。

Fig. 3 I - V curves of commercial silicon, microstructured silicon, $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ /microstructured silicon heterojunctions under (a) no light and (b) 660 nm red irradiation

度时,入射光子无法被硅材料有效吸收,从而导致其响应度和外量子效率显著下降。如图4(b)所示,微构造硅和Mxenes与微构造硅光器件的光电响应和硅相比均有明显增强,其中微构造硅通过引入的微米级散射结构,显著增加了光与硅材料的相互作用面积,这可以有效延长光子在材料中的传播路径,增加光子与硅的相互作用时间,从而提高了光电响应率和外量子效率等特性。图4(c)和4(d)是在200~1100 nm和1100~1800 nm范围内商用硅、微构造硅和 $Ti_3C_2T_x$ /微构造硅异质结的光电响应的响应率变化曲线,和外量子效率变化类似, $Ti_3C_2T_x$ /微构造硅异质结在紫外波段的响应度可以达到100 A/W,在红外波段依然有高于10 A/W的响应度。这是因为 $Ti_3C_2T_x$ 能够有效吸收近红外波段的光子。同时,其电子结构和能级特性可以与硅材料形成良好的匹配,二者间的界面处形成的新的能级结构,产生的内建电场促进光生载流子的分离,减少了载流子在传输过程中的复合损耗。上述原因导致 $Ti_3C_2T_x$ /微构造硅的光电转换效率提高,使得在1100~1800 nm范围内 $Ti_3C_2T_x$ /微构造硅异质结的外量子效率维持在1000%左右。 $Ti_3C_2T_x$ 的高导电性和良好的光吸收特性可以进一步增强异质结的光

电响应,使其在近红外波段的响应度显著高于微构造硅。

为更好分析 $Ti_3C_2T_x$ 对微构造硅的光电调控作用,我们在0.5 V偏压和1200~1700 nm发光二极管辐照的辐照下,测试了微构造硅和 $Ti_3C_2T_x$ /微构造硅器件的光电响应度和响应速率。如图5所示,在各波长光照下, $Ti_3C_2T_x$ /黑硅异质结器件的光电流普遍高于黑硅器件。加上 $Ti_3C_2T_x$ 后在红外波段光电流明显提升,这充分体现出 $Ti_3C_2T_x$ 具有极为出色的调控效果。对于光学调控方面而言,由于 $Ti_3C_2T_x$ 具有丰富的表面终端官能团,且厚度仅达几个原子层,其对红外光吸收能力极强,能够吸收到的红外波段光子多,可以产生大量的电子-空穴对;通过调控其表面等离子激元特性对于红外波段的光子可以实现更高效的吸收耦合,进一步有效提高材料对于红外光的响应度。在电学调控方面, $Ti_3C_2T_x$ 的二维层状结构提供了低维输运通道,其表面离域 π 电子形成的导电网络,使得注入的电子可通过弹道输运或跳跃传导机制沿层间快速迁移[37, 38]。 $Ti_3C_2T_x$ 型Mxenes电子迁移率高达10~100 $cm^2/V \cdot s$ 量级,远高于传统硅基材料[39],其高电导率为光生载流子提供了快速传输通道; $Ti_3C_2T_x$ 与微构造硅通过异质结

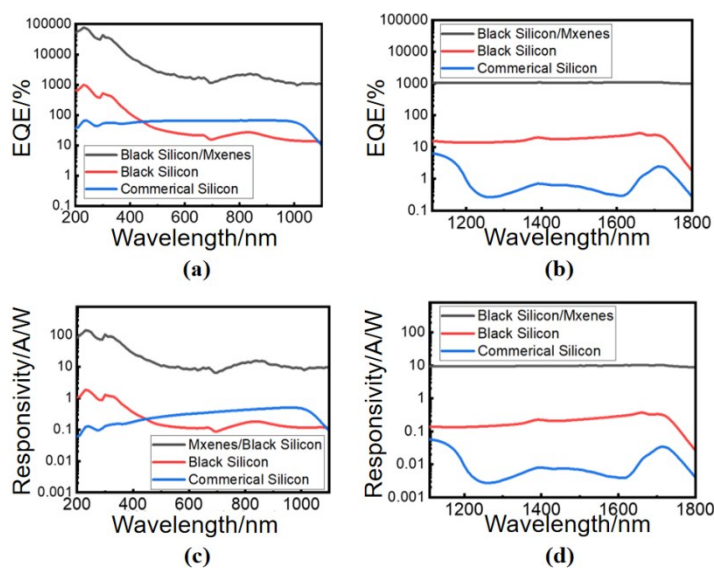


图4 商用硅、微构造硅与 $Ti_3C_2T_x$ /微构造硅异质结在不同波长下的响应度和外量子效率对比图:(a) 200-1100 nm范围的外量子效率变化曲线;(b) 1100-1800 nm范围的外量子效率变化曲线;(c) 200-1100 nm范围的光电响应率变化曲线;(d) 1100-1800 nm范围的光电响应率变化曲线

Fig. 4 A comparative analysis was conducted on the responsivity and external quantum efficiency of commercial silicon, microstructured silicon, and $Ti_3C_2T_x$ /microstructured silicon heterojunction across various wavelengths. (a) External quantum efficiency curve spanning 200-1100 nm; (b) External quantum efficiency curve spanning 1100-1800 nm; (c) Responsivity curve spanning 200-1100 nm; and (d) Responsivity curve spanning 1100-1800 nm

界面处的能带对齐,形成的内建电场使得电子-空穴的定向传输,高效分离光生载流子。极大程度上降低载流子的复合损耗,使得更多载流子能够顺利参与导电。 $Ti_3C_2T_x$ 的光电调控效果为红外光探测、能量转换等领域高性能器件的研发提供了坚实基础和广阔前景。

图6(a)是测量微构造硅、 $Ti_3C_2T_x$ /微构造硅和商用硅探测器件光电响应时间的实验装置图展示,使用高频函数信号发生器(VC2060H,胜利仪器)在1550 nm发光二极管上加载1 MHz、0~4 V的方波电压,使其产生相同频率和步调的方波光信号。为了获取更快的光电响应特性,使用示波器(MDO34, Tektronix Inc.)加载50 Ω 的负载测量其光电流的动态响应曲线。如图6(b)所示,在1550 nm光信号的辐照下,我们测量了在器件偏压为0 V条件下商用硅、微构造硅与Mxenes/微构造硅异质结的光电流响应的快速动态曲线。在1550 nm发光二极管平均功率密度为1.38 mW/cm²时,商用硅探测器(DET10A 2, Thorlabs Inc.)几乎没有响应。Mxenes/微构造硅异质结中的光电流强度约为微构造硅中的8倍,这与图4和图5中的响应外量子效率和光电流幅值关系相符。微构造硅和Mxenes/微构造硅异质结的响应速率分别为38 ns和20 ns。可以看出,由于Mxenes具有高导电性和载流子迁移率,能够高效地对光生载流子进行分离与传输,从而降低了载流子的复合时间。实验结果显示Mxenes/微构造硅异质结在光通信领域的高速信号与脉冲探测、激光雷达的测距及目标识别跟踪、光传感领域的物理量与生

物医学传感,以及超快光学和量子光学等科研领域的相关研究中的非凡应用潜力。

为进一步分析 $Ti_3C_2T_x$ /微构造硅器件在近红外波长的优异性能,我们测量了不同功率1550 nm光照下光电响应特性。在 $Ti_3C_2T_x$ /微构造硅器件上施加5 V的偏压,通过控制函数信号发生器的偏压,使用光辐照功率密度为0.28到1.38 mW/cm²的光照射到 $Ti_3C_2T_x$ /微构造硅器件表面。如图7(a)所示,随着光功率密度的增加光电流的幅值显著增加,从0.5 μ A(0.28 mW/cm²)增加到了1.5 μ A(1.38 mW/cm²)。在设定光强为0.82 mW/cm²的情况下,通过改变施加到Mxenes/微构造硅器件上的偏压为1 V、3 V和5 V。如图7(b)所示,随着偏压的增强,光电流和暗电流均有明显的增加。其中净电流幅值(光电流-暗电流)从0.6 μ A(1 V)增加到了1.2 μ A(5 V)。随着入射光辐照功率密度增加,产生的光生载流子数量增多。因为光强越大,半导体材料中的电子吸收到越多的光子能量,从价带跃迁到导带的电子数增加,形成更多的电子-空穴对,导致产生的光电流值增大。同样光照产生电子-空穴对后,随着偏压从1 V增加到5 V,内建电场强度增强,更有效地分离光生载流子,减少复合几率,使得光生载流子更快、更有效地被收集,进而光电流峰值随偏压升高而增大,整体反映出光生载流子的产生、分离和传输过程受人射光辐照功率密度与偏压的影响,最终决定光电流特性。利用光电流随着辐照光强的变化规律,可在光纤通信和红外成像等光探测领域、光电传感器、光开关等光电器件以及太阳能电

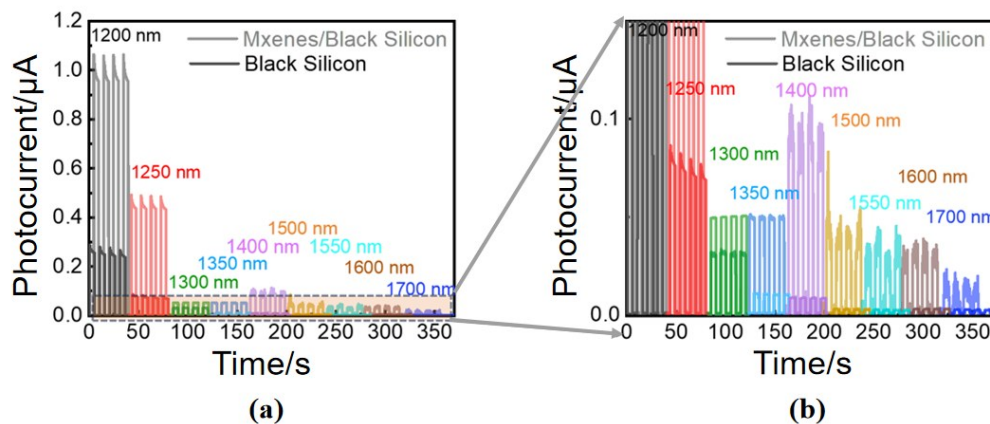


图5 微构造硅与 $Ti_3C_2T_x$ /微构造硅异质结在1200-1700 nm范围内的光电流相应动态(I-t)曲线:(a) 0-1.5 μ A光电流范围;(b) 0-0.3 μ A光电流范围

Fig. 5 Photocurrent response dynamic (I-t) curves of microstructured silicon and $Ti_3C_2T_x$ /microstructured silicon heterojunction in the range of 1200-1700 nm: (a) 0-1.5 μ A photocurrent range; (b) 0-0.3 μ A photocurrent range

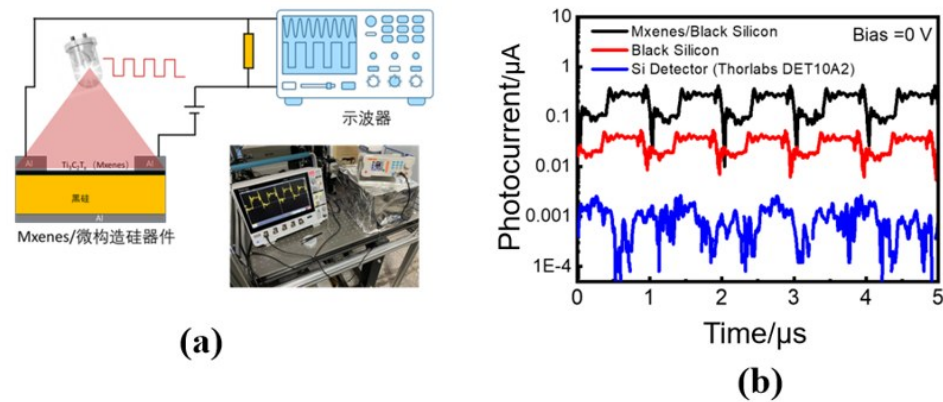


图6 快速光电响应测试装置和实验结果:(a) 商用硅、微构造硅与 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ /微构造硅器件快速光电响应速率的实验装置;(b) 偏压为0 V时商用硅、微构造硅与 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ /微构造硅异质结的光电流响应动态曲线

Fig. 6 Fast photoelectric response test device and experimental results: (a) Experimental set-up for fast photocurrent response rates of commercial silicon, microstructured silicon, and $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ /microstructured silicon devices; (b) Photocurrent response dynamics of commercial silicon, microstructured silicon, and $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ /microstructured silicon heterojunctions at 0 V bias

池等能源领域展现出广阔应用前景。

3 结论

本文成功开发了一种基于 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ /微构造硅异质结的高性能光电探测器,在200–1100 nm光谱范围内展现出优异的光电特性。实验结果表明,该器件的外量子效率显著提升至1000%以上,响应率大于10 A/W。通过对比测试,我们发现 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ /微构造硅器件的外量子效率在近红外波段分别约为

1000%,远高于微结构硅(~15%)和商用硅器件(<10%)。此外, $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 涂层凭借其高导电率和与微构造硅形成的异质结内建电场,在近红外至中红外波段的光电探测性能方面表现出明显优势,将 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ /微构造硅器件响应时间从38 ns大幅缩短至20 ns。这些实验数据充分证明了 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ /微构造硅异质结在光通信、激光雷达、光传感与生物医学传感,以及超快光学和量子光学等领域的重要应用潜力,尤其

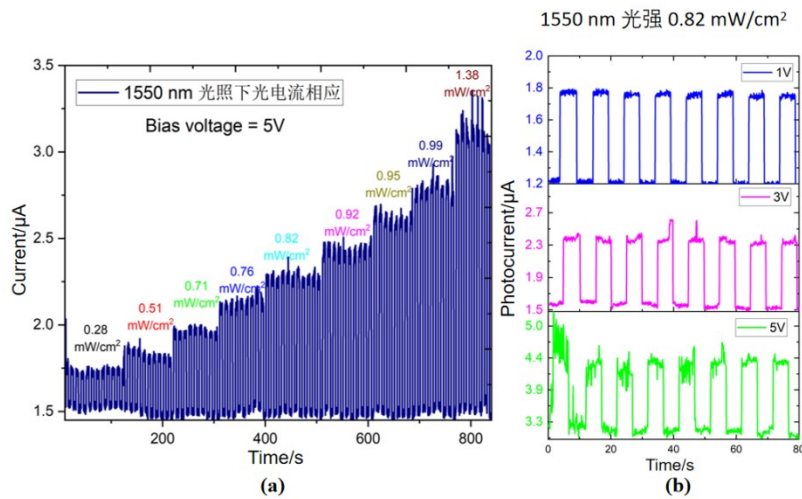


图7 不同光照强度和偏压下 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ /微构造硅器件的光电动态曲线:(a) $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ /微构造硅器件在5 V偏压,1550 nm光照下改变入射光辐照功率密度的光响应曲线;(b) $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ /微构造硅器件在相同入射光辐照密度,1550 nm光照下改变偏压的光响应曲线

Fig. 7 Dynamic photocurrent curves of $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ /micro-structured silicon devices under different light intensities and bias voltages: (a) The photoresponse curves of $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ /microstructured silicon devices under 5 V bias voltage and 1550 nm illumination with varying incident light power density; (b) The photoresponse curves of $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ /microstructured silicon devices under varying bias voltage at 1550 nm illumination with the same incident light irradiation density

是在高速信号与脉冲探测、测距及目标识别追踪方面具有广阔前景。

References

- [1] Philipp H R, Taft E A. Optical Constants of Silicon in the Region 1 to 10 eV [J]. *Physical Review*, 1960, 120(1): 37-38.
- [2] Presting H. Midinfrared silicon/germanium based photodetection[J]. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena*, 1998, 16(3): 1520-1524.
- [3] Luryi S, Kastalsky A, Gossard A C, et al. New infrared detector on a silicon chip [J]. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 1984, 31(9): 1135-1139.
- [4] Fang Q, Song J F, Zhang F, et al. Demonstration of a vertical pin Ge-on-Si photo-detector on a wet-etched Si recess [J]. *Optics Express*, 2013, 21(20): 23323-23330.
- [5] Qi Z Y, Zhai Y S, Wen L, et al. Au nanoparticle-decorated silicon pyramids for plasmon-enhanced hot electron near-infrared photodetection [J]. *Nanotechnology*, 2017, 28(27): 275202.
- [6] Sheehy M A, Winston L, Carey J E, et al. Role of the background gas in the morphology and optical properties of laser-microstructured silicon [J]. *Chemistry of Materials*, 2005, 17(14): 3582-3586.
- [7] Sun H, Liu X L, Xu C, et al. Synergic effect of N and Se facilitates photoelectric performance in co-hyper-doped silicon [J]. *Nanomaterials*, 2024, 14(19): 1591.
- [8] Sun H, Liu X L, Zhao L, et al. Mid-long wavelength infrared absorptance of hyperdoped silicon via femtosecond laser micro-structuring [J]. *Optics Express*, 2022, 30(2): 1808-1817.
- [9] Carey J E, Crouch C H, Shen M Y, et al. Visible and near-infrared responsivity of femtosecond-laser microstructured silicon photodiodes [J]. *Optics Letters*, 2005, 30(14): 1773-1775.
- [10] Huang Z H, Carey J E, Liu M G, et al. Microstructured silicon photodetector [J]. *Applied Physics Letters*, 2006, 89(3): 033506.
- [11] Nguyen K N, Basset P, Marty F, et al. On the optical and morphological properties of microstructured Black Silicon obtained by cryogenic-enhanced plasma reactive ion etching [J]. *Journal of Applied Physics*, 2013, 113(19): 194903.
- [12] Tang Yuling. Preparation and Performance Study of Silicon-based Near-infrared Photodetectors [D]. Suzhou: Soochow University, 2021. (唐玉玲. 硅基近红外光电探测器的制备和性能研究) [D]. 苏州: 苏州大学, 2021.
- [13] Wu C, Crouch C H, Zhao L, et al. Near-unity below-band-gap absorption by microstructured silicon [J]. *Applied Physics Letters*, 2001, 78(13): 1850-1852.
- [14] Oh J, Yuan H C, Branz H M. An 18.2%-efficient black-silicon solar cell achieved through control of carrier recombination in nanostructures [J]. *Nature Nanotechnology*, 2012, 7(11): 743-748.
- [15] Yi C, Chen Y W, Kang Z, et al. MXene-GaN van der Waals heterostructures for high-speed self-driven photodetectors and light-emitting diodes [J]. *Advanced Electronic Materials*, 2021, 7(5): 2000955.
- [16] Huang Kun, Han Ruqi. *Solid State Physics* [M]. Beijing: Higher Education Press, 1985: 38-94. (黄昆, 韩汝琦. 固体物理学) [M]. 北京: 高等教育出版社, 1985: 38-94.
- [17] Logan D F, Jessop P E, Knights A P. Modeling defect enhanced detection at 1550 nm in integrated silicon waveguide photodetectors [J]. *Journal of Lightwave Technology*, 2009, 27(7): 930-937.
- [18] Naguib M, Mashtalir O, Carle J, et al. Two-dimensional transition metal carbides [J]. *ACS Nano*, 2012, 6(2): 1322-1331.
- [19] Naguib M, Mochalin V N, Barsoum M W, et al. 25th anniversary article: MXenes: a new family of two-dimensional materials [J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(7): 992-1005.
- [20] Ghidui M, Lukatskaya M R, Zhao M Q, et al. Conductive two-dimensional titanium carbide 'clay' with high volumetric capacitance [J]. *Nature*, 2014, 516(7529): 78-81.
- [21] Gao L F, Zhao Y M, Chang X H, et al. Emerging applications of MXenes for photodetection: recent advances and future challenges [J]. *Materials Today*, 2022, 61: 169-190.
- [22] Huang D P, Yu H H, Zhang H J. Optical properties and related research progress of MXenes [J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2021, 42(2): 397-411.
- [23] Naguib M, Come J, Dyatkin B, et al. MXene: a promising transition metal carbide anode for lithium-ion batteries [J]. *Electrochemistry Communications*, 2012, 16(1): 61-64.
- [24] Tang Q, Zhou Z, Shen P W. Are MXenes promising anode materials for Li ion batteries? Computational studies on electronic properties and Li storage capability of Ti3C2 and Ti3C2X2 (X = F, OH) monolayer [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134(40): 16909-16916.
- [25] Lai S, Jeon J, Jang S K, et al. Surface group modification and carrier transport properties of layered transition metal carbides [J]. *Nanoscale*, 2015, 7(46): 19390-19396.
- [26] Khazaei M, Arai M, Sasaki T, et al. Two-dimensional molybdenum carbides: potential thermoelectric materials of the MXene family [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2014, 16(17): 7841-7849.
- [27] Xie Y, Naguib M, Mochalin V N, et al. Role of surface structure on Li-ion energy storage capacity of two-dimensional transition-metal carbides [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 136(17): 6385-6394.
- [28] Ghidui M, Naguib M, Shi C, et al. Synthesis and characterization of two-dimensional Nb4C3 (MXene) [J]. *Chemical Communications*, 2014, 50(67): 9517-9520.
- [29] Ling Z, Ren C E, Zhao M Q, et al. Flexible and conductive MXene films and nanocomposites with high capacitance [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2014, 111(47): 16676-16681.
- [30] Mendoza-Sánchez B, Gogotsi Y. Synthesis of two-dimensional materials for capacitive energy storage [J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(29): 6104-6135.
- [31] Guo Z L, Zhou J, Zhu L G, et al. Flexible two-dimensional Tin+1Cn (n=1, 2 and 3) and their functionalized MXenes predicted by density functional theories [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2015, 17(23): 15348-15354.
- [32] Yu X F, Cheng J B, Liu Z B, et al. The band gap modulation of monolayer Ti2CO2 by strain [J]. *RSC Advances*, 2015, 5(39): 30438-30444.
- [33] Li Z Y, Wang L B, Sun D D, et al. Synthesis and thermal stability of two-dimensional carbide MXene Ti3C2 [J]. *Materials Science and Engineering: B*, 2015, 191: 33-40.
- [34] Kim H, Wang Z W, Alshareef H N. MXetronics: electronic and photonic applications of MXenes [J]. *Nano Energy*,

- 2019, 60: 179-197.
- [35] Kang Z, Ma Y A, Tan X Y, et al. MXene-silicon van der Waals heterostructures for high-speed self-driven photodetectors [J]. *Advanced Electronic Materials*, 2017, 3 (9) : 1700165.
- [36] Zhang X W, Shao J H, Yan C X, et al. High performance broadband self-driven photodetector based on MXene (Ti_3C_2Tx)/GaAs Schottky junction [J]. *Materials & Design*, 2021, 207: 109850.
- [37] Jian C C, Ma X C, Zhao Z H, et al. Temperature dependence of hot carrier generation and transport induced by plasmons in MXenes [J]. *Acta Physica Sinica*, 2024, 73(11): 117801.
(见超超, 马向超, 赵子涵, 等. MXenes 等离子元诱导热载流子产生与运输温度依变性) [J]. *物理学报*, 2024, 73 (11): 117801.
- [38] Zhang L B, Zhang C S, Wang L, et al. Broadband detector based on graphene-black arsenic heterostructure [J]. *Journal of Infrared and Millimeter Waves*, 2021, 40(6): 778-783.
(张力波, 张传胜, 王林, 等. 基于石墨烯-黑砷异质结构的宽频段探测器) [J]. *红外与毫米波学报*, 2021, 40(6): 778-783.
- [39] Liu C, Yang Y Y, Nan C W, et al. Thermoelectric properties and prospects of MAX and its derived MXene phase carbides [J]. *Acta Physica Sinica*, 2021, 70(20): 206501.
(刘超, 杨岳洋, 南策文, 等. MAX 及其衍生 MXene 相碳化物的热电性能及展望) [J]. *物理学报*, 2021, 70(20): 206501.

Study on regulation characteristics of photodetectors based on MXenes/Microstructured silicon heterojunctions

Liao Lu-Lu¹, Xu Cai-Xia², Liu Gao-Rui³, Lin Chang-Qing³, Li Lu-Fang³, Sun Hai-Bin^{3*}, Yang Xing⁴, Xu Long^{1*}

(1. School of Physical Science and Technology, Southwest University, Chongqing 400715, China

2. School of Primary Education, Chongqing Normal University, Chongqing 400700, China

3. Shanghai Institute of Technical Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200043, China

4. State Key Laboratory of Pulsed Power Laser Technology, Electronic Countermeasure Institute, National University of Defense Technology, Hefei 230037, China)

Abstract: Surface-microstructured silicon exhibits unique optical properties, demonstrating promising potential for applications in photoelectric sensors, solar cells, and related fields. To further explore the optoelectronic modulation effects based on its surface architecture, this study presents a novel heterojunction photodetector constructed by integrating MXenes (Ti_3C_2Tx) with microstructured silicon substrate through spin-coating and other fabrication techniques. Comparative studies were conducted on commercial silicon, microstructured silicon, and Ti_3C_2Tx /microstructured silicon devices under varying wavelengths and optical power densities. The current-voltage ($I-V$) characteristics and photoresponse performance reveal that the Ti_3C_2Tx /microstructured silicon photodetector exhibits significantly superior external quantum efficiency (EQE) and responsivity across a broad spectral range of 200-1750 nm compared to commercial silicon and microstructured silicon detectors. Notably, in the near-infrared region (1100-1800 nm), the device demonstrates exceptional performance, achieving EQE exceeding 1000% and responsivity greater than 10 A/W. In contrast, commercial silicon photodetector in the same spectral range shows EQE below 10% and responsivity no higher than 0.3 A/W, while microstructured silicon photodetector exhibits EQE of below 15% and responsivity limited to 0.08 A/W. Further dynamic response and bias-dependent analyses indicate that the Ti_3C_2Tx coating, owing to its high conductivity and the built-in electric field formed at the heterojunction with microstructured silicon, significantly enhances detection capability from the NIR to MIR. Additionally, the response time is remarkably reduced from 38 ns to 20 ns. This heterojunction holds great promise for high-speed photodetection in optical communications, LIDAR, photoelectric sensing, and other advanced optoelectronic applications.

Key words: microstructured silicon, MXenes, photodetector, heterojunction