

DOI:10.16356/j.1005-2615.2024.01.020

基于倒金字塔结构的自供电 Si/PEDOT: PSS 异质结光电探测器

陈佳年, 沈鸿烈, 李玉芳, 张静喆, 李贺超, 张文浩

(南京航空航天大学材料科学与技术学院, 江苏省能量转换材料与技术重点实验室, 南京 211106)

摘要: 随着光电器件的进一步发展, 陷光结构得到广泛关注, 但是倒金字塔结构、尺寸与其陷光性能之间的关系有待深入研究。本文采用铜银共辅助腐蚀法制备倒金字塔结构并实现倒金字塔结构的尺寸在 $1\ \mu\text{m}$ 以下调控, 研究发现平均尺寸为 $1\ \mu\text{m}$ 倒金字塔结构具有最优的陷光性能。将具有优异陷光性能的倒金字塔结构硅衬底应用于 Si/PEDOT:PSS 异质结光电探测器, 该光电探测器在外加 $0\ \text{V}$ 偏压条件下对 $980\ \text{nm}$ 波长的光具有 $61\ \text{mA/W}$ 的响应度和 9.20×10^{12} Jones 的比探测率, 实现了卓越的光电响应性能。本文为高性能 Si/PEDOT:PSS 异质结光电探测器的制备提供了一种新思路, 证明了倒金字塔结构具有广阔的应用前景。

关键词: 单晶硅; 金属辅助化学腐蚀法; 倒金字塔结构; 自供电; 异质结光电探测器

中图分类号: TB34

文献标志码: A

文章编号: 1005-2615(2024)01-0188-09

Self-powered Si/PEDOT:PSS Heterojunction Photodetector Based on Inverted Pyramid Structure

CHEN Jianian, SHEN Honglie, LI Yufang, ZHANG Jingzhe, LI Hechao, ZHANG Wenhao

(Jiangsu Key Laboratory of Materials and Technology for Energy Conversion, College of Materials Science and Technology,
Nanjing University of Aeronautics & Astronautics, Nanjing 211106, China)

Abstract: With the further development of optoelectronic devices, the trapped optical structure has been widely paid attention to. However, the relationship between inverted pyramid structure, size and its trapped optical performance needs to be studied in depth. Copper-silver co-assisted etching is used to prepare the inverted pyramidal structure and the size of the structure below $1\ \mu\text{m}$ is realized. The study presents that the average size of $1\ \mu\text{m}$ inverted pyramidal structure has the best trapping performance. The inverted pyramidal structure with excellent trapping performance is applied to Si/PEDOT:PSS heterojunction photodetector. The photodetector achieves excellent photoelectric response performance with a $61\ \text{mA/W}$ responsivity and 9.20×10^{12} Jones specific detectivity for $980\ \text{nm}$ wavelength light under an applied $0\ \text{V}$ bias. This paper provides a new idea for the preparation of high-performance Si/PEDOT:PSS heterojunction photodetectors and demonstrates that the inverted pyramidal structure has promising applications.

Key words: monocrystalline silicon; metal-assisted chemical corrosion method; inverted pyramid structure; self-power; heterojunction photodetector

几十年来, 硅(Si)在半导体行业中占据着重要的地位, 由于具有 $1.12\ \text{eV}$ 的带隙适用于近红外检

测, 近年来硅逐渐被应用至光电探测领域内^[1-5]。然而平面硅具有近 40% 的反射率不利于光的捕

基金项目: 国家自然科学基金(61174084)。

收稿日期: 2023-06-08; 修订日期: 2023-09-18

通信作者: 沈鸿烈, 男, 博士, 教授, 博士生导师, E-mail: hlshen@nuaa.edu.cn。

引用格式: 陈佳年, 沈鸿烈, 李玉芳, 等. 基于倒金字塔结构的自供电 Si/PEDOT:PSS 异质结光电探测器[J]. 南京航空航天大学学报, 2024, 56(1): 188-196. CHEN Jianian, SHEN Honglie, LI Yufang, et al. Self-powered Si/PEDOT:PSS heterojunction photodetector based on inverted pyramid structure[J]. Journal of Nanjing University of Aeronautics & Astronautics, 2024, 56(1): 188-196.

获,因此在单晶硅表面设计微纳陷光结构成了研究热点,通过在单晶硅表面制备微纳陷光结构可以使其反射率降低至 10% 以下,这种降低单晶硅反射率的方法已经被广泛应用于晶硅太阳能电池和硅基光电探测器中^[6-11]。目前,单晶硅表面微纳陷光结构的种类已经多种多样了,有正金字塔结构^[12-13]、倒金字塔结构^[14-17]、硅纳米线结构^[18-19]、复合结构^[20-21]等,其中倒金字塔结构具有低反射率、小的比表面积以及易于钝化等优势,具有非常广阔的应用前景。

事实上,倒金字塔结构早已被广泛地应用于硅基光电器件中并取得卓越的成效,早在 1999 年,新南威尔士大学的 Martin Green 团队就将倒金字塔结构应用于 PERL/PERT 结构电池并取得 24.7% 和 24.5% 的转化效率^[22],但当时采用光刻的方法使其难以产业化,自此,业界为找到适用于商业化生产的倒金字塔制备工艺进行了长时间的研究;随着技术的发展,化学腐蚀法逐渐被应用到单晶硅表面倒金字塔结构的制备工艺中。2015 年,Wang 等采用铜辅助化学腐蚀法(Cu-MACE)在单晶硅表面制备倒金字塔结构^[23],但仍存在着工艺窗口较窄的问题。此外,笔者课题组通过两步法成功制备倒金字塔结构,拓宽了单晶硅表面倒金字塔结构的制备工艺^[24]。

Cu-MACE 是目前最为常用的在单晶硅表面制备倒金字塔结构的方法,然而随着金刚线切割技术逐渐取代砂浆切割技术,当使用 Cu-MACE 方法在单晶硅表面制备倒金字塔结构时会出现 Cu 沉积困难的问题;且用 Cu-MACE 方法制备倒金字塔结构时 Cu 会优先沉积在金刚线线痕处导致制备的结构不均匀^[25-26];同时 Cu-MACE 不能大范围调控倒金字塔结构的尺寸,而倒金字塔结构的尺寸与其陷光性能的关系还有待深入研究,因此需要新的金属辅助化学腐蚀法来解决这个问题。研究发现,相比于 Cu^{2+}/Cu , Ag^+/Ag 的氧化还原电位更高,Ag 会先于铜沉积在单晶硅表面,在单晶硅表面形成刻蚀孔洞增加形核点位,有利于 Cu 在单晶硅表面均匀沉积^[27-28],因此在 Cu-MACE 的基础上引入 Ag 可以提高刻蚀稳定性和倒金字塔结构均匀性;同时铜银共辅助腐蚀体系还能在较大范围内实现倒金字塔结构尺寸的调控,这有利于深入研究倒金字塔结构反射率与尺寸之间的关系;同时基于 Mie 理论,当结构与入射光波长相接近时,会存在共振增强散射的现象,有利于进一步降低结构对入射光的反射率^[29];通过铜银共辅助腐蚀方法制备的倒金字塔结构的尺寸可调控使其能与激光波长相适配,能够进一步提升倒金字塔结构的陷光性能,因此能更好

地应用到硅基光电探测器中。

本研究中通过铜银共辅助腐蚀法在单晶硅表面制备了尺寸可调控的倒金字塔结构,实现倒金字塔结构的平均尺寸在 250 nm~1 μm 之间的调控,采用实验测试和光学仿真的方法对倒金字塔结构尺寸与其反射率之间关系进行深入研究发现:平均尺寸为 1 μm 倒金字塔结构具有最优的陷光性能,将具有优异陷光性能的倒金字塔结构硅衬底应用于 Si/PEDOT:PSS 异质结光电探测器实现了卓越的光电响应性能。

1 实 验

1.1 实验方法

1.1.1 倒金字塔结构的制备

倒金字塔结构是在面积为 2 cm×2 cm、厚度为 (200 ± 20) μm 、电阻率为 1~5 $\Omega\cdot\text{cm}$ 的金刚线切割的 n 型单晶硅片上制备的,具体流程如图 1 所示。将经过 RCA 标准清洗并去除机械损伤层和自然氧化层的硅片浸入 0.2 M $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 、0.01~1 mM AgNO_3 、4.4 M HF、1.765 M H_2O_2 混合溶液中,在 53 $^\circ\text{C}$ 下刻蚀 3 min 后置于 HNO_3 溶液中去除硅片表面的铜和银颗粒,最后将样品用去离子水冲洗干净并用氮气干燥后置于样品盒内。为了方便表述,刻蚀溶液中 AgNO_3 浓度为 1 mM 条件下制备得到的样品称为 Etch-1,0.5 mM 条件下制备得到的样品称为 Etch-2,0.1 mM 条件下制备得到的样品称为 Etch-3,0.01 mM 条件下制备得到的样品称为 Etch-4。

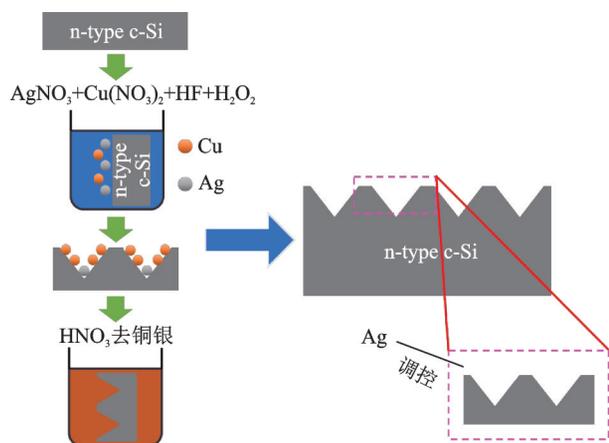


图 1 倒金字塔结构制备流程图

Fig.1 Preparation processes for inverted pyramid structure

1.1.2 Si/PEDOT:PSS 异质结光电探测器的制备

PEDOT:PSS 薄膜是通过旋涂法在倒金字塔硅衬底表面制备的,旋涂参数为 1 000 r/min 并保持 60 s;旋涂完后将器件置于热台上固化 15 min,

然后用磁控溅射法在器件的正面制备了100 nm的ITO透明电极,背面制备了Ag电极。其中前驱体溶液由1%~1.5%(重量百分比)PEDOT:PSS、5%(重量百分比)二甲亚砜(DMSO)、0.2%(重量百分比)氟素表面活性剂(FC-4430)和0.3%(体积百分比)乙烯基三甲氧基硅烷(VTMO)组成。

1.2 测试与表征

通过扫描电子显微镜(SEM, Hitachi S-4800)观察硅衬底表面倒金字塔结构;采用紫外-可见光-近红外分光光度计(Shimadzu UV-3600)测量倒金字塔结构的反射率;样品的少子寿命是通过少子寿命测试仪(Sinton WCT-120)测试得到的。光电探测器的电流-电压($I-V$)曲线是通过半导体测试系统(Keithley 2400)测量得到,同时选择980 nm的近红外激光(Thorlabs M980L3, 光照面积 0.25 cm^2)作为测试光电探测器响应度的光源;光功率计(Thorlabs PM100D)用来校准激光强度。

1.3 光学仿真

通过时域有限差分软件对具有不同尺寸的倒金字塔结构进行模拟,根据实验结果设置倒金字塔结构的尺寸,模拟了不同尺寸的倒金字塔结构的反射率曲线和截面能量场分布。

2 结果与分析

图2(a~h)展示了在不同银浓度条件下制备得到的样品的表面形貌SEM图和倒金字塔结构尺寸分布统计图,在铜银共辅助腐蚀体系下,单晶硅表面形成的倒金字塔结构的尺寸均低于 $2\text{ }\mu\text{m}$,并随着Ag浓度的增大,倒金字塔结构的尺寸呈现不断减小的趋势,最终使得倒金字塔结构的平均尺寸在 $250\text{ nm}\sim 1\text{ }\mu\text{m}$ 之间有效调控,倒金字塔结构尺寸的可调控性也使得其具有更多的应用空间。对比了不同尺寸倒金字塔结构的SEM图,如图2(c, e, g)所示:随着倒金字塔结构尺寸的减小,倒金字塔结构之间出现更多的小平台,因为高浓度Ag刻蚀带来更多的纳米孔洞,Cu会优先沉积在这些纳米孔洞中并进行各向异性刻蚀,从而导致纳米孔洞的顶部较难被刻蚀;小平台的出现使得单晶硅表面倒金字塔结构的均匀性变差,直接影响着倒金字塔结构的反射率。由此得出结论:在铜银共辅助腐蚀体系下制备得到的平均尺寸为 $1\text{ }\mu\text{m}$ 的倒金字塔具有更好的均匀性和陷光性能。

目前大部分研究并未充分对铜银共辅助腐蚀体系中Ag的使用量的阈值进行研究,对Ag的使用量的阈值的深入研究有助于铜银共辅助腐蚀体

系各组分进行最优配比,从而更有效地调控倒金字塔结构尺寸。在这项工作中,对铜银共辅助腐蚀体系中Ag的使用量的阈值进行了研究:如图2(a)所示:当刻蚀溶液中Ag浓度为 1 mM 时,单晶硅衬底表面出现过度刻蚀的现象,证明了在该实验方案下通过改变Ag浓度能调控倒金字塔结构的最小平均尺寸在 250 nm 左右。

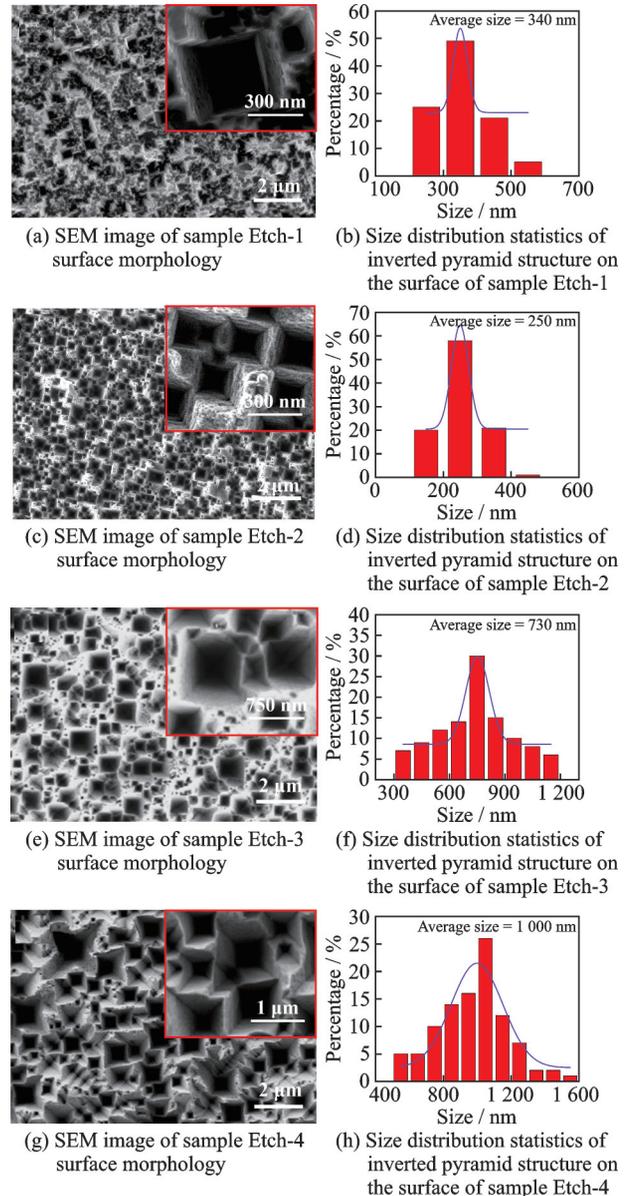


图2 晶硅倒金字塔陷光结构表面形貌SEM图和尺寸分布统计图

Fig.2 SEM images and size distribution statistics of inverted pyramid structure on monocrystalline silicon surface

图3详细地解释了Ag浓度的改变对倒金字塔结构产生影响的原理:相比于 Cu^{2+}/Cu , Ag^+/Ag 的氧化还原电位更高,因此Ag会优先沉积在单晶硅表面,并沿 $\langle 100 \rangle$ 晶向进行刻蚀产生大量的刻蚀孔洞,这些刻蚀孔洞的存在有助于Cu的沉积,如式(1)所示,Cu会沉积在这些刻蚀孔洞中形成Cu纳

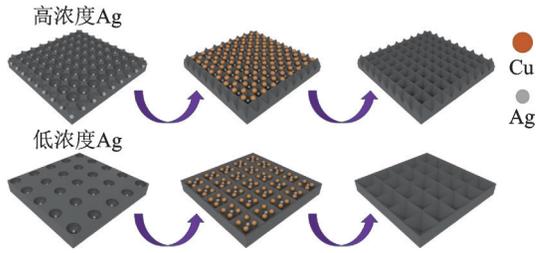
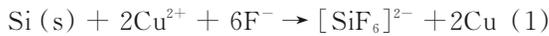


图 3 不同浓度 Ag 对倒金字塔结构尺寸的影响原理图
Fig.3 Mechanism diagram of the effect of different concentrations of Ag on sizes of the inverted pyramid structure

米颗粒 (Nanoparticles, NPs), 并将 Cu NPs 作为形核位置产生刻蚀, 最终在 Cu 和 Ag 共同刻蚀下形成倒金字塔结构。



当刻蚀溶液中 Ag 的浓度较低时会在单晶硅表面刻蚀形成较少的刻蚀孔洞, 这意味着刻蚀孔洞中的 Cu NPs 容易形核长大, 使得刻蚀得到的倒金字塔结构的尺寸较大; 当刻蚀溶液中 Ag 的浓度较高时会在单晶硅表面刻蚀形成较多的刻蚀孔洞, 较多的刻蚀孔洞使得 Cu 沉积呈现局部化和孤立化, 抑制了 Cu NPs 形核长大, 因此刻蚀得到的倒金字塔结构的尺寸较小; 当 Ag 的浓度非常高时会在单晶硅表面刻蚀形成纳米线结构, 一部分 Cu NPs 会沉积在这些纳米线上并刻蚀掉这些纳米线, 一部分 Cu 沉积在纳米线结构的底部刻蚀产生倒金字塔结构, 由于 Ag 浓度非常高, Ag 刻蚀形成纳米线结构和 Cu 刻蚀掉纳米线结构会形成动态平衡, 最终会导致产生的倒金字塔结构不完整以及过度刻蚀的现象。

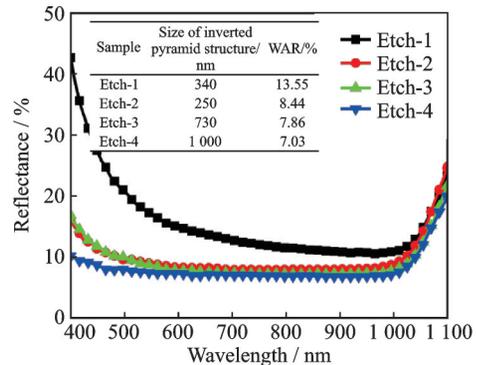
图 4(a) 为不同尺寸倒金字塔结构的反射率曲线, 基于该反射率计算了不同尺寸倒金字塔结构的平均反射率 (Weighted average reflectance, WAR), 其计算公式如下

$$\text{WAR} = \frac{\int_{400}^{1100} R(\lambda) N(\lambda) d\lambda}{\int_{400}^{1100} N(\lambda) d\lambda} \quad (2)$$

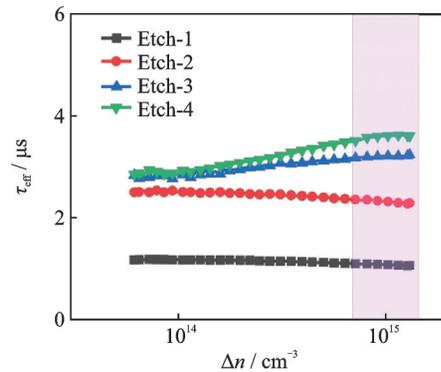
式中: $R(\lambda)$ 为总反射率, $N(\lambda)$ 为 AM1.5 条件下的太阳能通量。计算结果表明, 250 nm、730 nm 以及 1 μm 的倒金字塔结构在 400~1 100 nm 波长范围内的平均反射率分别为 8.44%、7.86% 以及 7.03%, 证明了尺寸为 1 μm 倒金字塔结构具有更好的陷光性能; 其中 Etch-1 的反射率为 13.55%, 该值远高于倒金字塔结构的平均反射率, 照应了图 2(a) 中单晶硅表面过度刻蚀现象。

图 4(b) 为不同尺寸倒金字塔结构的少数寿命

τ_{eff} 图, 其中 Etch-1 的少数寿命远低于其他样品, 这是因为 Etch-1 表面的过度刻蚀使得其比表面积增大, 大的比表面积带来更多的复合中心, 产生严重的表面复合, 从而使得 Etch-1 具有较低的少数寿命; Etch-2、Etch-3 和 Etch-4 的少数寿命差距不大且仍遵循比表面积越大、少数寿命越低的规律, 因此平均尺寸为 1 μm 倒金字塔结构硅衬底由于具有较小的比表面积使得其具有最优的少数寿命。



(a) Reflectance curves of inverted pyramid structures of different sizes



(b) Minority carrier lifetime of inverted pyramid structures of different sizes

图 4 不同尺寸倒金字塔结构的反射率曲线和少数寿命
Fig.4 Reflectance curves and minority carrier lifetime of inverted pyramid structures of different sizes

采用 FDTD 软件对不同尺寸的倒金字塔结构的陷光性能进行模拟计算, 模拟选取的是 550 nm 波长平面光, 这与太阳光谱中最强的峰位波长相近, 由于 Etch-1 存在过度刻蚀的现象, 因此不进行模拟计算。图 5 展示了不同尺寸倒金字塔结构的截面能量场分布, 可以明显观察到所有倒金字塔结构内部均存在能量场的分布, 且随着倒金字塔结构尺寸的增大, 其内部能量场强度先增大后减小; 同时, 由于倒金字塔结构的存在使得光的折射率由空气向硅衬底内部发生渐变, 更多的光子穿透至硅衬底内部从而被硅衬底吸收, 在尺寸为 1 μm 的倒金字塔结构的硅衬底内部可以观察到更强的能量场, 这都证明了尺寸为 1 μm 倒金字塔结构具有更好的陷光性能。另外, 还采用 FDTD 软件对不同尺寸

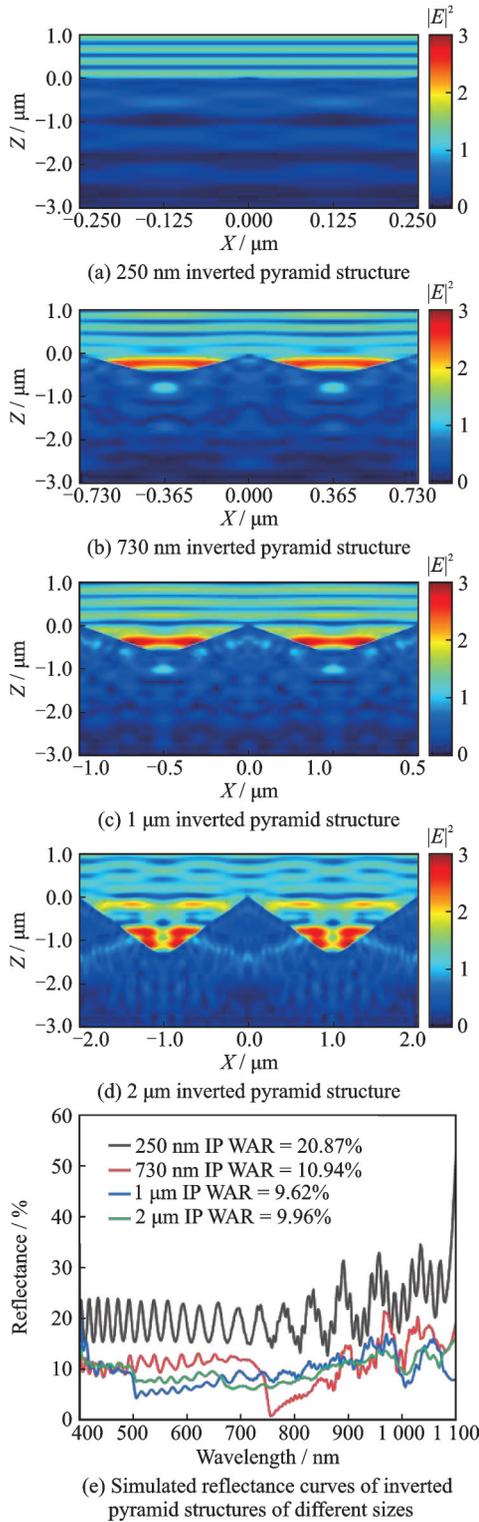


图5 通过FDTD方法模拟得到的在550 nm波长光照下不同尺寸倒金字塔结构的截面能量场分布图和反射率曲线

Fig.5 Cross-sectional energy field distributions and reflectance curves of inverted pyramid structures of different sizes under 550 nm wavelength illumination simulated by the FDTD method

的倒金字塔结构的反射率进行了模拟计算,模拟结果如图5(e)所示(IP为inverted pyramid的简称),再次证明了平均尺寸为1 μm的倒金字塔结构具有

更优异的陷光性能;模拟得到的反射率高于实验得到的反射率,这是由于模拟采用的模型是完美光滑的,而实际实验的样品表面存在纳米结构。

图6展示在980 nm波长光照下不同尺寸的倒金字塔结构的截面能量场分布,由于存在Mie共振和法布里-珀罗共振,样品内部均可以观察到很强的衍射能量场,根据Mie理论,当入射光波长与结构尺寸相近时,会存在共振增强散射的现象,这也是图6(c)中能观察到更强的能量分布的原因。因此,通过铜银共辅助腐蚀法制备尺寸可调控的倒金字塔结构使其与入射光波长相适配从而带来更优异的光吸收能够进一步拓宽倒金字塔结构在硅基光电探测器领域的应用。

根据上述实验结果和模拟结果选取平均尺寸为1 μm倒金字塔结构的硅衬底并在其表面旋涂PEDOT:PSS制备了异质结光电探测器,其结构

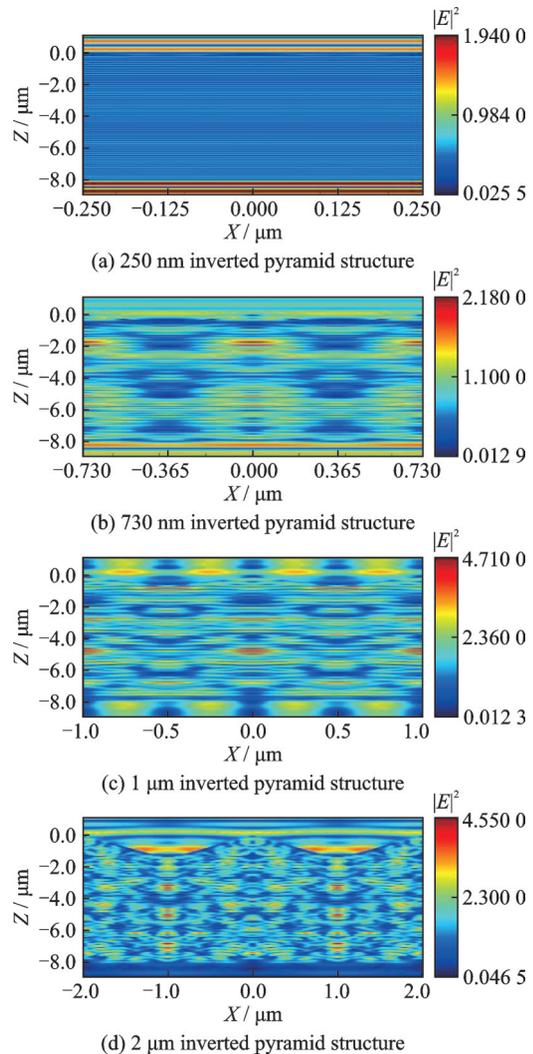


图6 通过FDTD方法模拟得到的在980 nm波长光照下不同尺寸倒金字塔结构的截面能量场分布图

Fig.6 Cross-sectional energy field distributions of inverted pyramid structures of different sizes under 980 nm wavelength illumination simulated by the FDTD method

图如图 7(a) 所示。图 7(b) 展示 IP 衬底表面 PEDOT:PSS 薄膜的表面形貌 SEM 图,得益于倒金字塔结构衬底具有较小的比表面积和表面活性剂 VTMO 和 FC-4430 的使用,使得 PEDOT:PSS 溶液可以渗透至倒金字塔结构底部并进行填充,因此 PEDOT:PSS 薄膜与倒金字塔结构紧密贴合且没有分层现象出现(图 7(c)),这也使得薄膜在固化时不会产生破裂情况,极大地提升了薄膜的均匀性和连续性,从而使得薄膜电导率得到提升。图 8 中倒金字塔结构表面 PEDOT:PSS 薄膜中 S 元素的映射分布再次证明了 PEDOT:PSS 薄膜的均匀性;PEDOT:PSS 与 Si 之间优异的接触质量和 PEDOT:PSS 薄膜完整性都有利于降低异质界面缺陷密度,使得异质界面处复合中心减少,这极大地降低了光电探测器的暗电流(I_{dark}),最终提升了光电探测器的光电性能。

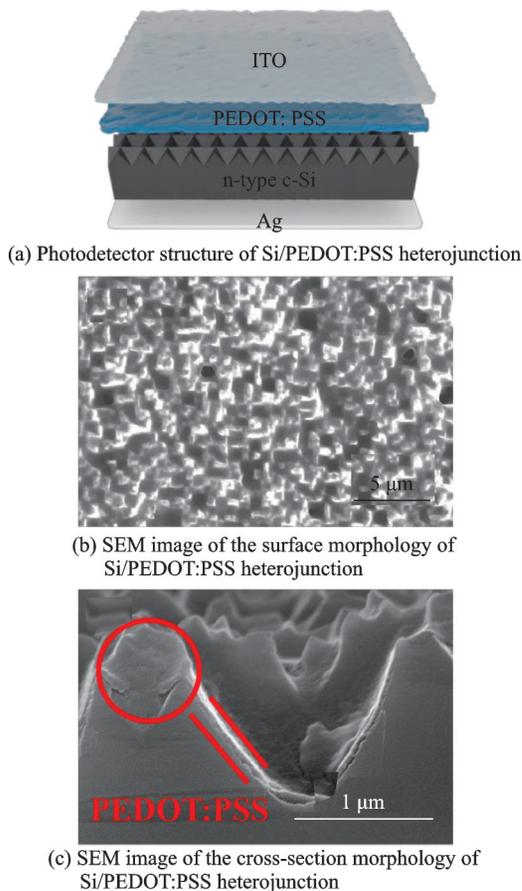


图 7 Si/PEDOT:PSS 异质结光电探测器结构图、表面及截面图

Fig.7 Photodetector structure and SEM images of surface morphology and cross-section morphology of Si/PEDOT:PSS heterojunction

图 9 展示了 Si/PEODT:PSS 异质结光电探测器的性能参数,图 9(a) 展示了光电探测器在暗态下的 $I-V$ 曲线,当外加偏压为 0 V 时光电探测器展

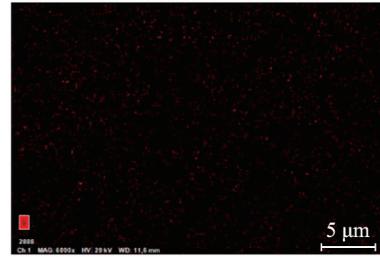
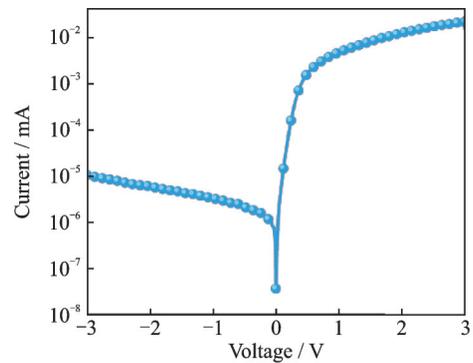


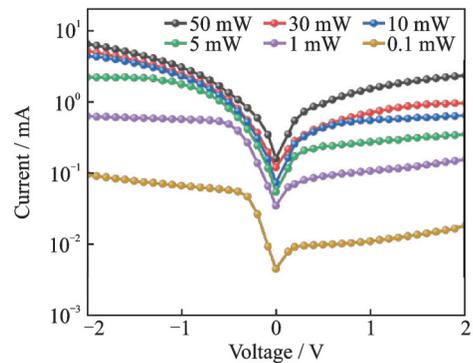
图 8 Si 衬底表面 PEDOT:PSS 薄膜中 S 元素分布

Fig.8 S-element mapping distribution in Si substrate surface PEDOT:PSS films

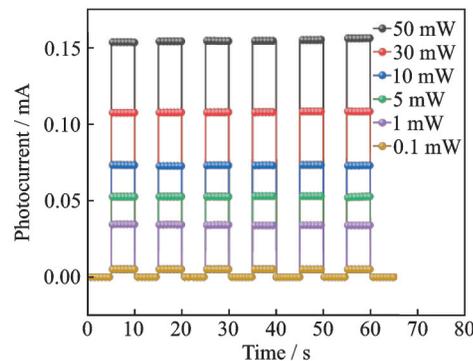
示了非常低的暗电流(I_{dark})为 3.43×10^{-8} mA,这与异质界面良好的接触质量有关,良好的接触质量使得界面缺陷较少,有效地抑制了载流子的复合,降低了复合电流的产生,从而使得器件具有较低暗电流(I_{dark});表 1 展示了近些年 Si/PEODT:PSS 异质结光电探测器的相关研究,其中大部分器件都选用了硅纳米线或多孔硅作为衬底以增大光吸收,然



(a) $I-V$ curve of photodetectors in the dark state



(b) $I-V$ curves of photodetectors under laser irradiation of 980 nm wavelength at different powers



(c) $I-t$ curves of photodetectors under laser irradiation of 980 nm wavelength at different powers with 0 V bias voltage

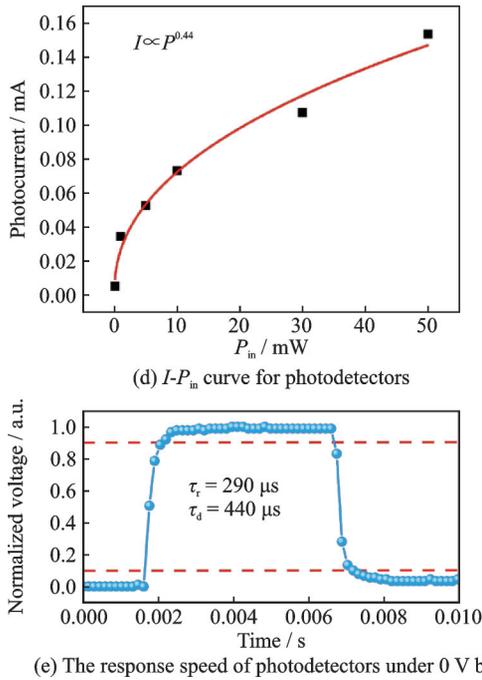


图9 Si/PEDOT:PSS异质结光电探测器性能参数图

Fig.9 Si/PEDOT:PSS heterojunction photodetector performance parameters

而硅纳米线和多孔硅具有非常大的比表面积,且结构特殊使得PEDOT:PSS难以包覆硅纳米线和多孔硅,这使得异质结界面处具有较大缺陷密度,导致器件暗电流(I_{dark})增大,最终影响器件性能;倒金字塔结构兼具低反射率、小的比表面积和易于钝化的优势,使得PEDOT:PSS与硅衬底之间具有较高的接触质量,因此基于倒金字塔结构器件具有非常低的暗电流(I_{dark})和良好的器件性能。图9(b)展

示了该异质结光电探测器在不同功率的980 nm波长激光照射下的 I - V 曲线,图9(c)展示了该异质结光电探测器外加0 V偏压并在不同功率的980 nm波长激光照射下的 I - t 曲线,证明了该光电探测器具有良好的光电响应性能以及自供电特性。响应度(R)和比探测率(D^*)为光电探测器性能评定的标准,其计算公式如下

$$R = \frac{I_{\text{light}} - I_{\text{dark}}}{P} \quad (3)$$

$$D^* = \frac{R}{\sqrt{(2eI_{\text{dark}})/S}} \quad (4)$$

式中: e 为单位电荷, I_{light} 为器件在光照下产生的光电流, P 为入射光功率, S 为光照面积。通过式(3, 4)计算得到该光电探测器在外加0 V偏压条件下,在0.1 mW功率的980 nm波长激光照射下具有最高的光电响应性能,其响应度 R 为61 mA/W,比探测率为 9.20×10^{12} Jones,与表1中同类器件相比较,该基于倒金字塔结构的Si/PEDOT:PSS异质结光电探测器具有非常低的暗电流使其具有优异的光电性能。图9(d)展示了器件在0 V偏压下和不同功率980 nm波长激光照射下光电流和光功率的函数图,该器件在低辐照水平下展现出高的响应度,实验结果再次证实该异质结光电探测器适用于低辐照水平下的检测;同时该异质结光电探测器具有较快的响应时间,上升和下降时间分别为290 μ s和440 μ s(图9(e))。

表1 Si/PEDOT:PSS异质结光电探测器性能对比

Table 1 Performance comparison of Si/PEDOT:PSS heterojunction photodetectors

Device structure	$I_{\text{dark}}/\text{mA}$	D^*/Jones	$R/(\text{mA} \cdot \text{W}^{-1})$	$\tau_r/\mu\text{s}$	$\tau_d/\mu\text{s}$	Ref.
Si NWs/PEDOT:PSS	1.00×10^{-6}	9.90×10^{11}	620.00	—	—	[30]
B-Si/PEDOT:PSS	3.00×10^{-5}	1.37×10^{13}	4 500.00	110.00	90.00	[31]
Si NWs/PEDOT:PSS	—	4.10×10^{11}	38.00	3.17	55.40	[32]
Plane Si/PEDOT:PSS	—	1.50×10^{10}	164.00	28.00	40.00	[33]
Si NWs/PEDOT:PSS	2.78×10^{-4}	2.16×10^{13}	45 650.00	280.00	1 350.00	[34]
IP Si/PEDOT:PSS	3.43×10^{-8}	9.20×10^{12}	61.00	290.00	440.00	This work

3 结 论

本文采用铜银共辅助腐蚀法在单晶硅表面制备倒金字塔结构,通过改变铜银共辅助腐蚀体系中Ag的浓度实现倒金字塔结构的尺寸从250 nm至1 μ m的调控,且倒金字塔结构的尺寸随着Ag浓度的增大呈现减小的趋势,倒金字塔结构的可控性也使其具有更广阔的应用空间;通过实验测试和光学仿真研究发现平均尺寸为1 μ m的倒金字塔结构

具有最低的反射率为7.03%;考虑到平均尺寸为1 μ m的倒金字塔结构单晶硅衬底具有更优异的陷光性能和少子寿命,本文将其应用于Si/PEDOT:PSS异质结光电探测器中,该光电探测器在外加0 V偏压条件下对980 nm波长的光具有61 mA/W的响应度和 9.20×10^{12} Jones的比探测率,证明了基于倒金字塔结构的Si/PEDOT:PSS异质结光电探测器同样具有较高的光电响应性能和自供电特

性。本文为 Si/PEDOT:PSS 异质结光电探测器的性能的提升提供了一种新思路:选用倒金字塔结构硅衬底,能为器件带来更优异的异质结界面质量从而提升器件性能,证明倒金字塔陷光结构广阔的应用前景。

参考文献:

- [1] XU Yajun, SHEN Honglie, LI Yufang, et al. Self-powered and fast response MoO₃/n-Si photodetectors on flexible silicon substrates with light-trapping structures[J]. ACS Applied Electronic Materials, 2022, 4(9): 4641-4652.
- [2] XU Binbin, SHEN Honglie, XU Yajun, et al. ZnO/Al₂O₃/p-Si/Al₂O₃/CuO heterojunction NIR photodetector with inverted-pyramid light-trapping structure [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2021, 874: 159864.
- [3] ZHANG Jingzhe, SHEN Honglie, XU Yajun, et al. Excellent near-infrared response performance in p-CuS/n-Si heterojunction using a low-temperature solution method[J]. Surfaces and Interfaces, 2021, 26: 101430.
- [4] SILVA J P B, VIEIRA E M F, GWOZDZ K, et al. High-performance self-powered photodetectors achieved through the pyro-phototronic effect in Si/SnO₂/ZnO heterojunctions[J]. Nano Energy, 2021, 89: 106347.
- [5] RAMADAN R, TORRES-COSTA V, MARTÍN-PALMA R J. Self-powered broadband hybrid organic-inorganic photodetectors based on PEDOT:PSS and silicon micro-nanostructures [J]. Journal of Materials Chemistry C, 2021, 9(13): 4682-4694.
- [6] WANG Shun, SHEN Honglie. Fast response and broadband self-powered photodetectors based on CZTS/SiNW core-shell heterojunctions for health monitoring[J]. Ceramics International, 2022, 48(8): 10779-10788.
- [7] ZHONG Sihua, WANG Wenjie, ZHUANG Yufeng, et al. All-solution-processed random Si nanopillars for excellent light trapping in ultrathin solar cells[J]. Advanced Functional Materials, 2016, 26(26): 4768-4777.
- [8] ZHANG Danni, WANG Longjie, JIA Rui, et al. Improving the performance of PERC silicon solar cells by optimizing the surface inverted pyramid structure on large-area mono-crystalline silicon wafers[J]. Materials Science in Semiconductor Processing, 2022, 138: 106281.
- [9] ZHU Lei, ZOU Shuai, NI Mengfei, et al. Ultrafast random-pyramid texturing for efficient monocrystalline silicon solar cells[J]. Solar RRL, 2022, 6(7): 2200204.
- [10] PU Tian, SHEN Honglie, NEOH H K, et al. High-efficiency passivated emitter and rear cells with nano honeycomb structure[J]. Solar Energy, 2021, 224: 916-922.
- [11] LIU Wenzhu, LIU Yujing, YANG Ziqiang, et al. Flexible solar cells based on foldable silicon wafers with blunted edges[J]. Nature, 2023, 617: 717-723.
- [12] LI Yuqing, SAI H, MATSUI T, et al. Nanopyramid texture formation by one-step Ag-assisted solution process for high-efficiency monocrystalline Si solar cells [J]. Solar RRL, 2022, 6(11): 2200707.
- [13] PRASANTA K. Nano pyramid array on Si by concurrent growth of parallel and perpendicular spatial wave and local angle-dependent sputtering[J]. Applied Surface Science, 2021, 552: 149517.
- [14] TANG Quntao, YAO Hanyu, XU Binbin, et al. Towards high-efficiency Al-BSF c-Si solar cell with both superior omnidirectional and electrical performance by modulating the tilt angle of quasi-periodic inverted pyramid arrays[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2022, 237: 111576.
- [15] TANG Quntao, SHEN Honglie, YAO Hanyu, et al. Cu-assisted chemical etching of bulk c-Si: A rapid and novel method to obtain 45 μm ultrathin flexible c-Si solar cells with asymmetric front and back light trapping structures[J]. Solar Energy, 2018, 170: 263-272.
- [16] JIANG Ye, SHEN Honglie, PU Tian, et al. High efficiency multi-crystalline silicon solar cell with inverted pyramid nanostructure[J]. Solar Energy, 2017, 142: 91-96.
- [17] BRANHAM M S, HSU W C, YERCI S, et al. 15.7% efficient 10-μm-thick crystalline silicon solar cells using periodic nanostructures[J]. Advanced Materials, 2015, 27: 2182-2188.
- [18] SHEN Rongzong, SUN Zongheng, SHI Yanbin, et al. Solution processed organic/silicon nanowires hybrid heterojunction solar cells using organosilane incorporated Poly(3,4-ethylenedioxythiophene):Poly(styrenesulfonate) as hole transport layers[J]. ACS Nano, 2021, 15: 6296-6304.
- [19] LU Zhangbo, HOU Guozhi, CHEN Jiaming, et al. Achieving a record open-circuit voltage for organic/Si hybrid solar cells by improving junction quality[J]. Solar RRL, 2021, 5(8): 2100255.
- [20] GAO Kai, SHEN Honglie, LIU Youwen, et al. Fabrication of black silicon by Ni assisted chemical etching [J]. Materials Research Express, 2018, 5: 015020.

- [21] ZHAO Yue, ZHANG Kaiping, LI Hailiang, et al. Fabrication and characterization of inverted silicon pyramidal arrays with randomly distributed nanoholes [J]. *Micromachines (Basel)*, 2021, 12: 103309.
- [22] ZHAO Jianhua, WANG Aihua, GREEN M A. 24.5% efficiency silicon PERT cells on MCZ substrates and 24.7% efficiency PERL cells on FZ substrates[J]. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 1999, 7(6): 471-474.
- [23] WANG Yan, YANG Lixia, LIU Yaoping, et al. Maskless inverted pyramid texturization of silicon[J]. *Scientific Report*, 2015, 5: 10843.
- [24] JIANG Ye, SHEN Honglie, PU Tian, et al. Hybrid process for texturization of diamond wire sawn multicrystalline silicon solar cell[J]. *Physica Status Solidi (RRL)—Rapid Research Letters*, 2016, 10: 870-873.
- [25] WU Hao. Wire sawing technology: A state-of-the-art review[J]. *Precision Engineering*, 2016, 43: 1-9.
- [26] LIPPOLD M, BUCHHOLZ F, GONDEK C, et al. Texturing of SiC-slurry and diamond wire sawn silicon wafers by HF-HNO₃-H₂SO₄ mixtures[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2014, 127: 104-110.
- [27] ZHENG Chaofan, SHEN Honglie, PU Tian, et al. High-efficient solar cells by the Ag/Cu-assisted chemical etching process on diamond-wire-sawn multicrystalline silicon[J]. *IEEE Journal of Photovoltaics*, 2017, 7: 153-156.
- [28] WU Juntao, LIU Yaoping, CHEN Wei, et al. Influence of different-sized inverted-pyramids of silicon texture by Ag manipulation on solar cell performance[J]. *Applied Surface Science*, 2020, 506: 144778.
- [29] LEE N, XUE M, HONG J, et al. Multi-resonant mie resonator arrays for broadband light trapping in ultrathin c-Si solar cells[J]. *Advanced Materials*, 2023: e2210941.
- [30] XU Yajun, SHEN Honglie, YUE Zhen, et al. An ultra-flexible silicon substrate with light-trapping structures: The application for visible-NIR photodetectors [J]. *Surfaces and Interfaces*, 2022, 33: 102288.
- [31] KIM H, ZHANG Yuxuan, ROTHSCILD M, et al. Hybrid silicon-polymer photodetector engineered using oxidative chemical vapor deposition for high-performance and bias-switchable multi-functionality[J]. *Advanced Functional Materials*, 2022, 32: 2201641.
- [32] LIANG Zhimin, ZENG Pingyang, LIU Pengyi, et al. Interface engineering to boost photoresponse performance of self-powered, broad-bandwidth PEDOT:PSS/Si heterojunction photodetector[J]. *ACS Applied Materials Interfaces*, 2016, 8: 19158-19167.
- [33] NOROOZI A, MOSADDEGH A, ABDI Y. High-sensitivity and broadband PEDOT:PSS-silicon heterojunction photodetector[J]. *Materials Science and Engineering: B*, 2021, 271: 115360.
- [34] LI J Y, WEI T C, HSIAO P H, et al. Mediation of interface dipoles on SiO_x/Si nanowire based inorganic/organic hybrid photodetectors with enhanced wavelength-selective sensing performances[J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2023, 10: 2201983.

(编辑: 胥橙庭)