

结合 AlGaN 和 PVDF 的新型日盲紫外探测器的研究

刘秀娟^{1,2}, 李超¹, 王建禄³, 张燕¹, 孙璟兰³, 李向阳¹

- (1. 中国科学院上海技术物理研究所 传感技术国家重点实验室, 上海 200083;
2. 中国科学院上海技术物理研究所 红外物理国家重点实验室, 上海 200083;
3. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 制作了一种新型的结合了 AlGaN 材料结构和 Poly(vinylidene fluoride)(PVDF)热释电材料的日盲紫外探测器。当紫外光从 AlGaN 一侧背照射至器件上时, 测量 PVDF 两端的热释电响应光谱, 测得峰值响应在入射光波长为 260 nm 处, 响应电压高达 129.6 mV(此时辐射功率为 39.8 nW)。器件响应机理为: 紫外光被 i-Al_{0.35}Ga_{0.65}N 层吸收, 产生光生载流子并复合生热, 热量通过 AlGaN 材料传导给 PVDF 结构的电极, 温度升高, PVDF 对温度变化产生响应。为了进一步验证, 制作了对比器件, 即在 AlGaN 结构和 PVDF 结构之间加了一层多孔 SiO₂ 隔热层, 测得的响应光谱中有两个峰值, 一个在 260 nm, 另外一个在 300 nm。与参考器件相比, 在 260 nm 处的响应电压大大减小, 说明了利用热效应探测的可行性。另外, 测量了不同频率下的器件响应并对其进行理论拟合, 深入研究 300 nm 处的响应机理。

关键词: AlGaN; 日盲探测器; PVDF; 热释电效应

中图分类号: TN23 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-2276(2013)11-3035-05

Novel solar-blind photodetector using AlGaN in combination with a PVDF film

Liu Xiujuan^{1,2}, Li Chao¹, Wang Jianlu³, Zhang Yan¹, Sun Jinglan³, Li Xiangyang¹

- (1. State Key Laboratories of Transducer Technology, Shanghai Institute of Technical Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200083, China; 2. National Laboratories for Infrared Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200083, China;
3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: A novel solar-blind detector which combined a AlGaN-based structure and a Poly(vinylidene fluoride) (PVDF) -based pyroelectric detector structure in one chip was fabricated. The pyroelectric response spectra of the PVDF-based pyroelectric structure was measured when the UV light illuminated from the side of the AlGaN-based structure. The peak response voltage was measured as high as 129.6 mV when the light's wavelength was 260 nm and the radiation's power was 39.8 nW. The response mechanism was assumed as followed: the light at 260 nm was absorbed by i-Al_{0.35}Ga_{0.65}N layer and the heat energy was generated through the direct recombination of photoexcited-carriers, then the heat transferred to the PVDF layer and a response voltage was got through the pyroelectric effect of the PVDF. To confirm this

收稿日期: 2013-03-03; 修订日期: 2013-04-06

基金项目: 国家自然科学基金(60807037, 60907048); 上海自然科学基金(10ZR1434500)

作者简介: 刘秀娟(1989-), 女, 博士, 主要从事 AlGaN 日盲紫外探测器的研究。Email: blueskynju@163.com

assumption, another sample which added a porous SiO_2 layer between the AlGaIn-based structure and the PVDF-based structure was fabricated. Its response spectra showed two peaks, one was at 260 nm and the other was at 300 nm. A large decrease of the peak responsivity at 260 nm was observed, and it's in accordance with the assumed response process as the porous SiO_2 layer acted as a heat-isolated layer. At last, the response voltage at different chopping frequency was measured for the device without porous SiO_2 layer and had the measured data fitted by utilizing the conventional pyroelectric detector's responsivity equation.

Key words: AlGaIn; solar-blind detector; PVDF; pyroelectric effect

0 引言

AlGaIn 材料具有可调的宽禁带直接带隙,其禁带宽度可以从 GaN 的 3.4 eV 连续变化到 AlN 的 6.2 eV,覆盖了整个紫外区域。AlGaIn 材料电子饱和漂移速度高、击穿场强大、化合键能强,是制作固态紫外光电探测器的理想材料。AlGaIn 器件响应可分为可见盲(280~365 nm)和日盲(200~280 nm)两波段,由于在地表附近应用时具有近乎零的背景辐射,日盲器件在航天遥感、环境检测、医药卫生等领域均有广泛应用^[1]。近年来随着 III 族氮化物光电探测器迅速发展,AlGaIn 基紫外探测器研究先后研究过光导型、MSM 肖特基结型、p-i-n 型以及光三极管型多种器件结构^[2-3],对所有这些器件结构来说,都需要高质量的材料特性、好的材料电导率以及好的欧姆接触性能。然而就目前而言,实际工艺中仍然存在材料问题,例如低载流子浓度、高位错密度以及其他缺陷等^[4];另外,在 AlGaIn 日盲光电探测器中需要采用高 Al 组分的 AlGaIn 材料,这进一步增加了欧姆接触工艺中的困难程度,尤其是 P 型欧姆接触^[5],一般为了实现近欧姆接触,接触层的掺杂浓度应该足够高,但是 P 型 AlGaIn 中实现重掺杂仍然面临困难。以上所有的问题都制约着 AlGaIn 日盲紫外探测器的发展^[6]。

聚偏氟乙烯 Poly(vinylidene fluoride)(PVDF)薄膜是一种新型热释电薄膜,当热释电材料吸收外部辐射,温度升高,产生电偶极矩变化,然后产生电流。也就是说,热释电探测器通过测量材料中电荷的释放来探测温度的变化^[7]。自从在 PVDF 材料中发现热释电效应以来,由于 PVDF 高热释电系数,高机械强度等优点被广泛应用^[8]。

由于 AlGaIn 材料有高热导率,同时热释电响应

是基于材料温度变化产生的响应。基于以上两点,文中设计了一种新型的结合了 AlGaIn 材料结构和 PVDF 热释电探测器的日盲紫外探测器,其工作原理为:紫外光被 AlGaIn 材料吸收,产生光生载流子并复合生热,热量通过 AlGaIn 材料传导给与 PVDF 相连的金属电极,温度升高,PVDF 对温度变化产生响应。文中对这种探测器的制作以及性能进行报道,并且对光探测机理进行深入研究。

与传统 AlGaIn 基日盲光伏探测器或光导探测器相比,这种新型探测器的优点如下:首先,由于文中主要利用 AlGaIn 材料的热效应,对材料质量没有过高的要求,因此避免了对 P 型层或 N 型层材料质量的强烈依赖,这样大大降低了材料生长质量要求;其次,由于不需要在 P 型 AlGaIn 或 N 型 AlGaIn 层上生长电极,因此也避免了在电极生长中实现欧姆接触特性这一难题。另外,在文中基础上,可以进一步结合紫外探测和热释电探测器自身的红外探测特性,实现单片集成的紫外-红外双色探测器。

1 器件制作和表征

首先,笔者生长了基于 AlGaIn 材料的背照射 PIN 结构,如图 1 所示。生长过程如下:以双面抛光

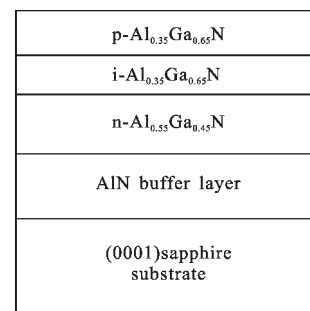


图 1 PIN 结构示意图

Fig.1 Schematic structure of the PIN structure

的蓝宝石作衬底,生长 AlN 缓冲层,再依次生长 0.53 μm n-Al_{0.55}Ga_{0.45}N 层、0.15 μm i-Al_{0.35}Ga_{0.65}N 层以及 0.30 μm p-Al_{0.35}Ga_{0.65}N 层。称此结构为 PIN 结构。

在 PIN 结构基础上,制备了两种器件。器件 A 为 AlGaIn-PVDF 日盲紫外探测器件,即在 PIN 结构上制备 PVDF 基热释电器件结构。其中热释电器件结构的底电极为半透 Al 电极,厚度约为 20~30 nm;顶电极为厚度约 100 nm 的 Al 电极,PVDF 薄膜自身作为介电层隔离上下电极。为了更深入研究器件响应机理,制作了对比器件 B,即生长 PVDF 热释电器件之前在 PIN 结构上用溶胶凝胶法生长了一层多孔 SiO₂ 隔热层。器件 A、B 结构示意图分别如图 2(a)、(b)所示。

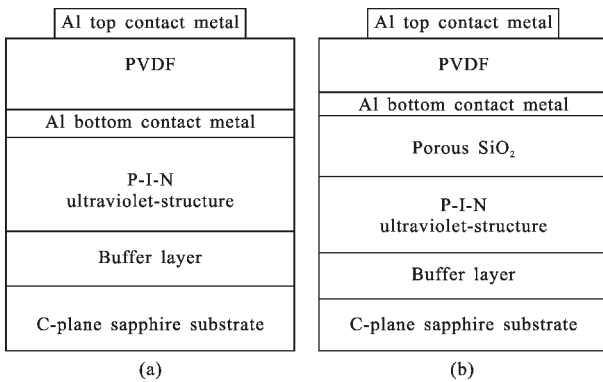


图 2 器件 A 和器件 B 结构示意图

Fig.2 Schematic structure of sample A and sample B

2 测量结果及分析

2.1 PIN 结构透射谱测试

图 3 为 PIN 结构在 200~800 nm 的透射谱。结合每层材料的禁带宽度可以看到:在 260 nm 透射率为 0,在 300 nm 处透射率约为 80%,当波长大于 300 nm 时,大部分入射光不会被 PIN 结构吸收而是直接穿过,

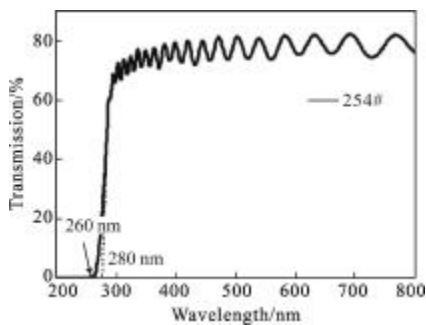


图 3 PIN 结构的紫外-可见透射光谱

Fig.3 UV-visible transmission spectra of the PIN structure

当波长小于 260 nm 时,下面的 AlN 层和 Al_{0.55}Ga_{0.45}N 直接吸收入射光,使得透射率降为 0。

2.2 器件 A、B 的响应光谱测试

对于器件 A 和 B,器件响应测试系统如图 4 所示。首先,氙灯发出的光依次经过斩波器来控制光照频率、透镜聚焦光斑、经过单色仪分光最后照射到器件上。器件位于测试屏蔽盒中,蓝宝石面正对单色仪出射狭缝处(背照射)。器件对入射光产生电压响应信号,通过与阻抗转换以及前置放大电路相连,将结果显示在示波器上,并最后由电脑将实验结果输出。

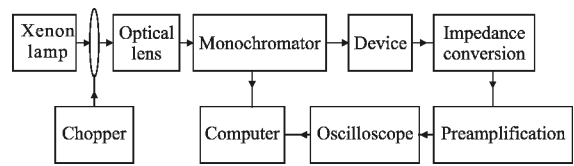


图 4 器件测试系统流程图

Fig.4 Flow chart of testing system

图 5 为 A、B 两器件在 200~400 nm 波段的电压响应谱线,两器件的响应大小及谱线形状均不同。器件 A 的峰值响应波长为 260 nm,响应谱线在峰值波长 260 nm 两侧近似对称分布,实现了日盲探测目的;器件 B 的响应谱线具有两个峰值,260 nm 处响应峰尖锐,300 nm 处响应峰平缓。另外,与器件 A 相比,器件 B 在 260 nm 的响应值大幅降低。

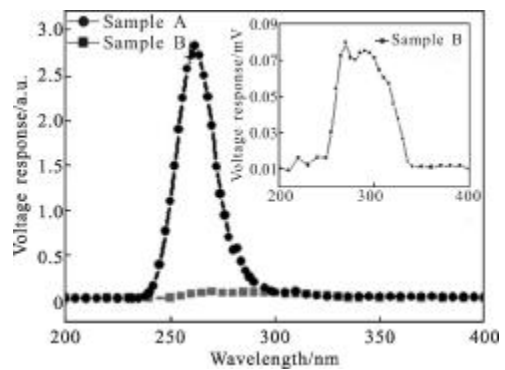


图 5 器件 A、B 的响应光谱,插入图为放大的器件 B 的响应光谱

Fig.5 Spectral response curves of sample A and sample B, inset shows sample B's responsivity spectrum in narrower Y axis scale

从 PIN 结构的透射谱可知,PIN 结构吸收大部分波长为 260 nm 的光。对器件 A 来说,下面的 PIN 结构吸收了 260 nm 的光,产生光生电子-空穴对,光生载流子进一步复合生热,Al 底电极吸收热量,温

度升高, PVDF 薄膜对温度变化产生响应, 产生电压信号(响应电压); 对波长大于 260 nm 的光来说, 随着波长增加, 能被 PIN 结构吸收的光子越来越少, 产生的热量减小, 导致 PVDF 响应信号变小。对器件 B 来说, 隔热层多孔 SiO₂ 的加入导致从 250~330 nm 波段响应电压的整体降低, 说明多孔 SiO₂ 起到很好的热隔离的作用。两个结果进一步说明了器件 A 利用热效应来进行紫外光探测的可行性, 即将 AlGaIn 材料对日盲波段紫外光的本征吸收、电子空穴对复合生热以及 PVDF 热释电探测器的热探测能力相结合, 对日盲波段紫外光进行有效探测。

另外, 对器件 B 来说, 在 300 nm 处出现了另外一个响应峰, 而此响应峰在器件 A 中没有出现。因此此峰值响应可能对应着另外一种响应机制, 同时由于器件 A 中与热相关的响应分量太大, 使得其他机制的响应被屏蔽。为了进一步研究此响应峰的响应机理, 并得到一个完整的理论模型, 对器件 A 分别测了 260 nm 和 300 nm 处响应随光照频率变化的特性, 如图 6 所示。可见对于 260 nm 和 300 nm 的光, 响应电压随频率的增大都减小, 对 260 nm 的光来说, Xe 灯功率为 39.8 nW, 频率为 4 Hz 时, 响应电压为 129.6 mV; 对 300 nm 的光, Xe 灯功率为 176.1 nW, 测量频率为 4 Hz 时, 响应电压为 11.1 mV。

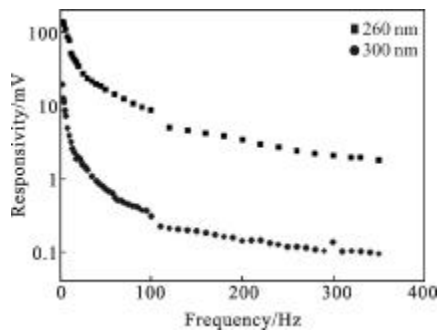


图 6 器件 A 在入射光波长为 260 nm 和 300 nm 时的频率响应
Fig.6 Sample A's responsivity curves versus frequency
for $\lambda=260$ nm and $\lambda=300$ nm, respectively

2.3 器件 A 响应光谱拟合及理论分析

对热释电探测器, 电压响应与测试频率的关系如下^[9]:

$$R_V = \frac{p\eta\omega AR_p}{G\sqrt{1+\omega^2\tau_t^2}\sqrt{1+\omega^2\tau_e^2}} \quad (1)$$

式中: G 为热导率; p 为热释电系数; ω 为角频率 $\omega=$

$2\pi f$; η 为热吸收系数; A 为探测元表面积; R_p 为器件的有效阻抗; τ_t 为热学时间常数; τ_e 为电学时间常数。

笔者的器件为典型薄膜结构, τ_t 比 τ_e 大 10 倍以上。因此对于 $\omega > \tau_t^{-1}$, 公式(1)可以等效为:

$$R_V = \frac{p\eta AR_p}{G\sqrt{1+\omega^2\tau_t^2}} \quad (2)$$

利用公式(2)拟合实验结果, 拟合公式为:

$$y = \frac{P_1}{\sqrt{1+x^2P_2}} + P_3 \quad (3)$$

其中, P_3 是将一些噪声因素考虑在内; $P_2/2P_1$ 即为电学时间常数。利用此公式拟合图 6 测得的实验结果, 并计算时间常数。测量数据和拟合结果如图 7 所示。

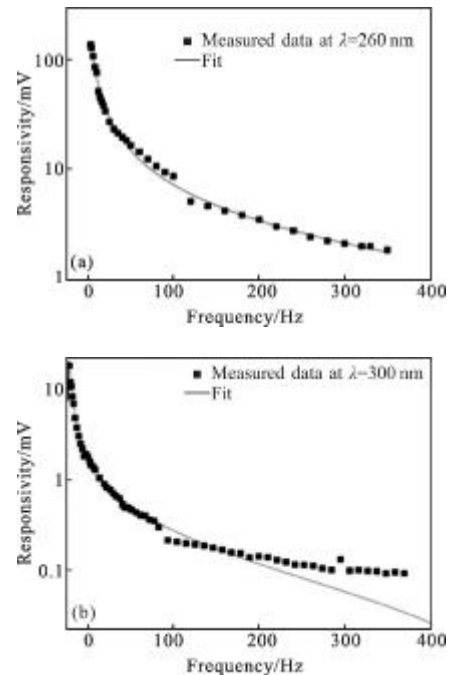


图 7 对入射波长在 260 nm 和 300 nm 时, 测量的频率响应数据和拟合曲线

Fig.7 Fitted responsivity curves versus the frequency, for incident light at 260 nm and 300 nm, respectively

拟合结果表明, 对 $\lambda=260$ nm, 拟合曲线和实验数据符合得很好, 计算得到热学时间常数为 0.036 s; 对 $\lambda=300$ nm, 当频率小于 200 Hz 时, 拟合曲线与实验数据符合得很好, 但是当频率大于 200 Hz 时, 拟合曲线在实验数据下方。热学时间常数为 0.176 s。

由前面的分析可知, 在 $\lambda=260$ nm 处的光主要被 PIN 结构的 AlN 缓冲层和 N 型层吸收, 吸收后产生电子空穴对复合, 产生热, 因为 AlGaIn 材料热导率

大,产生的热量很快传导给 Al 电极,使得温度变化被 PVDF 感应从而产生电信号。在这种情况下热学时间常数 τ 应该非常接近于 PVDF 热释电探测器的热学时间常数,事实上 $\tau=0.036\text{ s}$ 与只有基于 PVDF 结构的热释电探测器的热学时间常数非常接近。对于 $\lambda=300\text{ nm}$, 其响应率远远小于 $\lambda=260\text{ nm}$ 时的响应率,并且前者的热学时间常数为后者的 5 倍之多,这再次表明了对于 $\lambda=300\text{ nm}$ 有不同的响应机制。

对于 300 nm 的光,主要被 PIN 结构的 I 层吸收,产生电子空穴对被空间电场分离,但是因为 PIN 结构的 P 端和 N 端没有电极引出,因此这些过剩载流子会在 P 端和 N 端积累,最终通过缺陷能级等的俘获作用,复合产生热,这些热同样会被 PVDF 感应到,产生电信号。与 260 nm 的光响应机制不同的地方在于:(1) 产生的电子空穴对首先会被强电场分离,最终经过漏电的方式复合,然后产生热,这个过程与直接复合产生热相比要慢很多,时间常数就会比 260 nm 光的时间常数要大很多,这也很好的解释了实验结果。(2) 对于 $\lambda=300\text{ nm}$,在高频测量下拟合结果与实验数据开始不符合,假设如下:因为光伏效应使得 PN 结两端积累了电压信号,P 与下电极连接,N 一端有可能会通过耦合作用与上电极连载一起,这样,光伏效应产生的电压信号就相当于加在 PVDF 两端,将这个电压贡献称为“电压信号分量”,同时将“1”中所描述的对于响应的贡献称为“热释电信号分量”。在低频时,电压信号分量相比热释电信号分量来说比较小,被屏蔽。因此低频下实验曲线与理论曲线符合很好;但在高频时,热释电信号衰减到比较小的值,电压信号分量开始起主要作用,并且不会随频率变化而变化,因此在高频时,实际曲线由于电压信号分量的存在,在拟合曲线的上方。

3 结 论

制作了一种新型的结合了 AlGaIn 材料结构和 Poly(vinylidene fluoride)(PVDF)热释电材料的日盲紫外探测器。测量该探测器的响应特性,其峰值波长位于 260 nm ,响应电压为 129.6 mV 。同时制作对比器件,进一步深入研究其探测机理。由于这种探测器是

利用材料对光的本征吸收产生的热效应进行紫外光探测,所以下一步的研究工作可以通过调整 AlGaIn 材料中 Al 含量来调节响应峰位置,并且由于红外光的光子能量远远小于 AlGaIn 的禁带宽度,可以实现单片集成的日盲-红外双色探测器。

参考文献:

- [1] Minder K, Pau J L, McClintock R, et al. Scaling in back-illuminated GaN avalanche photodiodes [J]. Appl Phys Lett, 2007, 91: 073513.
- [2] Munoz E, Monroy E, Pau J L, et al. III nitrides and UV detection[J]. J Phys: Condens Matter, 2001, 13: 7115-7137.
- [3] Yan Tingjing, Chong Ming. Fabricaion of 246 nm back-illuminated AlGaIn solar-blind ultraviolet p-i-n photodetector [J]. Infrared and Laser Engineering, 2011, 40(1): 32-35. (in Chinese)
- [4] Kamiyama Satoshi, Motoaki Iwaya, Nobuaki Hayashi, et al. Low-temperature-deposited AlGaIn interlayer for improvement of AlGaIn/GaN heterostructure [J]. Journal of Crystal Growth, 2005, 223(5): 83-91.
- [5] Hu C Y, Ding Z B, Qin Z Z, et al. Ohmic contact mechanism of Ni/Au contact to p-type GaN studied by Rutherford backscattering spectrometry [J]. Journal of Crystal Growth, 2006, 298: 808-810.
- [6] Huang Yimin, Li Xiangyang, Gong Haimei. AlGaIn ultraviolet sensors and applications[J]. Infrared and Laser Engineering, 2007, 36: 209-213. (in Chinese)
- [7] Wang Jianlu, Meng Xiangjian, Gao Yangang, et al. Optical and electric properties of poly (vinylidene fluoride-trifluoroethylene) thin film by langmuir-blodgett technique [J]. Journal of Infrared and Millimeter Waves, 2010, 29(6): 406-409. (in Chinese)
- [8] Kao Mingcheng, Wang Chih-ming, Chen Hone-zern, et al. Thickness-dependent leakage current of (polyvinylidene fluoride/lead titanate) pyroelectric detectors [J]. IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control, 2003, 50(8): 958-964
- [9] Tang Dingyuan. An Introduction to Photoelectric Device[M]. Shanghai: Shanghai Scientific and Technological Literature Publishing House, 1989: 51-52. (in Chinese)