

引用格式: LI Yuhang, GU Yan, CHEN Jianwei, et al. Investigations of $\text{Al}_{0.6}\text{Ga}_{0.4}\text{N}$ MSM Photodetectors Modified with Octadecanethiol[J]. Acta Photonica Sinica, 2021, 50(11):1123002

李宇航,谷燕,陈建薇,等. 基于十八硫醇修饰的 $\text{Al}_{0.6}\text{Ga}_{0.4}\text{N}$ MSM 光电探测器研究[J]. 光子学报, 2021, 50(11):1123002

基于十八硫醇修饰的 $\text{Al}_{0.6}\text{Ga}_{0.4}\text{N}$ MSM 光电探测器研究

李宇航, 谷燕, 陈建薇, 姚宇飞, 蒋学成, 陆乃彦, 张秀梅, 杨国锋, 卞宝安

(江南大学 理学院, 江苏 无锡 214122)

摘要: 高 Al 组分的 AlGa_N 材料的光谱响应范围在日盲紫外波段, 但其表面较高的缺陷密度限制了其在日盲紫外探测领域的应用。为此, 研究了表面修饰对 AlGa_N 基日盲紫外光电探测器件的性能影响。采用化学自组装方法, 将十八硫醇有机分子化学吸附在高 Al 组分的 $\text{Al}_{0.6}\text{Ga}_{0.4}\text{N}$ 表面, 制备出表面修饰的 AlGa_N 基金属-半导体-金属型日盲紫外光电探测器件。与未经修饰的光电探测器对比验证了这种修饰过程能有效减少 AlGa_N 材料的表面状态引起的不利影响, 降低器件的漏电流, 并显著提高器件响应度, 从而实现具有高响应度的 AlGa_N 基金属-半导体-金属型日盲紫外光电探测器制备。

关键词: 紫外光电探测器; 响应度; 表面修饰; AlGa_N; 十八硫醇

中图分类号: TN364

文献标识码: A

doi: 10.3788/gzxb20215011.1123002

Investigations of $\text{Al}_{0.6}\text{Ga}_{0.4}\text{N}$ MSM Photodetectors Modified with Octadecanethiol

LI Yuhang, GU Yan, CHEN Jianwei, YAO Yufei, JIANG Xuecheng, LU Naiyan,

ZHANG Xiumei, YANG Guofeng, BIAN Baoan

(School of Science, Jiangnan University, Wuxi, Jiangsu 214122, China)

Abstract: The spectral response range of the high Al-content AlGa_N material is in the solar-blind ultraviolet band, but the higher trap density on its surface limits its application on the fields of solar-blind ultraviolet detection. Therefore, the effect of surface modification on the performance of AlGa_N-based solar-blind ultraviolet photodetectors was investigated. The chemical self-assembly method was adopted to chemically adsorb octadecanethiol organic molecules on the surface of the $\text{Al}_{0.6}\text{Ga}_{0.4}\text{N}$ wafer to prepare a surface-modified AlGa_N-based photodetectors. Compared with unmodified photodetector, this modification process could effectively reduce the adverse effects caused by the surface states of the AlGa_N material, reduce the leakage dark current, and significantly improve the responsivity of the device, indicating the realization of AlGa_N-based metal-semiconductor-metal solar-blind photodetectors with high performance.

Key words: Ultraviolet photodetectors; Responsivity; Surface modification; AlGa_N; Octadecanethiol

OCIS Codes: 230.5160; 040.7190; 040.5160; 310.3840

0 引言

光电探测器作为核心光电子器件, 广泛应用于导弹预警、环境监测、紫外线天文学、生物化学过程感测

基金项目: 国家自然科学基金(No.61974056), 江苏省重点研发计划—社会发展项目(No.BE2020756)

第一作者: 李宇航(1997—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为半导体光电器件等。Email: 6191203011@stu.jiangnan.edu.cn

导师(通讯作者): 卞宝安(1958—), 男, 教授, 博士, 主要研究方向为半导体材料和器件等。Email: baoanbian@jiangnan.edu.cn

收稿日期: 2021-04-23; 录用日期: 2021-06-28

<http://www.photon.ac.cn>

和泄漏检测等领域^[1-4],其中光谱响应和暗电流是衡量探测器的重要指标。(Al)GaN宽带隙半导体因具有卓越的光学和电学特性,例如高击穿电场^[5]、高电子饱和速度、高耐热性^[6]、高化学稳定性和固有的日盲特性,是备受瞩目的紫外线光电探测器候选材料之一。半导体的带隙宽度决定其光谱响应范围,调节Al元素的含量可以调整 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 的禁带宽度在3.4 eV(GaN)~6.2 eV(AlN)之间变化,可以实现AlGaN基光电探测器的截止波长在365~200 nm之间变化^[7]。Al含量大于0.4的AlGaN因其短于280 nm的截止波长,可以避免太阳本底辐射对紫外光的检测造成干扰,是最佳的日盲紫外光电探测器件(Photodetectors, PDs)候选材料。

迄今已经报道了各种基于AlGaN的PD结构,例如p-n结二极管、p-i-n二极管、肖特基势垒二极管和金属-半导体-金属(Metal-Semiconductor-Metal, MSM)结构^[8-11]。其中基于MSM结构的AlGaN PDs具有制造简单、电容低、无欧姆接触和无故意掺杂等特点,吸引了广泛的关注^[12]。但在金属-半导体(Metal-Semiconductor, MS)界面处的界面缺陷密度很高,这种不良的界面质量与AlGaN表面的天然氧化镓和悬空键有关。此外高Al含量的AlGaN薄膜中有高位错密度和点缺陷^[13],这些问题导致肖特基势垒不均匀^[14-15],允许载流子在反向偏置条件下(无光照)隧穿^[14-17],并俘获或重组光生载流子^[18],导致较高的反向偏置暗电流。此外相较于暗电流,光电流没有得到很大提高,使得这些MSM UV PD的光检测效率不够高,降低了探测器件的性能。

为了降低界面态密度,研究者们提出了一些去除AlGaN上的天然氧化物或钝化AlGaN表面的关键技术。通常使用 HCl ^[19]或 HF ^[20]进行表面清洁以消除天然氧化物,但是暴露的AlGaN表面在一段时间之后会再次遭受氧化。因此基于硫化物的钝化方案被提出,例如 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 水溶液,能够通过形成Ga-S键来保护AlGaN表面免于立即再氧化^[21]。但是, $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 溶液的金属污染和制造过程中 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 钝化的稳定性^[22]对器件的性能会造成不利影响。使用牺牲性的十八硫醇(Octadecanethiol, ODM)自组装单层(Self-Assembled Monolayer, SAM)进行表面处理可以保护绝缘体/GaAs界面免受界面氧化物的影响^[23]。此外,化学自组装技术可以方便有效地利用特定结构单元的特性(例如表面特性、电荷、极化率、偶极子等)来修改或添加所需的功能^[24-25]。使用该技术来修饰半导体器件的表面,可以有效增强器件的性能。本文提出了一种使用化学自组装技术将ODM修饰到AlGaN表面的处理方法,以提高AlGaN材料的表面质量,从而实现高性能AlGaN MSM日盲紫外探测器的制备。

1 器件结构及实验方法

图1(a)显示了具有十八硫醇修饰的AlGaN MSM日盲紫外探测器的结构示意图。样品的结构为蓝宝石/ AlN (缓冲层 $2\ \mu\text{m}$)/UID $\text{Al}_{0.6}\text{Ga}_{0.4}\text{N}$ (外延层 $1\ \mu\text{m}$)/ODM修饰层/金属电极。在蓝宝石衬底上通过金属有机化合物化学气相沉淀(Metal Organic Chemical Vapour Deposition, MOCVD)技术生长由氮化铝(AlN)缓冲层和无意掺杂的 $\text{Al}_{0.6}\text{Ga}_{0.4}\text{N}$ 有源层组成的外延结构。为了对比分析,参考样品A表面未经任何修饰处理。样品B在形成SAM之前,先将其浸入2 mol/L HCl 溶液中室温处理5 min,然后再进行3 min去离子水

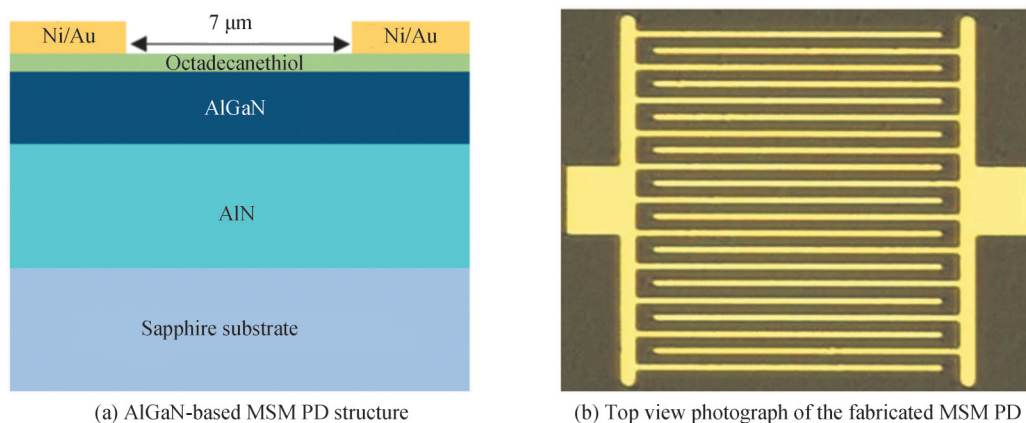


图1 AlGaN基MSM光电探测器结构示意图及显微镜照片
Fig.1 Schematic diagram and photograph of AlGaN-based MSM photodetectors

冲洗和 N_2 干燥,以去除天然氧化物。随后在惰性 N_2 环境中将样品B浸入5 mmol/L ODM溶液(乙醇作为溶剂)中浸泡24 h来修饰AlGaIn表面。值得注意的是,AlGaIn表面在HCl清洁后为亲水性,但在ODM处理期间由于ODM分子的烷基封端而变为疏水性。为了确保AlGaIn表面被饱和的ODM单层钝化^[23],实验中使用了24 h的浸没时间。在ODM处理之后,将样品B浸入乙醇中超声清洗10 min,然后进行 N_2 干燥。同时在样品A和B表面通过标准光刻、电子束蒸发蒸发和剥离工艺,制备Ni(40 nm)/Au(100 nm)金属叉指电极,形成肖特基接触电极。制备的MSM探测器的有效面积为 $300\ \mu\text{m}\times 300\ \mu\text{m}$,由21个电极指组成,长度为 $300\ \mu\text{m}$,宽度为 $7\ \mu\text{m}$,间距为 $7\ \mu\text{m}$,如图1(b)所示。最后,利用快速热退火工艺将器件在 N_2 环境中于 300°C 退火约180 s。

经过修饰和未经修饰的AlGaIn外延层表面形貌通过原子力显微镜(Atomic Force Microscope, AFM)进行表征。利用X射线光电子能谱仪(X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)表征修饰样品表面的元素组成。利用高分辨率X射线衍射仪(X-ray Diffraction, XRD)表征样品的结构特性和晶体质量。利用500 W 氩气灯、单色仪和Keithley 4200 半导体测试,统测试器件的光电流和暗电流以及光谱响应特性。

2 实验结果与讨论

AFM被用来测量AlGaIn外延层表面经过十八硫醇修饰前后的表面形貌。图2(a)显示了 $\text{Al}_{0.6}\text{Ga}_{0.4}\text{N}$ 样品A表面的AFM图,材料的表面均方根(RMS)粗糙度为2.456 nm。图2(b)是经过十八硫醇(ODM)表面修饰的 $\text{Al}_{0.6}\text{Ga}_{0.4}\text{N}$ 样品B表面的AFM图,测得的RMS为3.568 nm。从两者的AFM图像可以观察到高Al组分AlGaIn的微观表面表现出典型的阶梯形貌,并且具有较低的RMS。此外,可以观察到样品B的表面RMS高于样品A,表示十八硫醇(ODM)通过化学自组装的方法成功修饰到了AlGaIn样品的表面。

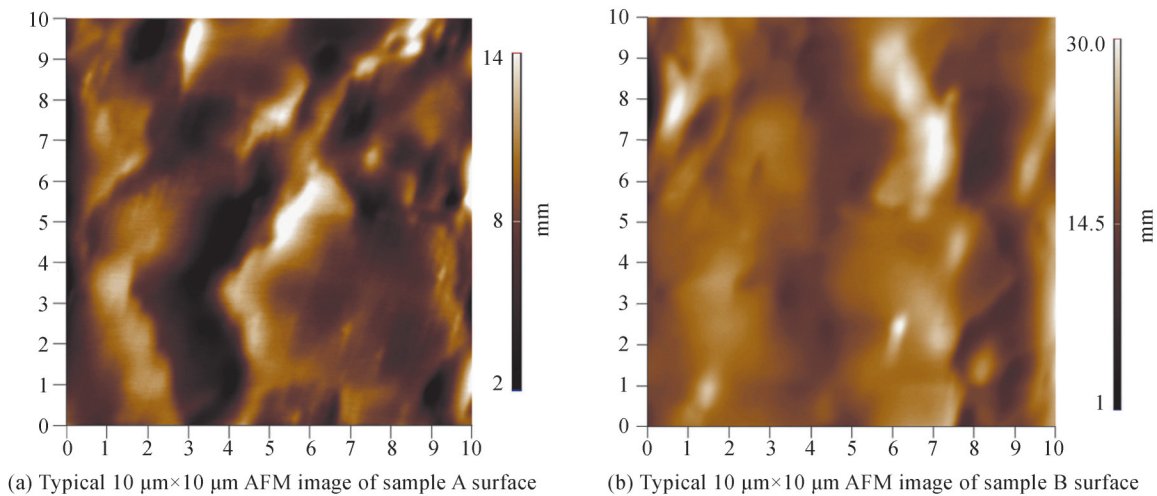


图2 十八硫醇修饰前后的AlGaIn表面AFM图($10\ \mu\text{m}\times 10\ \mu\text{m}$)

Fig.2 Typical $10\ \mu\text{m}\times 10\ \mu\text{m}$ AFM images of AlGaIn surfaces before and after modification with Octadecanethiol

高Al组分的AlGaIn的合金成分和晶体质量通过高分辨率XRD来表征。图3(a)是AlGaIn(002)面的XRD Omega- 2θ 扫描曲线,可以观察到对应于AlN缓冲层和 $\text{Al}_{0.6}\text{Ga}_{0.4}\text{N}$ 有源层的两个主要衍射峰,XRD尖锐的衍射峰证明了材料良好的结晶性。此外,值得注意的是AlN衍射峰附近有一个较低的 $\text{Al}_{0.94}\text{Ga}_{0.06}\text{N}$ 衍射峰。这是因为在蓝宝石衬底上按序生长AlN和高Al组分的 $\text{Al}_{0.94}\text{Ga}_{0.06}\text{N}$ 插入层可以减少衬底的裂隙,使晶体生长在大区域衬底上,同时还减少了AlN和AlGaIn之间不必要的应力,以改善AlGaIn有源层的晶体质量。如图3(b)和(c)所示,AlGaIn(002)和(102)面的摇摆曲线的半高宽(FWHM)分别为 708.1° 和 231.8° 。FWHM反映了材料的位错密度,这是确定外延膜的晶体质量的重要指标。该AlGaIn外延层的FWHM值表明该高Al组分的AlGaIn有源层具有较低的位错密度。图3(d)是经过十八硫醇表面修饰的 $\text{Al}_{0.6}\text{Ga}_{0.4}\text{N}$ 样品B的XPS谱,结合能为 $284.80\ \text{eV}$ 的峰对应C 1s校准峰。由图可知,样品B表面含有S元素,证明了十八硫醇成功地修饰到了AlGaIn样品的表面。

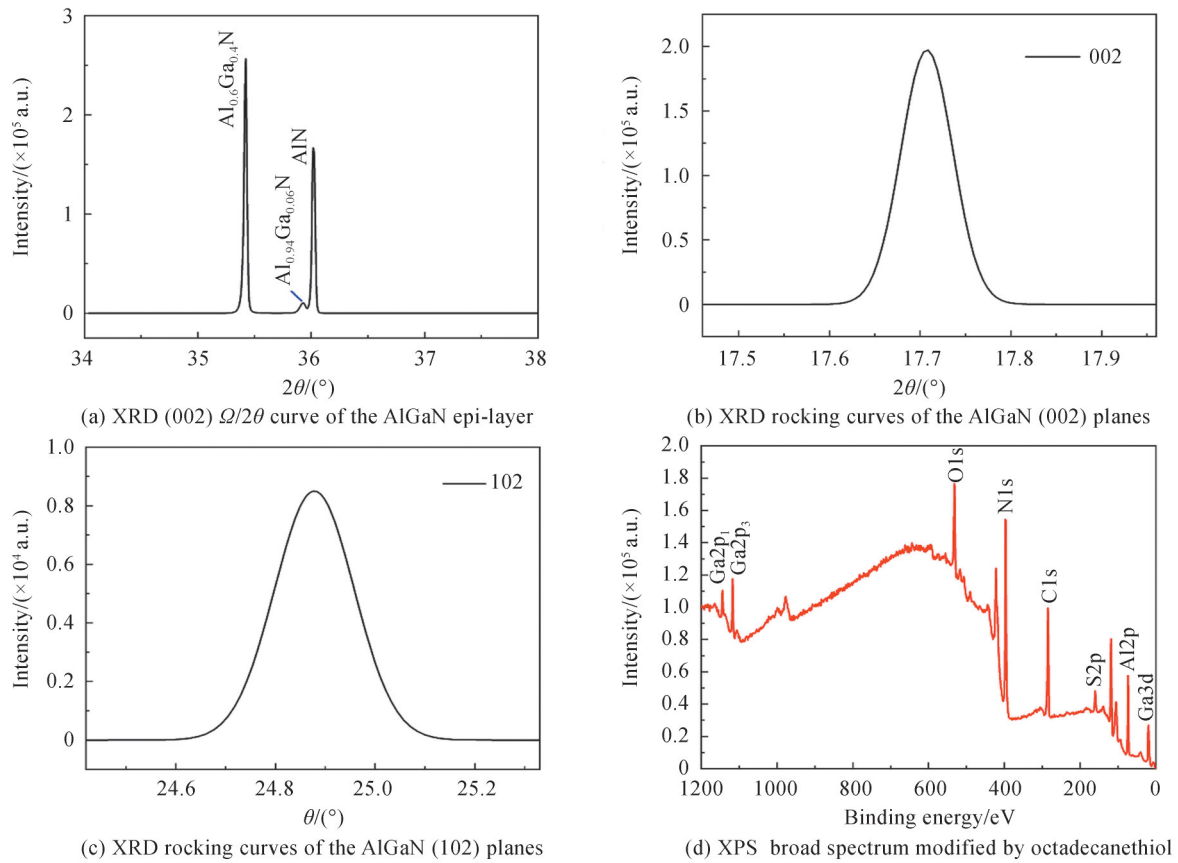


图3 AlGaIn的XRD表征和表面经过修饰后的XPS谱

Fig.3 XRD of AlGaIn without surface modification and XPS spectrum of AlGaIn with surface modification

为了研究ODM修饰对AlGaIn MSM PDs的电流-电压($I-V$)特性的影响,对器件的 $I-V$ 特性进行了测试。图4(a)和(b)分别显示了在无光照和250 nm单色光照射下,样品A和样品B(经过ODM表面修饰)的 $Al_{0.6}Ga_{0.4}N$ 日盲MSM探测器的 $I-V$ 曲线。从图中可以发现,在10 V的偏置电压下,经过十八硫醇修饰的样品B的暗电流(I_{dark})低于未经修饰的参考样品A。暗电流的减少可以归因于ODM修饰在AlGaIn有源层表面形成Ga-S键,抑制了AlGaIn表面的氧化,降低了表面态,从而降低器件的泄漏电流。此外,两个样品的光电流(I_{illum})几乎没有差异,表明ODM在降低器件暗电流的同时,并不会影响器件的光电流增益,有益于提升器件的光电响应。

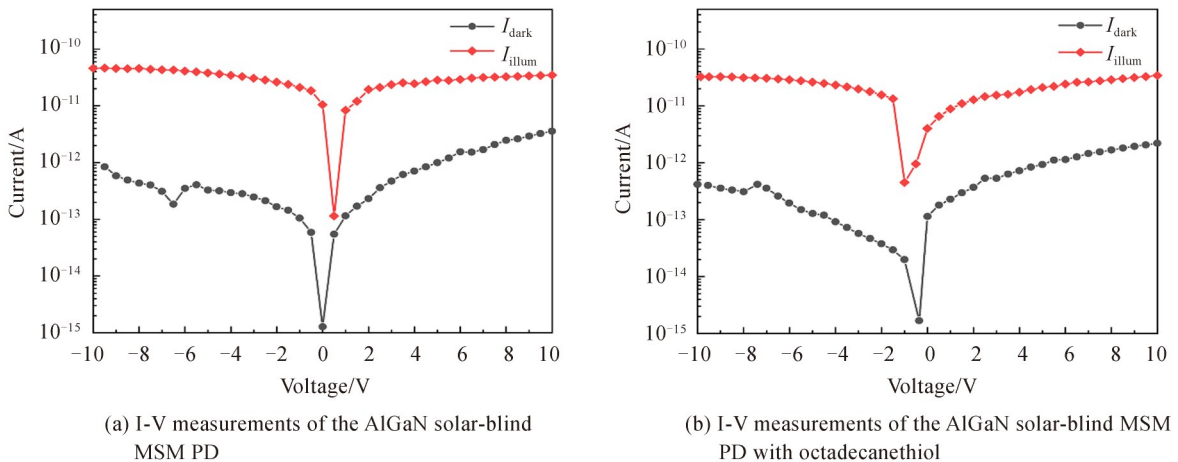


图4 十八硫醇修饰前后AlGaIn基日盲MSM PD电流-电压响应特性

Fig.4 Current-voltage response characteristics of AlGaIn solar-blind MSM PD before and after ODM modification

利用ODM修饰 $\text{Al}_{0.6}\text{Ga}_{0.4}\text{N}$ 表面的具体反应过程包括:首先,使用HCl进行湿法化学蚀刻去除材料表面上的自然氧化物,降低AlGa_N表面氧化镓的含量;其次,在室温下将AGaN晶片浸入ODM溶液中24 h,以确保ODM分子膜完全覆盖AlGa_N表面,与表面Ga的悬空键键合,减少AlGa_N的表面态密度。ODM分子中的S元素和AlGa_N表面的Ga元素键合形成Ga-S键导致其被吸附在晶体表面,这可由图2(c)中的XPS谱证明。此外,XPS中O 1s较低的结合能也证明了ODM修饰可以降低AlGa_N晶体表面氧化物的含量。器件制备过程中快速热退火工艺(300℃)导致ODM SAM中的烷烃链被去除。烷烃链的减少可能归因于S-C键的热裂解^[23]。最后,AlGa_N表面上的Ga-S键充当阻挡层,以抑制后续Ga-O键的形成,从而提高半导体/金属的界面质量和器件性能。

两个器件在不同偏置电压下的光谱响应度如图5所示。可以看出,未经修饰的样品A和经过十八硫醇修饰的样品B的截止波长约为250 nm,这与Al含量为0.6的 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 化合物的带隙一致。同时,从0~10 V偏置电压的光谱响应曲线的总体趋势来看,随着偏置电压的升高,两个样品的光谱响应度持续上升。这是因为随着反向偏置电压的增加,肖特基势垒会因镜像力效应而降低^[26],导致器件响应度随着偏置电压的增加而增加。对于未经修饰和经十八硫醇修饰的光电探测器,在10 V的偏置电压下获得的最高峰值响应度分别为0.99 A/W和2.75 A/W,表明经十八硫醇修饰的器件内部增益提高,其响应度大约提高了3倍。内部增益的提高是因为十八硫醇的修饰可以提高半导体/金属界面质量,加速载流子在半导体/金属界面处的捕获^[26-29]。

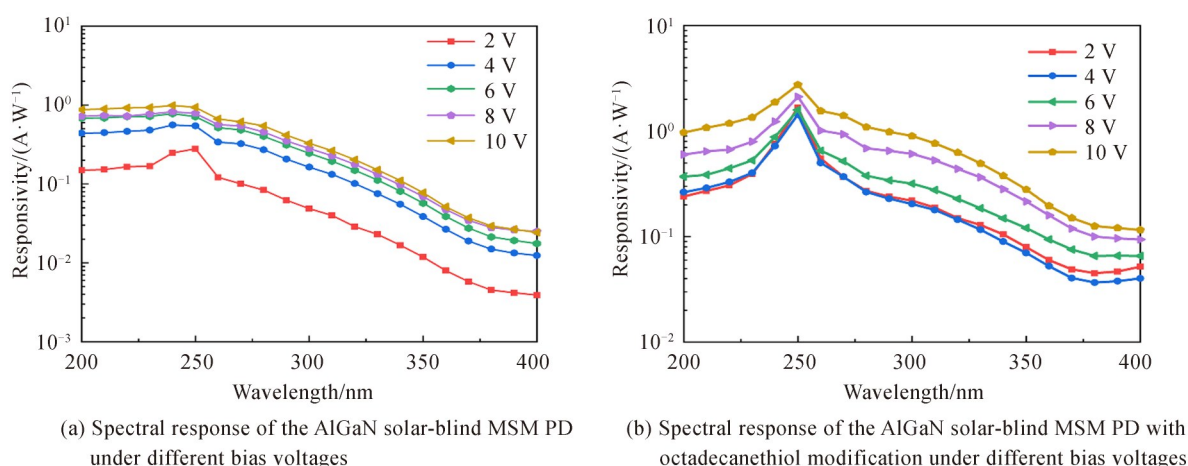


图5 十八硫醇修饰前后AlGa_N基日盲MSM PD光谱响应曲线

Fig.5 Spectral response characteristics of AlGa_N solar-blind MSM PD before and after modification with ODM

3 结论

本文成功制备了基于十八硫醇有机分子修饰的高Al组分 $\text{Al}_{0.6}\text{Ga}_{0.4}\text{N}$ MSM型日盲紫外光电探测器,并对器件的光电性能进行测试和比较。结果表明器件的截止波长约为250 nm,对应于Al组分为0.6的AlGa_N化合物半导体的带隙宽度。器件的 $I-V$ 和光谱响应曲线表明经十八硫醇修饰的日盲探测器相比于未经修饰的参考器件,暗电流明显降低,响应度提高了约3倍,这是由于十八硫醇修饰的AlGa_N有源层表面形成Ga-S键,抑制了AlGa_N表面的氧化,降低表面态,提高了半导体/金属界面质量,从而有效降低器件的漏电流,提高器件内部增益。

参考文献

- [1] WANG D, HUANG C, LIU X, et al. Highly uniform, self-assembled algan nanowires for self-powered solar-blind photodetector with fast-response speed and high responsivity[J]. *Advanced Optical Materials*, 2021, 9(4): 2000893.
- [2] REN Z J, YU H B, LIU Z L, et al. Band engineering of iii-nitride-based deep-ultraviolet light-emitting diodes: A review [J]. *Journal of Physics D-Applied Physics*, 2020, 53(7): 073002.
- [3] SHUR M. Wide band gap semiconductor technology: State-of-the-art[J]. *Solid-State Electronics*, 2019, 155(6): 65-75.
- [4] FANG Xiangming, LI Xiang, JIA Jie, et al. Fabrication and properties of ultraviolet detector based on Ag-modified TiO_2 nanotubes[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2019, 48(6): 0604003.

- 方向明,李想,贾杰,等. Ag修饰TiO₂纳米管紫外探测器的构筑及性能研究[J]. 光子学报, 2019, 48(6): 0604003.
- [5] RAJAN S, JENA D. Gallium nitride electronics preface [J]. *Semiconductor Science and Technology*, 2013, 28(7): 070301.
- [6] XIE F, LU H, CHEN D, et al. Ultra-low dark current AlGaIn-based solar-blind metal-semiconductor-metal photodetectors for high-temperature applications[J]. *IEEE Sensors Journal*, 2012, 12(6): 2086-2090.
- [7] FERGUSON I, TRAN C A, KARLICEK R F, et al. GaN and AlGaIn metal-semiconductor-metal photodetectors[J]. *Materials Science and Engineering B-Solid State Materials for Advanced Technology*, 1997, 50(1-3): 311-314.
- [8] SUN X, LI D, LI Z, et al. High spectral response of self-driven GaN-based detectors by controlling the contact barrier height[J]. *Scientific Reports*, 2015, 5: 16819.
- [9] MOU W, ZHAO L, CHEN L, et al. GaN-based schottky barrier ultraviolet photodetectors with graded doping on patterned sapphire substrates[J]. *Solid-State Electronics*, 2017, 133: 78-82.
- [10] LI D, JIANG K, SUN X, et al. AlGaIn photonics: recent advances in materials and ultraviolet devices[J]. *Advances in Optics and Photonics*, 2018, 10(1): 43-110.
- [11] KALRA A, RATHKANTHIWAR S, MURALIDHARAN R, et al. Polarization-graded algan solar-blind p-i-n detector with 92% zero-bias external quantum efficiency[J]. *IEEE Photonics Technology Letters*, 2019, 31(15): 1237-1240.
- [12] YAN Xin, WANG Tao, YIN Fei, et al. InGaAs-MSM photodetector with low dark current[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2015, 44(6): 0604002.
- 闫欣,汪韬,尹飞,等. 低暗电流 InGaAs-MSM 光电探测器[J]. 光子学报, 2015, 44(6): 0604002.
- [13] WALDE S, BRENDEL M, ZEIMER U, et al. Impact of open-core threading dislocations on the performance of AlGaIn metal-semiconductor-metal photodetectors[J]. *Journal of Applied Physics*, 2018, 123(16): 161551.
- [14] KUMAR A, ASOKAN K, KUMAR V, et al. Temperature dependence of 1/f noise in ni/n-gan schottky barrier diode[J]. *Journal of Applied Physics*, 2012, 112(2): 67.
- [15] KUMAR A, VINAYAK S, SINGH R Micro-structural and temperature dependent electrical characterization of Ni/GaN schottky barrier diodes[J]. *Current Applied Physics*, 2013, 13(6): 1137-1142.
- [16] WANG C K, CHIOU Y Z, CHANG S J, et al. GaN msm uv photodetector with sputtered aln nucleation layer[J]. *IEEE Sensors Journal*, 2015, 15(9): 4743-4748.
- [17] JAIN S K, AGGARWAL N, KRISHNA S, et al. GaN-uv photodetector integrated with asymmetric metal semiconductor metal structure for enhanced responsivity[J]. *Journal of Materials Science-Materials in Electronics*, 2018, 29(11): 8958-8963.
- [18] RAVIKIRAN L, RADHAKRISHNAN K, DHARMARASU N, et al. GaN schottky metal-semiconductor-metal uv photodetectors on si(111) grown by ammonia-mbe[J]. *IEEE Sensors Journal*, 2017, 17(1): 72-77.
- [19] SCHILIRO E, FIORENZA P, GRECO G, et al. Plasma enhanced atomic layer deposition of Al₂O₃ gate dielectric thin films on AlGaIn/GaN substrates: The role of surface predeposition treatments [J]. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 2017, 35(1): 01B140.
- [20] HOSSAIN T, WEI D, EDGAR J H, et al. Effect of GaN surface treatment on Al₂O₃/n-GaN mos capacitors[J]. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 2015, 33(6): 61201.
- [21] KUMAR A, SINGH T, KUMAR M, et al. Sulphide passivation of GaN based schottky diodes [J]. *Current Applied Physics*, 2014, 14(3): 491-495.
- [22] O'CONNOR E, BRENNAN B, DJARA V, et al. A systematic study of (NH₄)₂S passivation (22%, 10%, 5%, or 1%) on the interface properties of the Al₂O₃/In_{0.53}Ga_{0.47}As/InP system for n-type and p-type In_{0.53}Ga_{0.47}As epitaxial layers[J]. *Journal of Applied Physics*, 2011, 109(2): 163512.
- [23] CUYPERS D, FLEISCHMANN C, DORP D HVAN, et al. Sacrificial self-assembled monolayers for the passivation of GaAs (100) surfaces and interfaces[J]. *Chemistry of Materials*, 2016, 28(16): 5689-5701.
- [24] LIN Y, SKAFF H, EMRICK T, et al. Nanoparticle assembly and transport at liquid-liquid interfaces[J]. *Science*, 2003, 299(5604): 226-229.
- [25] SMITH R K, LEWIS P A, WEISS P S. Patterning self-assembled monolayers[J]. *Progress in Surface Science*, 2004, 75(1-2): 1-68.
- [26] XIE F, LU H, XIU X, et al. Low dark current and internal gain mechanism of GaN msm photodetectors fabricated on bulk gan substrate[J]. *Solid-State Electronics*, 2011, 57(1): 39-42.
- [27] MONROY E, CALLE F, PAU J L, et al. AlGaIn-based UV photodetectors[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2001, 230(3): 537-543.
- [28] MONROY E, CALLE F, MUNOZ E, et al. Effects of bias on the responsivity of GaN metal-semiconductor-metal photodiodes[J]. *Physica Status Solidi A-Applied Research*, 1999, 176(1): 157-161.
- [29] SROUR H, SALVESTRINI J P, AHAITOUF A, et al. Solar blind metal-semiconductor-metal ultraviolet photodetectors using quasi-alloy of BGaN/GaN superlattices[J]. *Applied Physics Letters*, 2011, 99(22): 103502.