

晶界对金刚石紫外探测器时间响应性能的影响

王兰喜[†] 陈学康 吴敢 曹生珠 尚凯文

(兰州物理研究所, 表面工程技术重点实验室, 兰州 730000)

(2010年11月29日收到; 2011年6月8日收到修改稿)

持续光电导现象是影响多晶金刚石紫外探测器时间响应性能的一个不利因素, 它的存在会大大延长探测器的响应时间. 本文在微米晶金刚石薄膜上制备了叉指电极间距分别为 20 μm 和 30 μm 的紫外探测器 (分别称为器件 A 和器件 B), 讨论了晶界对多晶金刚石紫外探测器时间响应性能的影响. 结果表明, 器件 A 和器件 B 均表现出持续光电导和光电导增益现象, 并且器件 B 比器件 A 更显著. 分析得出, 晶界缺陷可能在金刚石带隙中引入一个浅能级并起少数载流子陷阱中心的作用, 导致了探测器的持续光电导现象和高增益. 相比器件 A, 器件 B 电极间具有更多的晶界数量, 因此器件 B 表现出更为显著的持续光电导和更高的光电导增益.

关键词: 金刚石紫外探测器, 晶界缺陷, 持续光电导, 光电导增益

PACS: 81.15.Gh, 81.05.ug, 85.60.Gz, 61.72.Mm

1 引言

金刚石的禁带宽度为 5.5 eV, 相应的本征吸收波长为 225 nm, 处于“日盲区”紫外波段 (200—280 nm), 金刚石紫外探测器因此具有低的背景辐射并可应用于紫外天文观测、星载对地环境监测、火灾和电晕探测等多个领域. 目前, 在单晶金刚石或同质外延单晶金刚石薄膜上已成功制备了高性能的紫外探测器^[1-3], 但是单晶金刚石基底的面积小^[4]和成本高是金刚石紫外探测向成像阵列方向发展的主要障碍. 异质生长的金刚石薄膜能够大面积制备并且成本低, 满足成像探测的基本要求. 然而, 异质生长的金刚石薄膜通常呈现为具有大量晶界的多晶结构, 处于晶界的缺陷可能在金刚石带隙中引入附加能级, 从而对金刚石紫外探测器的性能产生影响^[5]. 常见于多晶金刚石紫外探测器中的持续光电导现象使探测器的响应时间大大延长, 持续光电导弛豫时间的典型值在 10—10³ s 范围^[6-8], 导致探测器对快变信号的探测不利. 因此, 研究持续光电导现象的物理机制及其根源对改善多晶金刚石紫外探测器的性能具有重要意义.

本文通过对比研究两种不同叉指电极间距的多晶金刚石薄膜紫外探测器的光电响应性能, 发现

处于晶界的缺陷可能是多晶金刚石紫外探测器持续光电导和光电导增益的主要原因, 同时对其物理机制进行了较详细地讨论.

2 实验

利用微波等离子体化学气相沉积技术, 以 H₂ 和 CH₄ 为气源在 Si(100) 晶片上沉积了微米晶的金刚石薄膜^[9]. 沉积过程中, CH₄ 约占气体总流量 (H₂/600 sccm+CH₄/6 sccm, 1 sccm = 1 mL/min) 的 1%, 微波功率为 4.2 kW, 沉积气压为 130 Torr (1 Torr = 133.322 Pa), 沉积温度 1040 °C; 沉积结束后, 样品在真空中缓慢冷却至室温, 最后获得的金刚石薄膜厚度约为 21 μm .

利用图 1 所示的紫外激光微刻蚀^[10]和湿法蚀刻方法在金刚石薄膜表面制作了平面叉指电极. 首先利用直流溅射方法在金刚石薄膜表面沉积一层 350 nm 厚的 Al 膜, 然后旋涂一层光刻胶作为牺牲层, 在 110 °C 下固化光刻胶 30 min, 利用 KrF 准分子激光 (波长 248 nm, 脉宽 6 ns) 在光刻胶上刻蚀出电极图案, 光刻胶被刻蚀掉的位置裸露出下面的金属膜, 用蚀刻液腐蚀掉, 而被光刻胶覆盖的位

[†] E-mail: wanglanxi@live.cn

置不被腐蚀, 最后把样品放在去膜剂中将剩余的光刻胶去掉, 仅剩下所需的金属电极, 最后将制备好的电极放置于真空中 500 °C 退火 30 min 用以形成良好的 Schottky 接触^[11]. 本实验中, 电极被设计成由 10 对叉指组成, 指宽和指间距相等, 分别制作了 20 μm (器件 A) 和 30 μm (器件 B) 两种指间距的紫外探测器, 图 2 所示为两种叉指电极的显微照片.

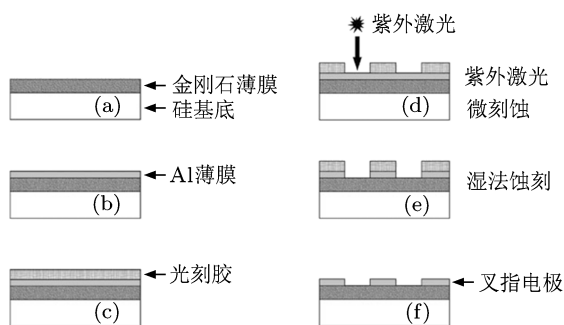


图 1 制作叉指电极的紫外激光微刻蚀和湿法刻蚀工艺流程

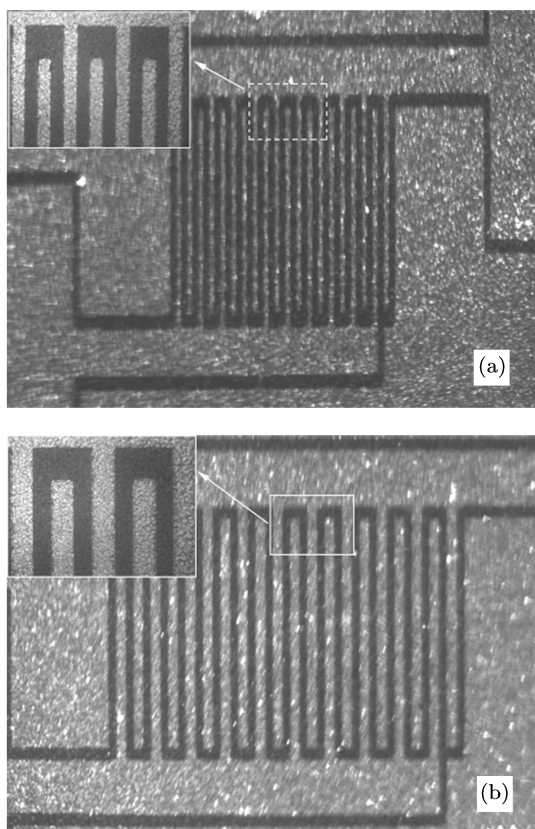


图 2 (a) 器件 A 和 (b) 器件 B 的叉指电极的显微照片

金刚石薄膜的晶体结构由 RIGAKU 2000 X 射线衍射仪 (XRD) 进行测试, X 射线采用 Cu K α 放射线; 利用 JEOL JSM-5600LV 扫描电子显微镜对金刚石薄膜的表面形貌进行观察; Horiba Jobin Yvon

HR800 共焦显微 Raman 光谱仪用来获得金刚石薄膜中的相成分, 激发光源采用波长为 325 nm 的 He-Cd 激光器; ASEC-03 电学物理性能测试系统可以得出紫外探测器的光电响应性能和电荷深能级瞬态谱特性.

3 结果与讨论

3.1 金刚石薄膜的材料学性质

金刚石薄膜的典型 Raman 光谱示于图 3(a), 光谱在 1329 cm^{-1} 处存在很强的金刚石一级 Raman 散射峰, 峰的半高宽为 7.6 cm^{-1} , 表明金刚石薄膜具有良好的结晶性能. 同时发现在 1580 cm^{-1} 存在非金刚石相的弱散射峰, 说明金刚石薄膜中还有一定成分的非金刚石相. 图 3(b) 所示为金刚石薄膜的 XRD 谱线, 其中位于 69.04° 的衍射峰来自 Si 基底, 薄膜在 43.88° 和 119.54°

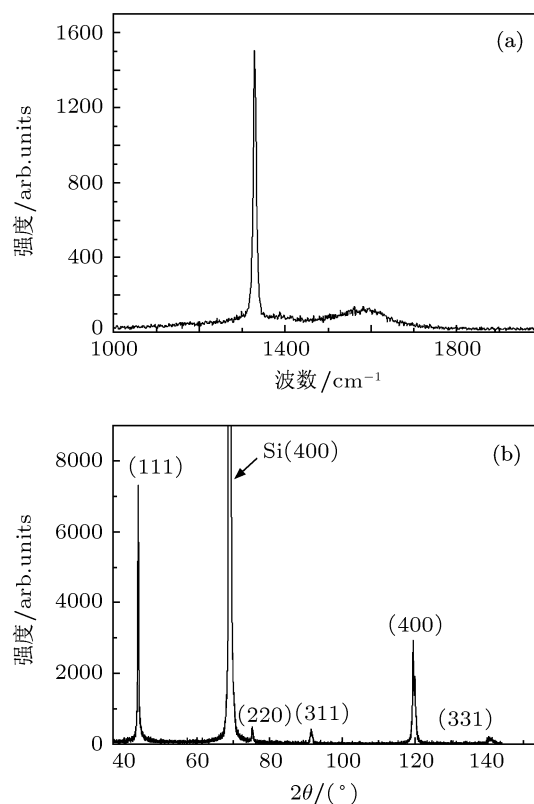


图 3 金刚石薄膜的 (a) Raman 光谱和 (b) X 射线衍射谱

分别存在强的 (111) 和 (400) 取向, 同时也存在着弱的 (220), (311) 和 (331) 取向, 表明金刚石薄膜为多晶结构. (111) 和 (400) 衍射峰的半高宽分别

为 0.26° 和 0.33° , 也表明金刚石薄膜具有高的结晶质量.

金刚石薄膜的 (400) 取向与金刚石薄膜具有四方晶形的表面形貌一致, 如图 4 所示, 金刚石晶粒尺寸为 $3\text{--}5\ \mu\text{m}$. 这与我们以前的实验结果一致^[9], 即高沉积气压导致的高基底温度有利于金刚石薄膜的 (100) 增强取向^[12]. (100) 取向的金刚石薄膜相比 (111) 取向具有更少的孪晶、位错、层错等晶体缺陷, 而且表面光滑^[5,13].

利用 Hall 效应测试未能得出有关金刚石薄膜的导电类型、迁移率值和载流子浓度, 这可能是由于金刚石薄膜的高电阻率所导致. 采用热探针法^[14]对金刚石薄膜的导电类型进行测试, 结果表明金刚石薄膜为 p 型导电类型.

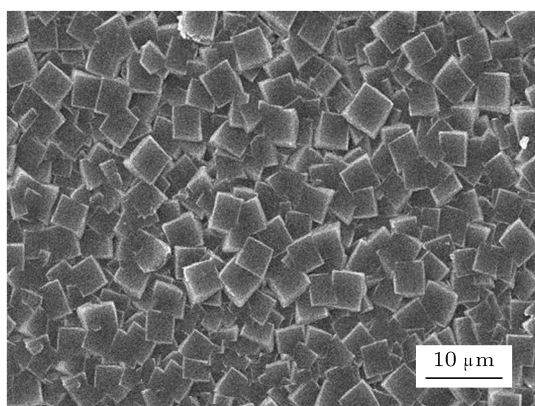


图 4 金刚石薄膜表面形貌的扫描电子显微镜照片

3.2 晶界对金刚石紫外探测器性能的影响

在 $6\ \text{V}$ 偏压、 $220\ \text{nm}$ 持续光照下对探测器的光电流时间响应特性进行测试, 测试中, 光的通断利用机械快门来实现, 图 5(a) 和 (b) 所示分别为器件 A 和器件 B 的时间响应曲线. 测试结果表明, 器件 A 的光电流在光照后迅速上升, 然后缓慢达到饱和值, 由暗电流升至饱和光电流用时为 $320\ \text{s}$; 去掉光照后, 光电流首先快速下降, 然后经历缓慢的衰减过程, 光电流下降至饱和值的 $1/e$ 用时约为 $260\ \text{s}$, 电流恢复到暗电流状态所需时间要更长. 器件 B 的光电流时间演变过程与器件 A 类似, 光电流达到饱和值所用时间为 $450\ \text{s}$, 去掉光照后经过约 $1090\ \text{s}$ 下降至饱和值的 $1/e$. 同时发现, 器件 B 具有比器件 A 更高的饱和光电流值, 这应该是由于器件 B 的光敏面积比器件 A 大, 从而吸收更多的光子所导致.

器件 A 和器件 B 均表现出显著的持续光电

导 (PPC) 现象, 而且器件 B 的 PPC 比器件 A 更显著. PPC 现象是当样品受光照射时, 光电导增加, 而停止光照时, 光电导衰变要持续较长时间才能恢复到初始的暗电导值, 它的存在大大延长了探测器的响应时间. 关于 PPC 现象的根源, 目前认为可能是半导体中的少数载流子陷阱效应^[14], 其物理机制可以表述如下.

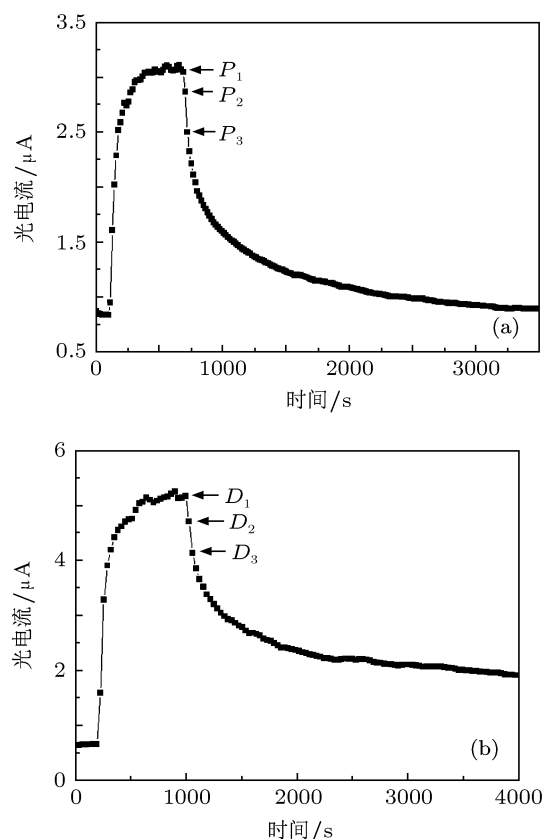


图 5 (a) 器件 A 和 (b) 器件 B 在 $220\ \text{nm}$ 光照下的时间响应曲线

当光照射到光电探测器上时, 金刚石薄膜由于本征吸收将产生大量的电子 - 空穴对, 使探测器迅速产生光电流. 假设金刚石薄膜中存在由某种缺陷导致的电子 (少数载流子) 陷阱中心, 则一定数量的光生电子将被陷阱所俘获, 导致载流子复合率降低和载流子寿命增加. 当空穴到达负电极被收集后, 陷阱中心仍俘获一定数量的电子, 这时正电极必须向金刚石中注入空穴来保持半导体的电中性条件, 从而产生光电导增益. 被陷阱俘获的电子越多, 光电导增益就越大. 去掉光照后, 自由电子 - 空穴对复合使光电流在开始阶段迅速下降. 然后, 被陷电子经热激发或隧穿过程脱附并与价带空穴复合, 然而这是一个缓慢的过程, 此时处于价带的空穴仍在导电, 这就是为什么去掉光照后探测器仍不能迅速恢

复到暗电导值的原因.

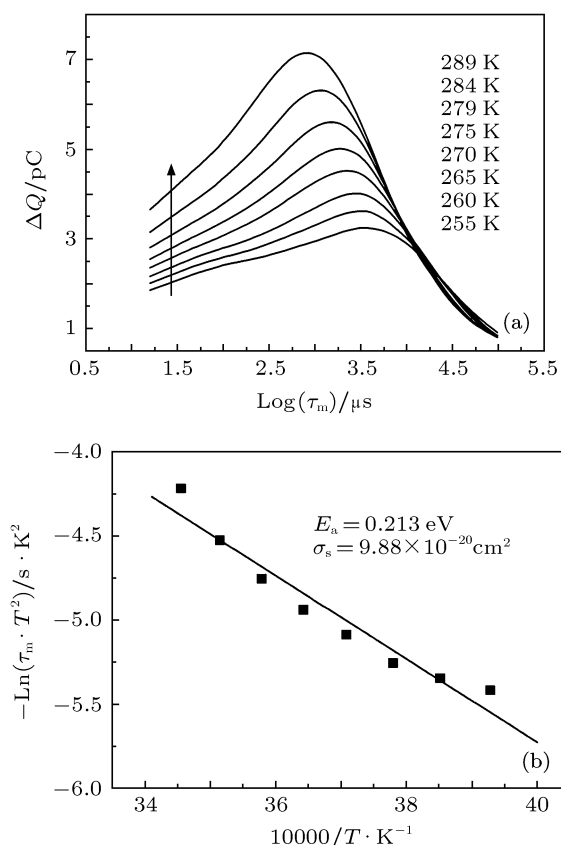


图6 器件 A (a) 在不同温度下的 Q-DLTS 和 (b) 相应的 Arrhenius 曲线

利用电荷深能级瞬态谱 (Q-DLTS)^[15] 对金刚石薄膜中的缺陷能级进行测试, 图 6 和图 7 分别是器件 A 和器件 B 的 Q-DLTS 谱和相应的 Arrhenius 曲线, 在 Arrhenius 曲线拟合过程中, 金刚石的电子有效质量取 $0.2m_0$ ^[16]. 器件 A 存在一个陷阱能级 (能级 A), 能级激活能为 0.213 eV, 俘获截面为 $9.88 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$, 能级密度为 $1.1 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$; 测得器件 B 中也存在一个能级 (能级 B), 能级激活能为 0.196 eV, 俘获截面为 $9.98 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$, 能级密度为 $1 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$. 器件 A 和器件 B 是制作在同一块金刚石薄膜样品上, 能级 A 和能级 B 应具有相近的能级参数, 然而能级 A 和能级 B 在能级参数上存在一定的偏差, 这可能是在能级 A 测试过程中存在温度测量误差导致的. 非掺杂多晶金刚石薄膜普遍存在激活能在 0.13—0.22 eV 的浅能级, 该类浅能级极大程度上来源于晶界缺陷^[17].

对于间接带隙半导体材料, 单能级间接复合速

率可以由 Shockly-Read-Hall 统计^[14] 来描述:

$$U = \frac{\sigma_n \sigma_p v_{th} N_t (pn - n_i^2)}{\sigma_n [n + n_i \exp(\frac{E_t - E_i}{kT})] + \sigma_p [p + n_i \exp(\frac{E_i - E_t}{kT})]}, \quad (1)$$

其中, σ_n 和 σ_p 分别是电子和空穴的俘获截面, $v_{th} = (3k_0T/m^*)^{1/2}$ 代表载流子的热运动速率. 根据 (1) 式可以得出一个重要结论: 当 $E_t = E_i$ 时, U 最大, 即处于禁带中心的附加能级是最有效的复合中心. 明显地, 本实验中金刚石薄膜中的浅能级起不到有效的复合中心作用. 根据前文对金刚石紫外探测器 PPC 现象的讨论以及下文将要讨论的金刚石紫外探测器高电导增益推测, 此能级极有可能起着少数载流子陷阱的作用. 由于器件 B 具有比器件 A 更宽的电极间距, 所以电极间存在的晶界数量也就越多, 电子在器件 B 中迁移时被陷阱俘获的几率就越大, 从而导致器件 B 具有比器件 A 更为显著的 PPC 现象.

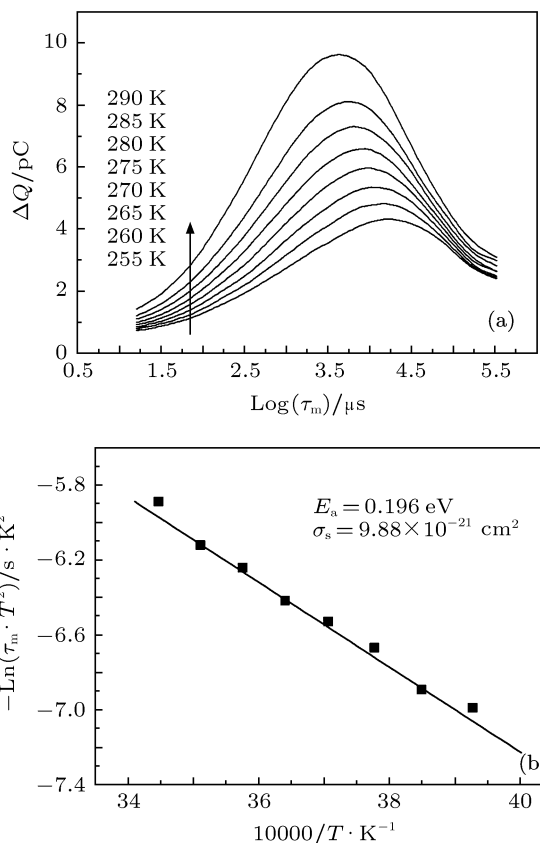


图7 器件 B (a) 在不同温度下的 Q-DLTS 和 (b) 器相应的 Arrhenius 曲线

利用等效势垒 $\Phi(t)$ 来描述电子跃出势阱所需要克服的能量. 从以上分析可知, 随着电子不断地跃出势阱, 势阱的高度 $\Phi(t)$ 将越来越大. 在一级近

似下, 可以假设 $\Phi(t)$ 与势阱中的电子浓度 $n(t)$ 存在如下关系

$$\Phi(t) = \Phi_m \frac{n_m - n(t)}{n_m}, \quad (2)$$

其中, Φ_m 和 n_m 是 $\Phi(t)$ 和 $n(t)$ 的最大值. 只有那些能够跃出势阱的电子才能与价带中的自由空穴复合. 利用 Q-DLTS 未能在金刚石薄膜中测出有效的复合中心, 电子与空穴只有通过带间跃迁的方式直接复合, 尽管间接带隙半导体的直接复合系数 ($\sim 10^{-15} \text{ cm}^3/\text{s}$) 远小于直接带隙半导体 ($\sim 10^{-10} \text{ cm}^3/\text{s}$)^[16]. 电子与空穴的直接复合速率方程可写为

$$U = -\frac{dn(t)}{dt} = R_{ec}pn(t)e^{-\frac{\Phi(t)}{kT}}, \quad (3)$$

其中, R_{ec} 为直接复合系数, $n(t)e^{-\frac{\Phi(t)}{kT}}$ 代表能越出势阱的电子浓度, p 是价带空穴浓度并且基本上为一常数.

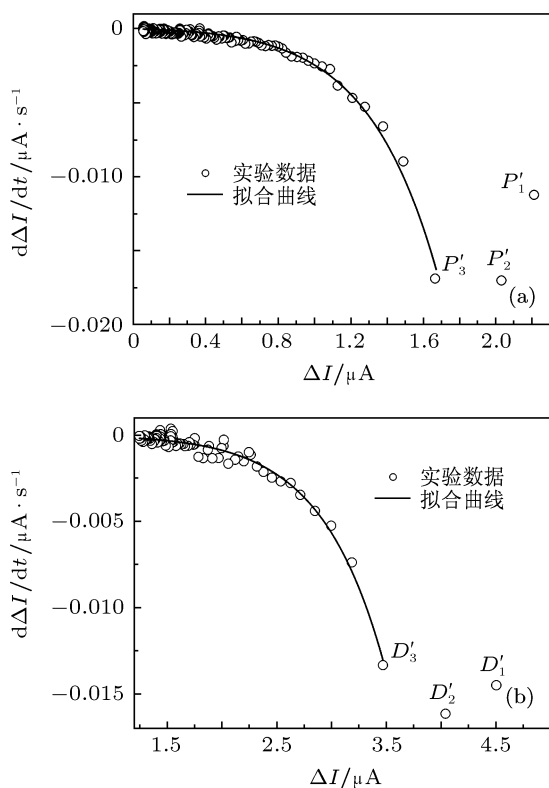


图 8 势垒限制复合理论对 (a) 器件 A 和 (b) 器件 B 的 PPC 衰减过程的拟合结果

将 (2) 式代入 (3) 式, 得

$$\frac{dn(t)}{dt} = -R_{ec}pe^{-\frac{\Phi_m}{kT}}n(t)e^{\frac{\Phi_m n(t)}{kT n_m}}. \quad (4)$$

如令

$$A = -R_{ec}pe^{-\frac{\Phi_m}{kT}},$$

$$B = \frac{\Phi_m}{kT n_m},$$

则 (4) 式可写为

$$\frac{dn(t)}{dt} = An(t)e^{Bn(t)}. \quad (5)$$

由于被陷电子浓度 $n(t)$ 与价带上的过剩空穴浓度 $\Delta p(t)$ 是相同的, 而这些过剩的空穴正是产生持续光电导 $\Delta\theta(t)$ 的原因, 因此

$$n(t) = \Delta p(t) = \frac{\Delta\theta(t)}{q\mu} = \frac{C\Delta I(t)}{q\mu}, \quad (6)$$

其中, C 为一常数, $\Delta I(t)$ 是光照停止 t 时间后的净光电流.

将方程 (6) 代入 (5) 式中, 得到

$$\frac{d\Delta I}{dt} = A\Delta Ie^{\frac{BC\Delta I}{q\mu}}, \quad (7)$$

方程 (7) 是根据势垒限制复合模型^[18] 推导出来的净光电流的时间变化率 $d(\Delta I)/dt$ 随净光电流 ΔI 的变化关系.

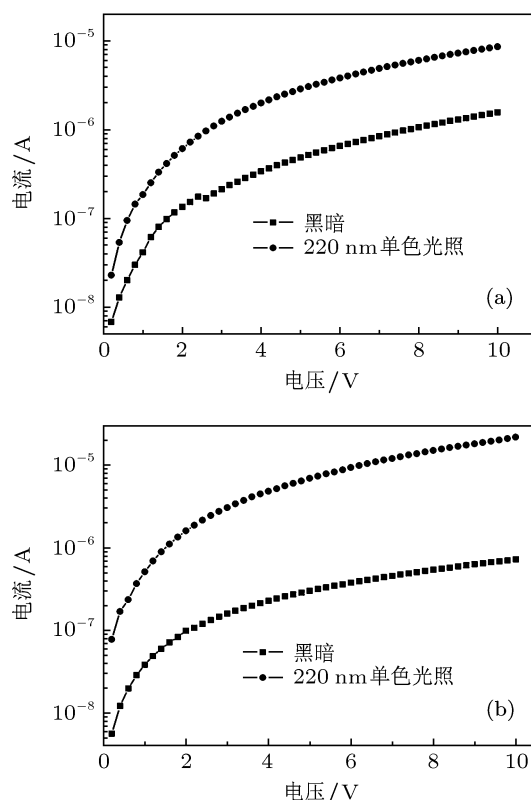


图 9 (a) 器件 A 和 (b) 器件 B 在黑暗和 220 nm 光照下的 I - V 特性

利用势垒限制复合模型对金刚石紫外探测器的 PPC 衰减过程进行拟合, 结果表明拟合曲线与实验数据 (器件 A 除 P'_1, P'_2, P'_3 三点外; 器件 B 除 D'_1, D'_2, D'_3 三点外) 符合得很好 (如图 8 所示). P'_1, P'_2, P'_3 和 D'_1, D'_2, D'_3 分别与图 5 中的 P_1, P_2, P_3 和 $D_1,$

D_2 , D_3 相对应. P'_1 , P'_2 和 D'_1 , D'_2 偏离拟合曲线说明 $P_1 \rightarrow P_3$ 和 $D_1 \rightarrow D_3$ 均不是势垒限制复合的过程, 而应该是光照刚结束后自由电子 - 空穴对直接复合的过程. 器件 A 和器件 B 分别从 P_3 和 D_3 才开始出现显著的 PPC 弛豫过程, 它是一个由处于晶界的少数载流子陷阱所导致的势垒限制复合过程. 势垒限制复合模型根据少数载流子陷阱的行为特点能够清晰地描述 PPC 衰减的物理过程, 它克服了目前文献报道较多使用的扩展指数定律^[19,20]中 β 因子物理意义不明确的缺点.

图 9 是器件 A 和 B 在黑暗状态和功率密度为 $0.64 \mu\text{W}/\text{mm}^2$ 的 220 nm 单色光照状态下的伏安特性曲线. 在入射光子全部被金刚石薄膜吸收而无反射的理想条件下, 探测器的外量子效率可表示为^[21]

$$EQE = \frac{I_{\text{ph}}}{qF_0} = \eta G, \quad (8)$$

其中, I_{ph} 为光电流, q 为电子电荷, F_0 为单位时间内入射到探测器光敏面的光子数, η 为内量子效率 ($0 < \eta < 1$), G 为光电导增益因子. 计算可得器件 A 和器件 B 的外量子效率 EQE 分别为 92

和 167.7, 表明这两个探测器均具有较高的光电导增益. 器件 A 和器件 B 在 220 nm 光照下的响应度分别为 16.2 A/W 和 29.7 A/W. 金刚石薄膜中的这个浅能级能够降低载流子复合几率, 因此增加了探测器的光电导增益和响应度. 与器件 B 相比, 器件 A 电极间具有较少的晶界数量, 浅能级的数量也越少, 因此器件 A 的光电导增益和响应度比器件 B 显著降低.

4 结论

相对于单晶金刚石紫外探测器, 本文讨论的多晶金刚石紫外探测器存在明显的 PPC 和光电导增益现象. 虽然光电导增益可增加探测器的响应度, 但 PPC 的存在使探测器对快变紫外信号的探测不利. 研究结果提示导致此现象最可能的因素是多晶金刚石薄膜中存在的晶界缺陷, 晶界缺陷在金刚石带隙中引入一浅能级并起到少数载流子陷阱中心的作用, PPC 的弛豫则是与该少数载流子陷阱相关的势垒限制复合过程.

- [1] Balducci A, Marinelli M, Milani E, Morgada M E, Tucciarone A, Verona-Rinati G, Angelone M, Pillon M 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 193509
- [2] Liao M, Koide Y 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 113509
- [3] Liao M, Alvarez J, Imura M, Koide Y 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 163510
- [4] Abbaschian R, Zhu H, Clarke C 2005 *Diamond Relat. Mater.* **14** 1916
- [5] Wang L J, Liu J M, Su Q S, Shi W M, Xia Y B 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 2518 (in Chinese) [王林军, 刘健敏, 苏青峰, 史伟民, 夏义本 2006 物理学报 **55** 2518]
- [6] Chan S S, McKeag R D, Whitfield M D, Jackman R B 1996 *Phys. Stat. Sol. A* **154** 445
- [7] Salvatori S, Rossi M C, Galluzzi F 2000 *IEEE Trans. Electr. Dev.* **47** 1334
- [8] Pace E, Di Benedetto R, Scuderi S 2000 *Diamond Relat. Mater.* **9** 987
- [9] Li X H, Guo W T, Chen X K, Wu G, Yang J P, Wang R, Cao S Z, Yu R 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 7183 (in Chinese) [李晓红, 郭晚土, 陈学康, 吴敢, 杨建平, 王瑞, 曹生珠, 余荣 2007 物理学报 **56** 7183]
- [10] Jiang W, Ahn J, Xu F L, Liaw C Y, Chan Y C, Zhou Y, Lam Y L 1998 *Appl. Phys. Lett.* **72** 1131
- [11] Chen G H, Zhang X W, Ji Y Y, Yan H 1997 *Acta Phys. Sin.* **46** 1188 (in Chinese) [陈光华, 张兴旺, 季亚英, 严辉 1997 物理学报 **46** 1188]
- [12] Ashfold M N R, May P W, Rego C A, Everitt N M 1994 *Chem. Soc. Rev.* **23** 21
- [13] Xia Y, Sekiguchi T, Zhang W, Jiang X, Wu W, Yao T 2000 *J. Cryst. Growth* **213** 328
- [14] Liu E K, Zhu B S, Luo J S 2003 *Physics of Semiconductor* (6th Ed) (Beijing: Publishing House of Electronics Industry) pp159–364 (in Chinese) [刘恩科, 朱秉升, 罗晋升 2003 半导体物理学 (第 6 版) (北京: 电子工业出版社) 第 159—364 页]
- [15] Polyakov V I, Rukovichnikov A I, Rossukanyi N M, Ralchenko V G 2001 *Diamond Relat. Mater.* **10** 593
- [16] Sze S M, Ng K K 2006 *Physics of Semiconductor Devices* (3th Ed) (Hoboken: John Wiley & Sons) pp42–789
- [17] Polyakov V I, Rukovichnikov A I, Rossukanyi N M, Pereverzev V G, Pimenov S M, Carlisle J A, Gruen D M, Loubnin E N 2003 *Diamond Relat. Mater.* **12** 1776
- [18] Zhang Z H, Zhao D G, Sun Y P, Feng Z H, Shen X M, Zhang B S, Feng G, Zheng X H, Yang H 2003 *Chin. J. Semicond.* **24** 34 (in Chinese) [张泽洪, 赵德刚, 孙元平, 冯志宏, 沈晓明, 张宝顺, 冯淦, 郑新和, 杨辉 2003 半导体学报 **24** 34]
- [19] Chen H M, Chen Y F, Lee M C, Feng M S 1997 *Phys. Rev. B* **56** 6942
- [20] Reddy C V, Balakrishnan K, Okumura H, Yoshida S 1998 *Appl. Phys. Lett.* **73** 244
- [21] De Sio A, Achard J, Tallaire A, Sussmann R S, Collins A T, Silva F, Pace E 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 213504

The influence of grain boundary on time response of diamond ultraviolet photo-detector

Wang Lan-Xi[†] Chen Xue-Kang Wu Gan Cao Sheng-Zhu Shang Kai-Wen

(*Science and Technology on Surface Engineering Laboratory, Lanzhou Institute of Physics, Lanzhou 730000, China*)

(Received 29 November 2010; revised manuscript received 8 June 2011)

Abstract

Persistent photoconductivity (PPC) is a deterring factor for the time response of ultraviolet photo-detectors made of polycrystalline diamond films. The existence of PPC can greatly prolong the response time of photo-detectors. In this paper, ultraviolet photo-detectors with interdigital electrode spacings of 20 μm and 30 μm (denoted as “device A” and “device B”, respectively) are fabricated on microcrystalline diamond films, and the influences of grain boundary on time response of diamond ultraviolet photo-detectors are discussed. Results show that performances of PPC and photoconductive gain are present in the two photo-detectors, and the PPC is longer and the photoconductive gain is higher in device B than in device A. It is suggested that grain boundaries may induce a shallow level in the bandgap and act as minority carrier trapping centers, leading to PPC and high gain. There are more grain boundaries between the electrodes in device B than in device A, which hence explains the higher photoconductive gain and responsivity as well as more significant PPC in device B than in device A.

Keywords: diamond ultraviolet photo-detector, grain boundary, persistent photoconductivity, photoconductive gain

PACS: 81.15.Gh, 81.05.ug, 85.60.Gz, 61.72.Mm

[†] E-mail: wanglanxi@live.cn