

多孔 GaN/CuZnS 异质结窄带近紫外光电探测器*

郭越¹⁾ 孙一鸣^{2)†} 宋伟东^{1)‡}

1) (五邑大学应用物理与材料学院, 江门 529000)

2) (华南师范大学半导体科学与技术学院, 广州 510631)

(2022 年 5 月 18 日收到; 2022 年 7 月 5 日收到修改稿)

窄带光电探测系统在荧光检测、人工视觉等领域具有广泛应用. 为了实现特殊波段的窄带光谱探测, 传统上需要将宽带探测器和光学滤波片集成. 但是, 随着检测技术的发展, 人们对探测系统的功耗、尺寸、成本等方面也提出了更高要求, 结构复杂、成本高的传统窄带光电探测器应用受到限制. 于是, 本文展示了一种基于多孔 GaN/CuZnS 异质结的无滤波、窄带近紫外光电探测器. 通过光电化学刻蚀和水浴生长方法, 分别制备了具有低缺陷密度的多孔 GaN 薄膜和高空穴电导率的 CuZnS 薄膜, 并构建了多孔 GaN/CuZnS 异质结近紫外光电探测器. 得益于 GaN 的多孔结构和 CuZnS 的光学滤波作用, 器件在 -2 V 偏压、370 nm 紫外光照下, 光暗电流比超过 4 个数量级; 更重要的是, 器件具有超窄带近紫外光响应 (半峰宽 < 8 nm, 峰值为 370 nm). 此外, 该探测器的峰值响应度、外量子效率和比探测率分别达到了 0.41 A/W, 138.6% 和 9.8×10^{12} Jones. 这些优异的器件性能显示了基于多孔 GaN/CuZnS 异质结的近紫外探测器在窄光谱紫外检测领域具有广阔的应用前景.

关键词: 紫外光电探测器, 异质结, 多孔 GaN, 窄带响应

PACS: 85.30.-z, 85.60.Gz, 73.40.Kp, 78.66.-w

DOI: 10.7498/aps.71.20220990

1 引言

紫外光电探测器基于光电效应可实现光电信号转换, 已被广泛应用于军事和民用领域, 如导弹预警、环境监测、光通信、紫外线辐射监测等^[1-3]. 商用紫外光电探测器主要以真空光电倍增管和硅基光电二极管为主导. 然而, 在实现特定紫外光波段检测时, 这些光电探测器不仅需要较高的驱动电压, 还需要与外置光学滤波片或薄膜进行耦合, 已不能满足“低功耗、高集成”的市场需求. 因此, 凭借固有的可见盲性、高抗辐射强度以及无需制冷等优势, 宽带隙半导体材料逐渐受到学者们的高度关注^[4]. 在众多宽带隙半导体材料中, GaN 凭借优异的材料性质, 如宽禁带、高热导率、高饱和漂移速

度等, 成为制备新一代光电子器件的重要材料^[5-7]. 到目前为止, 已经报道出各种结构的 GaN 基光电器件, 如 p-n 结型^[8-11]、肖特基型^[12]和金属-半导体-金属型 (metal-semiconductor-metal, MSM)^[13,14], 并在火焰预警、臭氧探测等领域中获得广泛应用. 即便如此, 商用 GaN 薄膜在异质外延生长过程中不可避免地产生了较高的位错缺陷密度, 从而致使 GaN 基紫外光电器件在实际应用中的性能仍较为有限. 近几年研究发现, 制备 GaN 的多孔结构是一条有效降低材料缺陷密度、提升光电器件性能的新途径^[15-17]. 比如 Xiao 等^[18]基于 CoPc/多孔 GaN 异质结构建了一种自驱动紫外光电探测器. 在 365 nm (0.009 mW/cm^2) 的光照下, 该器件显示出 588 mA/W 的高光响应度、 4.8×10^{12} Jones 的检测率以及优异的稳定性. Yu 等^[19]通过高温退火

* 广东省重点领域研发计划 (批准号: 2020B010174004) 和广东省基础与应用基础研究基金 (批准号: 2020A1515110185) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: yimingsun@m.scnu.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: wdsongwyu@163.com

实现了对 GaN 多孔结构、晶体质量等方面的精确控制,并研制了基于多孔 GaN 的 MSM 结构紫外光电探测器. Li 等^[20]则报道了基于单层石墨烯/纳米多孔 GaN 异质结的紫外光电探测器,通过对多孔 GaN 的反射率、拉曼光谱等研究,发现孔隙率的增大有助于改善其光学性能. 所制备的光电探测器在-1.5 V 偏压下,具有快速响应 (0.35/0.36 ms)、高检测率 (1.0×10^{17} Jones) 和高紫外/可见抑制比 (4.8×10^7) 特性. Li 等^[21]还研发了一种新型的基于横向多孔 GaN/Ag 纳米线结构的紫外光电探测器. 得益于表面等离子体共振效应,该器件在 1 V 偏压下,光检测率高达 10^{15} Jones, 响应速度约为 180 μ s; 此外, Li 等^[22]近日报道了基于 MAPbBr₃ 与多孔 GaN 混合结构的紫外光电探测器. 器件在 5 V 偏压、325 nm 紫外光照射下具有高电流开/关比 (约 5000) 以及快速响应 (0.21/0.44 s) 特性.

在过去几年,人们在宽带光电探测器方面做了大量研究,尽可能地拓宽了光谱的探测范围. 如 Huang 等^[23]制备了石墨烯/HfO₂/MoS₂ 结构的光电探测器,实现了 473—2712 nm 范围的超宽波段光检测,其光响应度为 5.36 A/W, 响应时间短至 68 μ s. Hu 等^[24]提出了一种基于 CsPbBr₃/PbSe 量子点异质结的柔性宽带光电探测器. 该光电探测器实现了从紫外到红外区域的连续检测范围,且具有较高的光吸收和化学稳定性. 此外,在 5 V 偏压、365 nm (25 μ W/cm²) 紫外光照射条件下,该器件还表现出高响应度和出色的比探测率,分别为 7.17 A/W, 8.97×10^{12} Jones. 然而,在生物、图像等传感应用中往往需要实现对特定波长的光检测,这便显示了窄带光电探测器的重要作用^[25]. 一般来说,实现窄带光检测的常规途径是在灵敏的宽带光电探测器前面添加滤波装置^[26]. 这种方法虽然操作简单,但事实上增加了系统的成本、复杂性以及集成难度. 为了解决上述技术问题,目前已经报道了几种无滤波、窄带光检测的实现方法,例如使用窄带吸收光活性半导体、微腔结构、电极修饰和电荷收集变窄效应 (collection narrowing, CCN)^[27]等. 最近, Wang 等^[28]基于缺陷辅助 CCN 机制报道了一种无滤波、自驱动钙钛矿窄带光电探测器 (峰值为 800 nm), 通过调整该器件中钙钛矿层的卤化物组分成功调制了带隙,实现了从红光到近红外光的自驱动光检测以及半峰宽 (full-width at half-maximum, FWHM) 为 30 nm 的光响应. 即使如此,

该器件的峰值响应度和比探测率仍然较为有限,分别为 0.0637 A/W 和 1.27×10^{12} Jones. Li 等^[29]报道了具有波长选择性的 GaN 基共振腔光电二极管 (峰值为 466 nm). 通过控制 N 型掺杂 GaN 的孔化实现了高反射率 (>99.5%), 并优化了材料的吸收、反射光谱,实现光谱滤波. 该光电二极管在 0 V 偏压下,具有窄带选择特性 (FWHM 为 13 nm), 此外,该器件的响应度和外量子效率分别高达 0.1 A/W, 27.3%. 然而其在-2 V 偏压下,光检测率仅为 8.4×10^{11} Jones. Guo 等^[30]报道了一种多孔 GaN/MoO₃ 异质结窄带光电探测器. 其通过光学滤波作用使光电器件显示出可见盲 (峰值为 370 nm) 和超窄带 (FWHM < 10 nm) 紫外光响应. 此外,该器件在-3 V 偏压下,表现出大的光/暗电流比 (约 10^5) 以及显著的外部量子效率 (62.8%) 和出色的光检测率 (4.34×10^{12} Jones), 但其光响应度较低,仅为 187.5 mA/W. Wang 等^[31]基于 N 型掺杂 MAPbX₃ (MA = CH₃NH₃; X = Cl, Br, I) 钙钛矿研发了一种新型异质结窄带光电探测器. 通过光学带隙工程,不同波长的入射光子被不同的功能层吸收,从而使光电探测器获得窄带响应. 然而,该异质结器件的外量子效率仅为 45%. Guo 等^[32]通过设计一种窄带光吸收活性材料 (UPSQ), 成功制备了绿光有机窄带光电探测器 (峰值为 500 nm). 他们通过设计 UPSQ 中的空间位阻,减小了活性层材料的光吸收宽度. 显然,这是实现无滤波、窄带光检测最直接的方法. 然而,在-3 V 偏压下,该器件表现出较宽的响应波段 (FWHM 为 90 nm) 以及较低的外量子效率 (16%), 这可能归因于有机材料的低载流子迁移率. 此外,这些以铅卤化钙钛矿、有机材料等作为活性层的窄带光电探测器大多工作在可见光或近红外波段,并且在功耗、稳定性、集成度等方面仍存在巨大挑战. 然而,目前对于窄带紫外光电探测器却研究甚少.

基于此,本文报道了一种无滤波、超窄带多孔 GaN/CuZnS 异质结紫外光电探测器. 采用光电化学湿刻法制备多孔 GaN, 与干刻法相比,不仅降低了 GaN 材料表面缺陷和残余应力,还保证了晶体质量不受损伤. 通过低成本的化学水浴法,在多孔 GaN 上均匀沉积 CuZnS 薄膜来制备多孔 GaN/CuZnS 异质结. 由于 CuZnS 层的短波吸收和 GaN 自身的天然紫外吸收窗口,该异质结器件显示出超窄带光响应 (FWHM < 8 nm). 此外,得益于纳米

孔的大比表面积以及异质结的有效构建, 多孔 GaN/CuZnS 异质结器件表现出优异的光电性能, 在 -2 V 偏压、370 nm 紫外光照射下所表现出的大光暗电流比 ($>10^4$)、高响应度 (0.41 A/W) 和出色的比探测率 (9.8×10^{12} Jones).

2 实验方法

2.1 多孔 GaN 的制备

采用金属有机物化学气相淀积法在蓝宝石衬底上外延生长 GaN 薄膜, 厚度约为 5 μm . 利用丙酮、乙醇和去离子水对 GaN 片 (1 cm \times 1 cm) 表面依次进行 15 min 的超声清洁并用氮气吹干备用. 在多孔刻蚀实验之前, 对 GaN 片表面进行 15 min 的臭氧清洗以达到亲水改性的目的. 而后将直流电源的正负极分别连接到 GaN 片和 Pt 片上, 并将 GaN 片和 Pt 片浸入装有 10 mL 电解液 (1-乙基-3-甲基咪唑三氟甲磺酸盐) 的烧杯中. 通过调控直流电压和刻蚀时间获得不同质量的多孔 GaN.

2.2 多孔 GaN/CuZnS 异质结器件制备

首先配制三种前驱体溶液. 溶液 A: 0.12 g 硫酸铜和 3.36 g 醋酸锌在 200 mL 去离子水中混合. 溶液 B: 1.92 g 乙二胺四乙酸二钠与 100 mL 的去离子水混合溶解. 溶液 C: 1.2 g 硫代乙酰胺与 100 mL 的去离子水混合溶解. 将溶液 B 与溶液 A 混合并超声 20 min; 随后将经过亲水处理的多孔 GaN 一侧垂直浸入溶液中, 并立即将溶液 C 加入到混合物中; 密封烧杯, 保持温度 75 $^{\circ}\text{C}$; 1 h 后将 GaN 取出并用去离子水清洗、氮气吹干. 最后, 铟镓合金 (InGa) 和铟 (In) 分别作为 GaN 薄膜和 CuZnS 薄膜的接触电极.

2.3 材料表征和光电测试

多孔 GaN 和 CuZnS 薄膜表面的微观形貌由扫描电子显微镜 (scanning electron microscope, SEM) 在 10 kV 的电压下进行表征. 通过紫外-可见分光光度计 (日立 U-3900H)、X 射线衍射 (X'Pert³) 测试了多孔 GaN 薄膜和 CuZnS 薄膜的光学特性以及 CuZnS 复合薄膜的晶体结构. 材料的载流子浓度和迁移率由霍尔效应测试仪 (Ecopia HMS-5000) 进行确认. 采用紫外光电测试系统 (Zolix SCS10-EQ99-DSR) 对异质结器件进行光电

测试, 该系统包含源表 (Keithley 2612B) 和可调氙灯. 光功率密度值通过 Nova II 功率计 (OPHIR photonics) 测得. 所有的测量均是在室温条件下进行.

3 结果与讨论

通过光电化学湿刻法, 首先将外延生长在蓝宝石衬底上的 GaN 薄膜刻蚀成多孔结构^[15], 而后通过简单的化学水浴法实现 CuZnS 薄膜在多孔 GaN 上的原位生长. 在实验中, GaN 多孔结构的形成过程可解释为: 在 300 W 氙灯照射下, GaN 吸收光子能量从而将电子从价带激发到导带. 而后通过外电场作用, 电子和空穴于固-液界面处分离, GaN 表面产生了大量空穴并将其氧化, 同时 Ga \equiv N 键断裂. 最后在静电作用下, Ga³⁺ 与电解质中的 CF₃SO₃⁻ 形成复合物, GaN 薄膜表面形成多孔结构. 图 1(a)–(c) 显示了多孔 GaN 薄膜、平面 GaN 薄膜和 CuZnS 薄膜表面的 SEM 图像. 其中, 从图 1(a) 可清晰地看到相互交错的蜂窝状多孔结构, 其孔直径约为 50–80 nm, 这与平面 GaN 薄膜的光滑表面截然不同 (图 1(b)). 此外, 沉积在石英片上的 CuZnS 薄膜表面光滑、致密且无明显裂纹 (图 1(c)), 这主要归因于 ZnS 和 CuS 较小的晶体尺寸 (<10 nm) 以及它们的相互成核生长^[33].

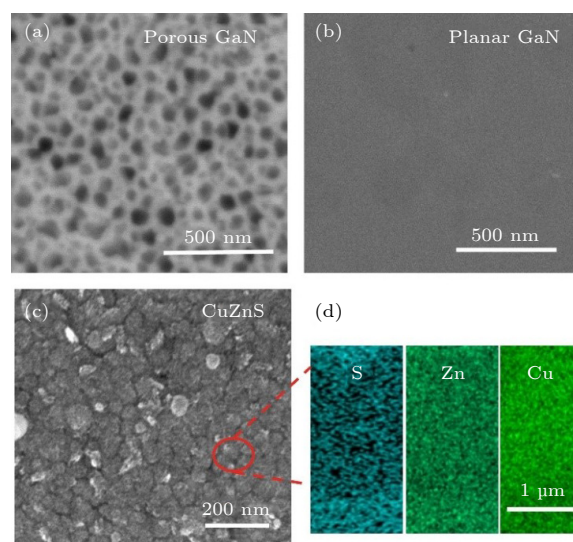


图 1 (a) 多孔 GaN、(b) 平面 GaN 以及 (c) CuZnS 薄膜的 SEM 表征; (d) CuZnS 薄膜的 EDX 分析

Fig. 1. SEM characterization of (a) porous GaN, (b) planar GaN and (c) CuZnS film; (d) EDX analysis of the CuZnS films.

在 CuS 和 ZnS 成核生长过程中, 可通过添加络合剂来平衡 Cu^{2+} 和 Zn^{2+} 的离子浓度、调控释放速率, 从而促进 CuS 和 ZnS 纳米晶体在成膜过程中同时成核生长. 所制备 CuZnS 薄膜的 EDX 分析如图 1(d) 所示, 可以确定其元素组成.

图 2(a) 为多孔 GaN 薄膜和平面 GaN 薄膜的光学反射率曲线, 从图 2(a) 可看出, 多孔 GaN 薄膜和平面 GaN 薄膜在 360 nm 之前具有很强紫外吸收, 光反射率几乎为 0. 随着入射光波长的增大, 多孔 GaN 薄膜和平面 GaN 薄膜的光反射率均急剧增大, 这可归因于 GaN 天然的紫外光吸收窗口 [16]. 当入射光波长大于 360 nm 时, 多孔 GaN 薄膜的光反射率有所降低. 特别是在 370 nm 时, 多孔 GaN 薄膜的反射率 (3.9%) 约是平面 GaN 薄膜的反射率 (38.8%) 的 1/10 (图 2(a) 插图). 由此可知刻蚀后 GaN 表面形成的纳米多孔结构有效降低了光反射率, 大大提高了 GaN 的光捕获能力. 图 2(b) 为 CuZnS 薄膜的 XRD 图谱, 图中可以清楚看到 CuZnS 薄膜在 28.6° , 31.7° 和 47.9° 附近具有明显的特征衍射峰. 通过与 ZnS 和 CuS 的衍射峰对比可以看出, CuZnS 薄膜图谱中出现了 CuS 和 ZnS 的混合相, 并无其他新相产生, 表明了 CuZnS 纳米复合薄膜的成功制备, 这与之前的工作结果一致 [34]. 其中, 在 28.6° 和 47.9° 分别对应 ZnS 的 (102) 和 (110) 平面, 而在 CuS 中 31.7° 和 47.9° 分别对应 (103) 和 (118) 平面. CuZnS 薄膜中的 ZnS 纳米晶体聚集在 CuS 纳米晶体网络之间, 相互交织的 CuS 纳米晶体网络为 CuZnS 薄膜提供了高电导率. 图 2(c) 给出了多孔 GaN, CuZnS 及多孔 GaN/CuZnS 异质结的归一化紫外-可见吸收光谱. 多孔 GaN 在 370 nm 附近具有陡峭的光吸收截止边. 利用 Tauc 公式 [35]:

$$(\alpha hv)^2 = A(hv - E_g), \quad (1)$$

其中, α 为吸收系数, hv 为光子能量, E_g 为半导体光学带隙, A 为常数. 可计算出多孔 GaN 和 CuZnS 的光学带隙分别为 3.35 eV 和 3.6 eV (图 2(c) 插图). 根据其光学带隙, 本工作中 CuZnS 可大致推算出由 $\text{CuS}_{0.2}\text{:ZnS}_{0.8}$ 构成.

分别采用 In 和 InGa 作为 CuZnS 薄膜和 GaN 薄膜的接触电极, 构建了异质结器件, 其结构示意图如图 3(a) 插图所示. 图 3(a) 显示了多孔 GaN/CuZnS 异质结器件在黑暗和 370 nm 紫外光照射

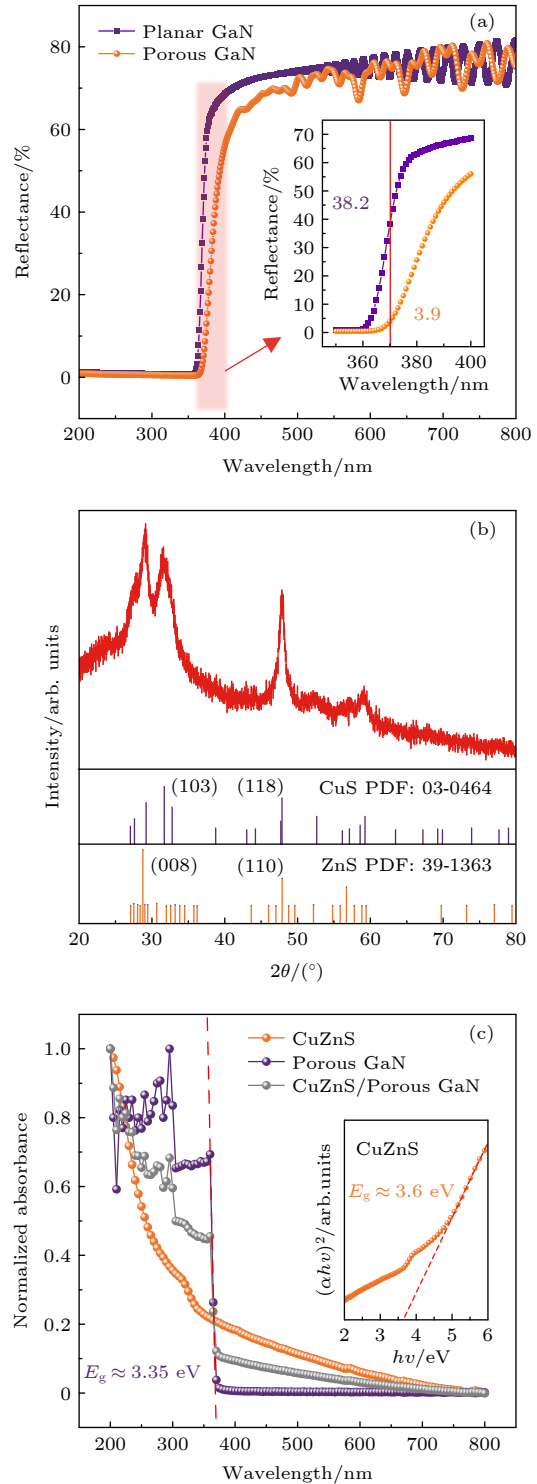


图 2 (a) 多孔 GaN 薄膜和 CuZnS 薄膜的反射率图谱; (b) CuZnS 薄膜的衍射图谱; 多孔 GaN 薄膜和 (c) 多孔 GaN、CuZnS 薄膜以及异质结的紫外-可见吸收光谱 (插图为 CuZnS 的 Tauc 图)

Fig. 2. (a) Reflectance patterns of porous GaN and CuZnS films; (b) XRD patterns of CuZnS films; (c) UV-vis absorption spectrum of porous GaN, CuZnS films and GaN/CuZnS heterojunction; inset in (c) shows the Tauc plot of the CuZnS films.

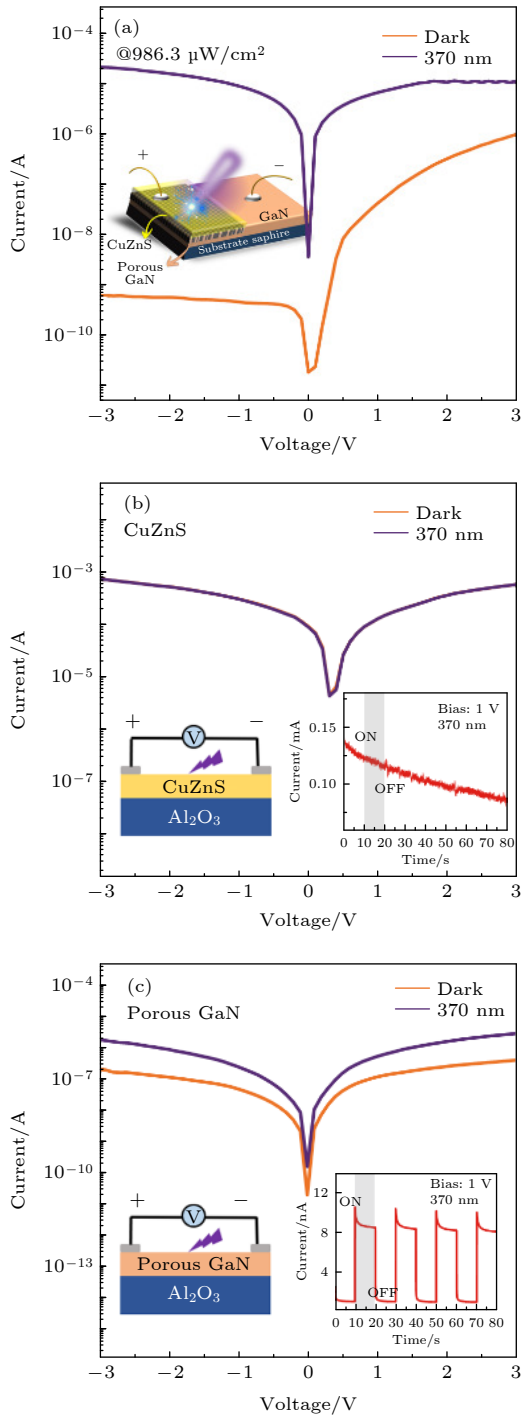


图3 (a) 多孔 GaN/CuZnS 异质结器件的 I - V 特性曲线 (插图为多孔 GaN/CuZnS 异质结器件结构示意图); (b) CuZnS 器件和 (c) 多孔 GaN 器件的 I - V 特性曲线, (b) 和 (c) 中的插图分别显示了器件在 370 nm 光开关周期下的 I - t 曲线和相应的器件结构

Fig. 3. I - V characteristics of the (a) porous GaN/CuZnS heterojunction PD, inset in (a) shows the schematic illustration of the porous GaN/CuZnS structure; I - V characteristics of the (b) CuZnS PD devices and (c) porous GaN PD, insets in (b) and (c) show the I - t curves under switching 370 nm light illumination and corresponding device structures, respectively.

下的电流-电压 (I - V) 特性. 在正、反偏压条件下, 可以看到多孔 GaN/CuZnS 异质结器件的暗电流曲线具有明显的非对称结构, 表现出典型的 PN 结二极管单向导电特性. 为了验证这个整流效应是否源于多孔 GaN/CuZnS 异质结, 分别对单层 MSM 结构的 CuZnS 器件和多孔 GaN 器件进行了 I - V 测试, 结果如图 3(b) 和图 3(c) 所示. 多孔 GaN 器件显示出良好的欧姆接触, 而 CuZnS 器件显示出准欧姆接触, 表明半导体与金属之间的肖特基势垒影响可以忽略, 也表明了 GaN/CuZnS 器件单向导电来源于异质结. 此外, 通过霍尔效应测试确认材料导电类型, 也佐证了 GaN/CuZnS 异质 PN 结的形成. 从表 1 霍尔效应测试数据可知, CuZnS 薄膜和多孔 GaN 载流子浓度分别为 $5.24 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 和 $1.39 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. 图 3(b) 和图 3(c) 的插图分别展示了器件结构以及在光开关周期 ($T = 10 \text{ s}$) 下的电流-时间 (I - t) 特性. 多孔 GaN 器件在每个光开关周期均表现出明显的周期光响应, 具体来说, 从 1 nA 的暗电流迅速增长至 10 nA 的光电流并稳定于 8.5 nA. 而 CuZnS 器件在任何光开关周期内均无明显光响应. 此外, 该多孔 GaN/CuZnS 异质结器件在 -2 V 偏压、370 nm ($986.3 \mu\text{W}/\text{cm}^2$) 紫外光照射条件下, 电流值从暗态的 0.56 nA 增长至 $15.2 \mu\text{A}$, 光暗电流比超过 4 个数量级, 显示出优异的光电转换能力.

为进一步优化多孔 GaN/CuZnS 异质结器件光电特性, 探索了不同刻蚀电压 ($V=10, 15, 25 \text{ V}$) 对器件性能的影响规律, 将其依次命名为 S1, S2, S3 器件, 并对相应器件的光电流 (photocurrent, I_p)、响应度 (responsivity, R_λ)、外量子效率 (external quantum efficiency, EQE) 和比探测率 (specific detectivity, D^*) 进行分析. 其中, R_λ 和 EQE 是评估光电探测器灵敏度的关键参数, 可以分别使用 (2) 式和 (3) 式进行计算 [36–39]. 而 D^* 是描述光电探测器在噪声环境中检测弱信号的能力, 可通过 (4) 式来评估 [40]:

$$R_\lambda = \frac{I_p - I_d}{pA}, \quad (2)$$

$$\text{EQE} = \frac{1240}{\lambda} \times R_\lambda, \quad (3)$$

$$D^* = \frac{R_\lambda}{\left(2e \frac{I_d}{A}\right)^{1/2}}, \quad (4)$$

表 1 CuZnS 薄膜和多孔 GaN 的霍尔效应测试数据
Table 1. Hall-effect test data of CuZnS films and porous GaN.

Sample	Temp./K	Bulk Con./cm ⁻³	Resistivity/(Ω·cm)	Conductivity/(Ω·cm) ⁻¹	Mobility/(cm ² ·(V·s) ⁻¹)
CuZnS	295	5.24×10 ¹⁸	0.324	3.08	36.7
Porous GaN	295	1.39×10 ¹⁷	0.127	7.89	355

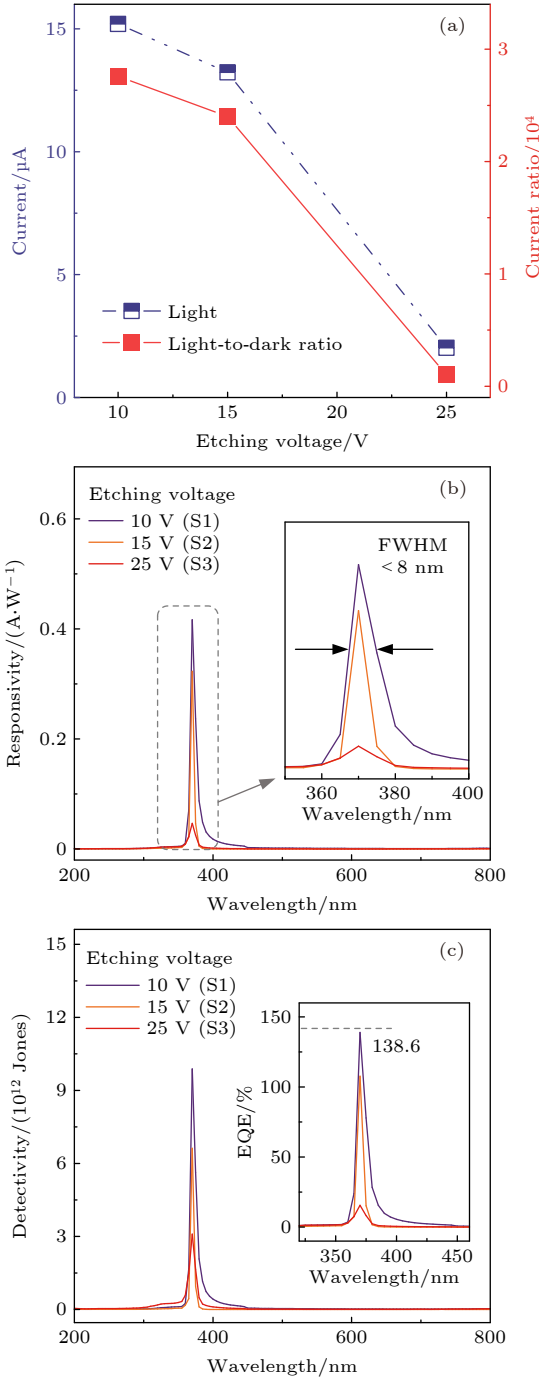


图 4 不同刻蚀电压 ($V = 10, 15, 25$ V) 所制备的光电探测器的 (a) 光电流及光暗电流比、(b) 响应度、(c) 比探测率, 图 (c) 插图为器件的外量子效率

Fig. 4. (a) Photocurrent and light-to-dark ratio, (b) responsivity and (c) specific detectivity of PDs prepared for different etching voltages ($V = 10, 15, 25$ V); inset in (c) shows the external quantum efficiency of PDs.

其中 I_d 为暗电流, λ 和 e 分别为照射光的波长和电子电荷, P 为光功率密度, A 为器件的有效面积. 如图 4(a) 所示, 在 -2 V 偏压、370 nm 紫外光照射条件下, 随着刻蚀电压的增大, 器件的光电流和光暗电流比均显著减小. 具体来说, 光电流从 $15.2 \mu\text{A}$ 减小到 $2.02 \mu\text{A}$, 光暗电流比降低了一个数量级. 此外, 可以观察到器件的 R , EQE, D^* 均随着刻蚀电压的增大而降低 (图 4(b) 和图 4(c)). S1 器件显示出较高的 R (0.41 A/W), D^* (9.8×10^{12} Jones) 以及 EQE (138.6%). 与之相比, S3 器件的 R 和 D^* 分别降低 89% , 68.5% , 仅为 0.045 A/W , 3.09×10^{12} Jones. 造成这种性能差异可归因于高电压的过度刻蚀破坏了 GaN 多孔结构和晶体质量, 对异质结的有效构建造成严重影响, 界面复合严重使光电流降低. 除此之外, 根据图 4(b) 插图可知, S1 和 S2 器件均具有明显的窄带光响应, 其 FWHM 小于 8 nm .

如图 5(a) 所示, 在反向偏压作用下, 光电流随着光功率密度逐渐增大而增大, 最终达到饱和. 在 -2 V 偏压下, 随着光功率密度从 $68.1 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ ($I_p = 0.3 \mu\text{A}$) 提高至 $986.3 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ ($I_p = 15.2 \mu\text{A}$), 光电流值提升了 50 倍之多. 图 5(b) 为光电流与入射光功率密度的函数关系, 通过 $I_{ph} = \alpha P^\theta$ 公式拟合可以得出, 在 370 nm 处 θ 值为 0.99 . 其中 α 是波长系数, 系数 θ 反映了光电流对光照强度依赖关系, 其值偏离 1 可归因于多孔 GaN/CuZnS 器件内光生载流子的产生、复合与迁移等复杂过程^[41]. 随着功率密度的增大, R 和 D^* 在光功率密度为 $203.4 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ 时出现峰值 (图 5(c)), 分别为 0.99 A/W 和 2.34×10^{13} Jones. 随后在较大光功率下 R 和 D^* 的数值逐渐减小, 可归因于饱和效应, 这与先前的诸多结果一致^[42,43].

器件获得的高性能、窄带特性可通过图 5(d) 进一步解释. 多孔 GaN (3.35 eV) 和 CuZnS (3.6 eV) 相互接触后, 在 PN 结作用下形成了内建电场, 大大抑制了载流子的重组过程. 当器件被 370 nm 紫外光照射时, 光线穿过 CuZnS 薄膜层后被下层的多孔 GaN 吸收^[44]. 此时, GaN 吸收入射光子的能

量并将价带的电子激发到导带,产生大量电子-空穴对.之后在内外电场作用下,电子-空穴对被有效分离并于两端电极处收集,通过外电路输出光电流.刻蚀后的多孔 GaN,减少了材料缺陷和残余应力,增强了光捕获能力,有效促进了光伏效应.另一方面,借助于 CuZnS 薄膜的短波吸收特点,令其巧妙地起到了滤波作用,成功实现了滤波片的内置集成化.

与文献报道中其他无滤波、窄带光电探测器相比(见表 2),本文提出的多孔 GaN/CuZnS 异质结器件具有一定的竞争优势,比如超窄的响应带宽和出色的弱光检测能力 [37,45–51].其中,与无机器件相比,本工作光电探测器在灵敏度和功耗方面表现出优越的性能;而与有机材料和钙钛矿基光电探测器相比,在集成度、稳定性、毒性等方面具有显著优势.

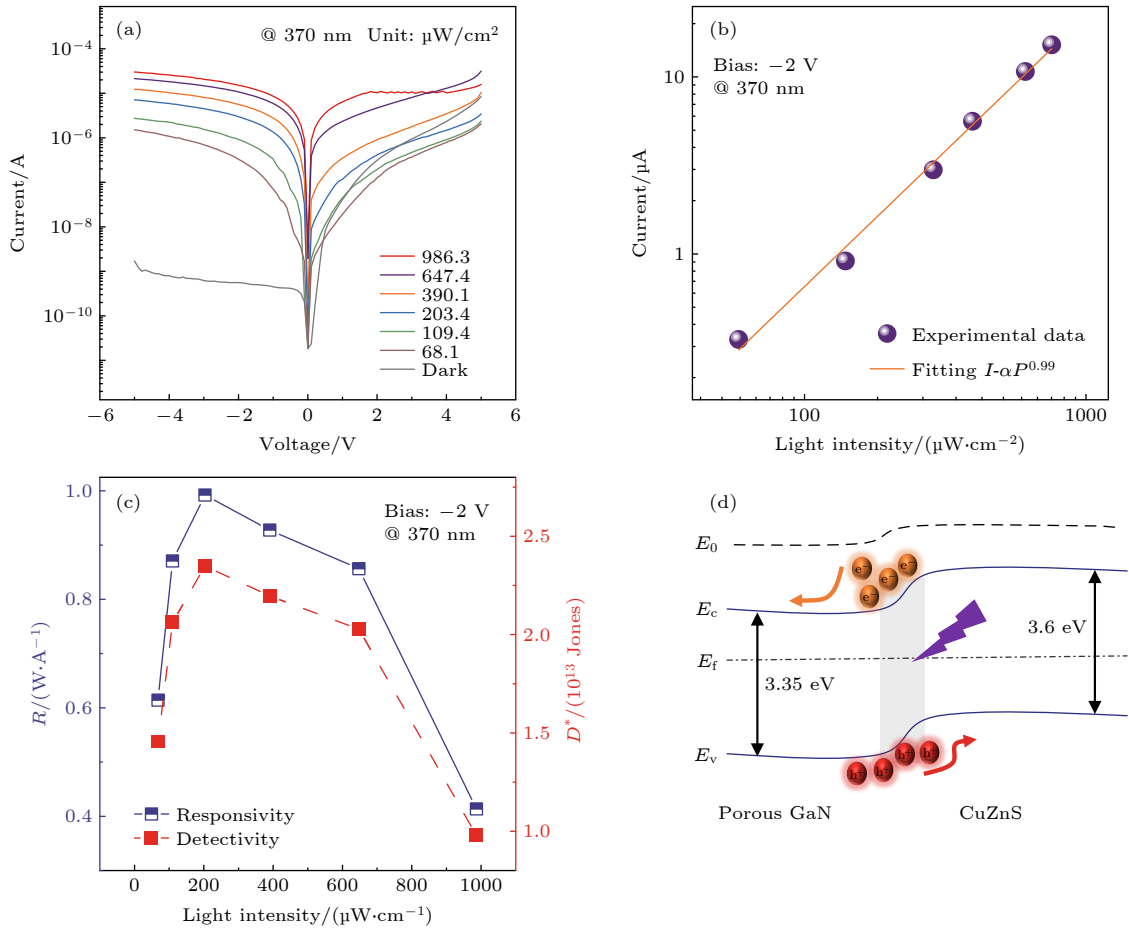


图 5 (a) 不同强度的 370 nm 光照下多孔 GaN/CuZnS 异质结光电探测器的 I - V 特性; (b) 光强和光电流相应的线性拟合曲线; (c) 响应度和比探测率随光强变化; (d) 多孔 GaN/CuZnS 异质结的能带示意图

Fig. 5. (a) Light intensity dependent I - V characteristics of porous GaN/CuZnS heterojunction PD under 370 nm light illumination; (b) light intensity dependent photocurrent and the corresponding linear fitting curve; (c) responsivity and detectivity as a function of light intensity; (d) the schematic energy band diagram of the porous GaN/CuZnS heterojunction.

表 2 无滤波器、窄带 PD 的典型参数比较

Table 2. Comparison of typical parameters of filter-free, narrowband PDs.

Active materials	Peak wavelength/nm	FWHM/nm	Bias/V	EQE/%	R /(mA·W ⁻¹)	D^* /Jones	On/off ratio	Ref.
PC ₇₁ BM:PbS	890	50	-7	183	1310	8.0×10 ¹¹	~10 ⁴	[37]
Hybrid perovskite	780	28	0	12.1	76	2.65×10 ¹²	—	[45]
P ₃ HT:PC ₇₁ BM	650	29	-10	49.0	255	1.3×10 ¹¹	~10 ²	[46]
P ₃ HT:PCBM:CdTe	660	80	-6	~200	~1064	7.3×10 ¹¹	~10 ⁴	[47]
Organic ISQ	680	80	-2	15.0	82.3	3.2×10 ¹²	1.8×10 ³	[48]
p-NiO/n-ZnO	380	30	0	0.5	1.4	—	—	[49]
Porous GaN/CuZnS	370	8	-2	136.8	413.7	9.8×10 ¹²	>10 ⁴	This work

4 结 论

本文报道了一种高性能的无滤波、超窄带多孔 GaN/CuZnS 异质结近紫外光电探测器. 通过光电化学湿刻法制备的多孔 GaN 降低了内部缺陷和应力, 增强了光捕获能力, 而后利用简单的化学水浴法成功实现了 CuZnS 在多孔 GaN 上的原位生长. 多孔 GaN/CuZnS 异质结器件在 -2 V 偏压、 370 nm ($986.3 \mu\text{W}/\text{cm}^2$) 紫外光照射条件下, 表现出高光暗电流比 ($>10^4$)、高响应度 (0.41 A/W) 和显著的比探测率 (9.8×10^{12} Jones). 更重要的是, 由于 CuZnS 薄膜层的光学滤波效果, 使得该器件还拥有超窄带光检测能力 ($\text{FWHM} < 8$ nm), 成功实现了滤波片的内置集成化. 因此, 多孔 GaN/CuZnS 异质结器件在弱光探测、保密通信等领域将具有广阔的应用前景, 同时也为无机窄带紫外探测技术的发展提供了新思路.

参考文献

- [1] Wang T, Liang H, Han Z, Sui Y, Mei Z 2021 *Adv. Mater. Technol.* **6** 2000945
- [2] Wang S, Wu C, Wu F, Zhang F, Liu A, Zhao N, Guo D 2021 *Sens. Actuators, A* **330** 112870
- [3] Qiu M, Sun P, Liu Y, Huang Q, Zhao C, Li Z, Mai W 2018 *Adv. Mater. Technol.* **3** 1700288
- [4] Kim M, Seo J H, Singiseti U, Ma Z 2017 *J. Mater. Chem. C* **5** 8338
- [5] Li L, Liu Z, Wang L, Zhang B, Liu Y, Ao J P 2018 *Mater. Sci. Semicond. Process.* **76** 61
- [6] Zhou H, Gui P, Yu Q, Mei J, Wang H, Fang G 2015 *J. Mater. Chem. C* **3** 990
- [7] Song W, Chen J, Li Z, Fang X 2021 *Adv. Mater.* **33** 2101059
- [8] Wang Y, Wu C, Guo D, Li P, Wang S, Liu A, Li C, Wu F, Tang W 2020 *ACS Appl. Electron. Mater.* **2** 2032
- [9] Zhu H, Shan C X, Yao B, Li B H, Zhang J Y, Zhao D X, Shen D Z, Fan X W 2008 *J. Phys. Chem. C* **112** 20546
- [10] Ni P N, Shan C X, Wang S P, Liu X Y, Shen D Z 2013 *J. Mater. Chem. C* **1** 4445
- [11] Wang S L, Wang Y C, Guo D Y, Li C R, Liu A P 2021 *Acta Phys. Sin.* **70** 128502 (in Chinese) [王顺利, 王亚超, 郭道友, 李超荣, 刘爱萍 2021 物理学报 **70** 128502]
- [12] Gui P, Li J, Zheng X, Wang H, Yao F, Hu X, Liu Y, Fang G 2020 *J. Mater. Chem. C* **8** 6804
- [13] Qin Y, Li L, Zhao X, Tompa G S, Dong H, Jian G, He Q, Tan P, Hou X, Zhang Z, Yu S, Sun H, Xu G, Miao X, Xue K, Long S, Liu M 2020 *ACS Photonics* **7** 812
- [14] Pei J N, Jiang D Y, Tian C G, Guo Z X, Liu R S, Sun L, Qin J M, Hou J H, Zhao J X, Liang Q C, Gao S 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 067802 (in Chinese) [裴佳楠, 蒋大勇, 田春光, 郭泽莹, 刘如胜, 孙龙, 秦杰明, 侯建华, 赵建勋, 梁庆成, 高尚 2015 物理学报 **64** 067802]
- [15] Sarkar K, Kumar P 2021 *Appl. Surf. Sci.* **566** 150695
- [16] Yang C, Xi X, Yu Z, Cao H, Li J, Lin S, Ma Z, Zhao L 2018 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10** 5492
- [17] Calahorra Y, Spiridon B, Wineman A, Busolo T, Griffin P, Szewczyk P K, Zhu T, Jing Q, Oliver R, Kar-Narayan S 2020 *Appl. Mater. Today* **21** 100858
- [18] Xiao Y, Liu L, Ma Z H, Meng B, Qin S J, Pan G B 2019 *Nanomaterials* **9** 1198
- [19] Yu R, Wang G, Shao Y, Wu Y, Wang S, Lian G, Zhang B, Hu H, Liu L, Zhang L, Hao X 2019 *J. Mater. Chem. C* **7** 14116
- [20] Li J, Xi X, Lin S, Ma Z, Li X, Zhao L 2020 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **12** 11965
- [21] Li J, Xi X, Li X, Lin S, Ma Z, Xiu H, Zhao L 2022 *Adv. Opt. Mater.* **8** 1902162
- [22] Li Q, Liu G, Yu J, Wang G, Wang S, Cheng T, Chen C, Liu L, Yang J, Xu X, Zhang L 2022 *J. Mater. Chem. C* **10** 8321
- [23] Huang Z, Liu J, Zhang T, Jin Y, Wang J, Fan S, Li Q 2021 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **13** 22796
- [24] Hu J, Yang S, Zhang Z, Li H, Perumal Veeramalai C, Sulaman M, Saleem M I, Tang Y, Jiang Y, Tang L, Zou B 2021 *J. Mater. Sci. Technol.* **68** 216
- [25] Rajamani S, Arora K, Konakov A, Belov A, Korolev D, Nikolskaya A, Mikhaylov A, Surodin S, Kryukov R, Nikolitchev D, Sushkov A, Pavlov D, Tetelbaum D, Kumar M, Kumar M 2018 *Nanotechnology* **29** 305603
- [26] Lan Z, Lau Y S, Wang Y, Xiao Z, Ding L, Luo D, Zhu F 2020 *Adv. Opt. Mater.* **8** 2001388
- [27] Qin Z, Song D, Xu Z, Qiao B, Huang D, Zhao S 2020 *Org. Electron.* **76** 105417
- [28] Wang J, Xiao S, Qian W, Zhang K, Yu J, Xu X, Wang G, Zheng S, Yang S 2021 *Adv. Mater.* **33** 2005557
- [29] Li J, Yang C, Liu L, Cao H, Lin S, Xi X, Li X, Ma Z, Wang K, Patané A, Zhao L 2020 *Adv. Opt. Mater.* **8** 1901276
- [30] Guo Y, Song W, Liu Q, Sun Y, Chen Z, He X, Zeng Q, Luo X, Zhang R, Li S 2022 *J. Mater. Chem. C* **10** 5116
- [31] Wang X, Pan Y, Xu Y, Zhao J, Li Y, Li Q, Chen J, Zhao Z, Zhang X, Elemike E E, Onwudiwe D C, Bae B S, Lei W 2022 *Adv. Electron. Mater.* **8** 2200178
- [32] Guo H, Jiang L, Huang K, Wang R, Liu S, Li Z, Rong X, Dong G 2021 *Org. Electron.* **92** 106122
- [33] Zhang Y, Song W 2021 *J. Mater. Chem. C* **9** 4799
- [34] Zhang Y, Xu X, Fang X 2019 *InfoMat* **1** 542
- [35] Davis E A, Mott N F 1970 *Philos. Mag.* **22** 0903
- [36] Zheng Y, Li Y, Tang X, Wang W, Li G 2020 *Adv. Opt. Mater.* **8** 2000197
- [37] Shen L, Zhang Y, Bai Y, Zheng X, Wang Q, Huang J 2016 *Nanoscale* **8** 12990
- [38] Li X H, Zhang M, Yang J, Xing S, Gao Y, Li Y Z, Li S Y, Wang C J 2022 *Acta Phys. Sin.* **71** 048501 (in Chinese) [李秀华, 张敏, 杨佳, 邢爽, 高悦, 李亚泽, 李思雨, 王崇杰 2022 物理学报 **71** 048501]
- [39] Xuan X M, Wang J H, Mao Y Q, Ye L J, Zhang H, Li H L, Xiong Y Q, Fan S Q, Kong C Y, Li W J 2021 *Acta Phys. Sin.* **70** 238502 (in Chinese) [玄鑫森, 王加恒, 毛彦琦, 叶利娟, 张红, 李泓霖, 熊元强, 范嗣强, 孔春阳, 李万俊 2021 物理学报 **70** 238502]
- [40] Yadav A, Agrawal J, Singh V 2021 *IEEE Photonics Technol. Lett.* **33** 1065
- [41] Zheng L, Hu K, Teng F, Fang X 2017 *Small* **13** 1602448
- [42] Song W, Wang X, Xia C, Wang R, Zhao L, Guo D, Chen H, Xiao J, Su S, Li S 2017 *Nano Energy* **33** 272
- [43] Xu X, Chen J, Cai S, Long Z, Zhang Y, Su L, He S, Tang C, Liu P, Peng H, Fang X 2018 *Adv. Mater.* **30** 1803165

- [44] Wang L, Jie J, Shao Z, Zhang Q, Zhang X, Wang Y, Sun Z, Lee S-T 2015 *Adv. Funct. Mater.* **25** 2910
- [45] Li L, Deng Y, Bao C, Fang Y, Wei H, Tang S, Zhang F, Huang J 2017 *Adv. Opt. Mater.* **5** 1700672
- [46] Wang W, Zhang F, Du M, Li L, Zhang M, Wang K, Wang Y, Hu B, Fang Y, Huang J 2017 *Nano Lett.* **17** 1995
- [47] Shen L, Fang Y, Wei H, Yuan Y, Huang J 2016 *Adv. Mater.* **28** 2043
- [48] Li W, Li D, Dong G, Duan L, Sun J, Zhang D, Wang L 2016 *Laser Photonics Rev.* **10** 473
- [49] Zhang Y, Xu J, Shi S, Gao Y, Wang C, Zhang X, Yin S, Li L 2016 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8** 22647
- [50] Wang H, Chen H, Li L, Wang Y, Su L, Bian W, Li B, Fang X 2019 *J Phys Chem Lett* **10** 6850
- [51] Hu L, Yan J, Liao M, Xiang H, Gong X, Zhang L, Fang X 2012 *Adv. Mater.* **24** 2305

Narrowband near-ultraviolet photodetector fabricated from porous GaN/CuZnS heterojunction*

Guo Yue¹⁾ Sun Yi-Ming^{2)†} Song Wei-Dong^{1)‡}

1) (School of Applied Physics and Materials, Wuyi University, Jiangmen 529000, China)

2) (School of Semiconductor Science and Technology, South China Normal University, Guangzhou 510631, China)

(Received 18 May 2022; revised manuscript received 5 July 2022)

Abstract

Narrowband photodetection systems are widely used in fluorescence detection, artificial vision and other fields. In order to realize the narrow spectral detection of special band, it is traditionally necessary to integrate broadband detectors with optical filters. However, with the development of detection technology, higher requirements have also been placed on the power consumption, size, and cost of the detection system, and the applications of traditional narrowband photodetectors with complex structures and high costs are limited. Thus, a filterless, narrowband near-ultraviolet photodetector based on a porous GaN/CuZnS heterojunction is demonstrated. The porous GaN thin films with low defect density and CuZnS thin films with high hole conductivity are fabricated by photoelectrochemical etching and water bath growth methods, respectively, and the porous GaN/CuZnS heterojunction near-ultraviolet photodetectors are thus fabricated. Benefiting from the porous structure of GaN and the optical filtering effect of CuZnS, the photo-dark current ratio of the device exceeds four orders of magnitudes under -2 V bias and 370 nm light illumination; more importantly, the device has an ultra-narrowband near-ultraviolet photoresponse with a full width at half maximum of <8 nm (peak at 370 nm). In addition, the peak responsivity, external quantum efficiency and specific detectivity reach 0.41 A/W, 138.6% and 9.8×10^{12} Jones, respectively. These excellent device performances show that the near-ultraviolet photodetectors based on porous GaN/CuZnS heterojunctions have broad application prospects in the field of narrow-spectrum ultraviolet photodetection.

Keywords: ultraviolet photodetector, heterojunction, porous GaN, narrowband response

PACS: 85.30.-z, 85.60.Gz, 73.40.Kp, 78.66.-w

DOI: 10.7498/aps.71.20220990

* Project supported by the Key-Area Research and Development Program of Guangdong Province, China (Grant No. 2020B010174004) and the Guangdong Basic and Applied Basic Research Foundation, China (Grant No. 2020A1515110185).

† Corresponding author. E-mail: yimingsun@m.scnu.edu.cn

‡ Corresponding author. E-mail: wdsongwyu@163.com



多孔GaN/CuZnS异质结窄带近紫外光电探测器

郭越 孙一鸣 宋伟东

Narrowband near-ultraviolet photodetector fabricated from porous GaN/CuZnS heterojunction

Guo Yue Sun Yi-Ming Song Wei-Dong

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 71, 218501 (2022) DOI: 10.7498/aps.71.20220990

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220990>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

NiO/GaN p-n结紫外探测器及自供电技术

NiO/GaN p-n junction ultraviolet photodetector and self-powered technology

物理学报. 2021, 70(12): 128502 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210154>

基于自准直效应的光子晶体异质结偏振分束器

Heterojunction polarization beam splitter based on self-collimation in photonic crystal

物理学报. 2018, 67(3): 034204 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20171815>

具有大光电导增益的氧化镓薄膜基深紫外探测器阵列

Gallium oxide thin film-based deep ultraviolet photodetector array with large photoconductive gain

物理学报. 2022, 71(20): 208501 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220859>

光栅局域调控二维光电探测器

Photogating effect in two-dimensional photodetectors

物理学报. 2021, 70(2): 027801 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201325>

具有光电倍增的宽光谱三相体异质结有机彩色探测器

Organic color photodetectors based on tri-phase bulk heterojunction with wide spectrum and photoelectronic multiplication

物理学报. 2018, 67(19): 198503 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180502>

基于云母衬底生长的非晶Ga₂O₃柔性透明日盲紫外光探测器研究

Flexible transparent solar blind ultraviolet photodetector based on amorphous Ga₂O₃ grown on mica substrate

物理学报. 2021, 70(23): 238502 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20211039>