(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国 际 局

(43) 国际公布日
2019 年 2 月 28 日 (28.02.2019)

WIPO | PCT

(10) 国际公布号
WO 2019/037206 A1

(51) 国际专利分类号:
H01L 31/109 (2006.01) *H01L 31/0336* (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2017/105401

(22) 国际申请日: 2017 年 10 月 9 日 (09.10.2017)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201710725620.5 2017年8月22日 (22.08.2017) CN

(71) 申请人: 中山大学 (SUN YAT-SEN UNIVERSITY) [CN/CN]; 中国广东省广州市海珠区新港西路135号, Guangdong 510275 (CN)。

(72) 发明人: 郑伟 (ZHENG, Wei); 中国广东省广州市海珠区新港西路135号, Guangdong 510275 (CN)。 黄丰 (HUANG, Feng); 中国广东省广州市海珠区新港西路135号, Guangdong 510275 (CN)。 林日成 (LIN, Richeng); 中国广东省广州市海珠区新港西路135号, Guangdong 510275 (CN)。 张召君 (ZHANG, Zhaojun); 中国广东省广州市海珠区新港西路135号, Guangdong 510275 (CN)。

(74) 代理人: 广州粤高专利商标代理有限公司 (YOGO PATENT & TRADE MARK AGENCY LIMITED COMPANY); 中国广东省广州市体育西路191号中石化大厦B塔4416室, Guangdong 510620 (CN)。

(81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:
— 包括国际检索报告 (条约第21条(3))。

(54) **Title:** VACUUM ULTRAVIOLET PHOTOVOLTAIC DETECTOR HAVING ZERO POWER CONSUMPTION

(54) 发明名称: 一种零功率消耗的真空紫外光伏探测器

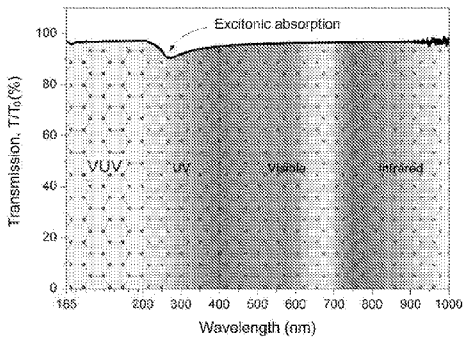


图 1

(57) **Abstract:** A use of graphene in a vacuum ultraviolet photovoltaic detector and a vacuum ultraviolet photovoltaic detector having zero power consumption. Graphene has a vacuum ultraviolet light transmittance greater than 90%. In a vacuum ultraviolet photovoltaic detector, a p-type doped graphene is assembled on a high-crystalline-quality AlN material to be used as a transparent electrode collection hole; and AlN, as a light absorption layer, generates photon-generated carriers to construct a heterojunction photovoltaic device having PN characteristics. The preparation for the vacuum ultraviolet photovoltaic detector having zero power consumption is achieved by means of the vacuum ultraviolet photovoltaic detector; the vacuum ultraviolet photovoltaic detector also shows an excellent vacuum ultraviolet response characteristic, has a photoelectric conversion external quantum efficiency that is 13.7 times higher than that of conventional devices and a ultra-fast response time of 80ns that is 104-106 times higher than that of the existing photoelectric conductive type vacuum ultraviolet devices, and has a quite good application prospect.

WO 2019/037206 A1

[见续页]

(57) 摘要：一种石墨烯(Graphene)在真空紫外光伏探测器中的应用以及一种零功率消耗的真空紫外光伏探测器。石墨烯对真空紫外光的透过率大于90%，该真空紫外光伏探测器在高结晶质量的AlN材料上组装上p-type掺杂的石墨烯(Graphene)作为透明电极收集空穴，AlN作为吸光层产生光生载流子，构建了一个具有PN特性的异质结光伏器件。该器件实现了零功率消耗真空紫外光伏探测器的制备，该器件还表现出优秀的真空紫外响应特性，光电转换外量子效率比传统器件高13.7倍，具有80ns的超快响应时间，比现有光电导型真空紫外器件快104～106倍，具有很好的应用前景。

一种零功率消耗的真空紫外光伏探测器

技术领域

[0001] 本发明属于真空紫外光（VUV）探测技术领域。更具体地，涉及石墨烯在真空紫外光伏探测器中的应用以及一种零功率消耗的真空紫外光伏探测器。

背景技术

[0002] VUV (10-200 nm)探测技术主要应用于宇宙化学和太空科学领域，例如用于研究星云的元素组成和扩张，监测太阳风暴的形成和演变等[D. N. Baker 等. *Science* 2002., D. N. Baker 等. *Nature* 2004., M. A. Guerrero 等. *Astronomy & Astrophysics* 2013.]。目前，卫星或宇宙探测器主要使用紫罗兰色谱仪和微通道板的组合系统来进行 VUV 的探测[O. Venot 等. Astronomy & Astrophysics 2013., H. W. Moos 等. *The Astrophysical Journal* 2000.]。然而这些传统探测系统具有体积笨重、功耗高（数千伏的驱动电压）等缺点，这些缺点给卫星的运行带来的过高的供电负担，同时也提高了卫星的反射成本。材料和器件科学家们一直在努力为宇宙学家们寻找新的方案，尝试发展基于宽禁带半导体材料（例如主流的 AlN）的低功耗、轻便、小型的 VUV 探测器[W. Zheng 等. Adv. Mater. 2015., J. Li 等. Appl. Phys. Lett. 2006.]。

[0003] 目前报道的半导体基 VUV 探测器，都是光电导型探测器，在灵敏度和响应速度上都离真实应用有较大差距。事实上，面对真实的应用需求，相比于光电导型 VUV 探测器，研究者更期望实现光伏型 VUV 探测器，因为它能实现零功率消耗且自己产生正比于光照强度的电荷信号。然而，当前的技术条件下，制备 AlN 基光伏探测器面临一个关键的技术瓶颈，无法获得对 VUV 具有透过特性的透明电极。

[0004] 在过去二十年中，宇宙学家和材料科学家一直在研究开发具有低功耗和小尺寸的新一代基于半导体的 VUV 探测器，替代传统沉重且具有高能耗的微通道探测系统，以降低卫星的电力负荷和发射卫星的成本。然而，能实现零功率消耗的光伏型 VUV 半导体基探测器，作为一个最被希望实现的目标，始终没有得到实现。

发明内容

[0005] 本发明要解决的技术问题是克服上述现有光伏型 VUV 半导体基探测器的缺陷和不足，以及为了满足当前宇宙探索对零功率消耗的光伏型 VUV 探测器的迫切需求，本发明首次公开了在真空紫外光伏探测器中的应用。本发明的研究结果出乎意料的发现，石墨烯（Graphene，Gr）对 VUV 的透过率大于 90%，本发明将 p-type 的 Graphene 作为透明电极收集空穴，AlN 作为吸光层产生光生载流子，构建了一个具有 PN 特性的异质结器件。该器件

实现了人们期望已久的零功率消耗 VUV 光伏探测器的制备，该器件还表现出优秀的 VUV 响应特性，具有很好的应用前景。

[0006] 本发明的目的是提供石墨烯在真空紫外光伏探测器中的应用。

[0007] 本发明另一目的是提供一种 p-Gr/AlN/p-GaN 的背靠背光伏探测器件。

[0008] 本发明上述目的通过以下技术方案实现：

本发明首次公开了石墨烯在制备真空紫外光伏探测器中的应用。

[0009] 具体地，所述真空紫外光伏探测器为零功率消耗的真空紫外光伏探测器。

[0010] 优选地，上述应用是指石墨烯作为真空紫外光伏探测器的 VUV 窗口的应用。

[0011] 本发明还首次提供了一种 p-Gr/AlN/p-GaN 的背靠背光伏探测器件，即一种 p-Gr/AlN/p-GaN 的背靠背异质结器件，该器件使用石墨烯（graphene）作为 VUV 窗口。

[0012] 进一步地，所述 p-Gr/AlN/p-GaN 的背靠背光伏探测器件以 AlN 为吸光层。

[0013] 优选地，所述 p-Gr/AlN/p-GaN 的背靠背光伏探测器件由如下方法构建得到：

S1.外延 AlN 薄膜层的生长：首先在 c 面蓝宝石平面衬底上生长 GaN 缓冲层，然后生长非掺杂的 GaN，再生长 p-GaN；然后退火处理后，二次外延 AlN，得到外延 AlN 薄膜层；

S2.器件的制备：首先在外延 AlN 薄膜层表面构建石墨烯作为透明导电窗口，然后在石墨烯的一端依次沉积 Ti 和 Au；最后使用液态 Ga 液滴将金线与金电极进行连接，在 p-GaN 一端直接使用热熔化的 In 作为电极构建欧姆接触。

[0014] 其中，步骤 S13 的载流子浓度为 $3\times10^{17}/cm^3$，迁移率为 10 $cm^3/V\bullet s$。

[0015] 另外，优选地，所述 p-Gr/AlN/p-GaN 的背靠背光伏探测器件的构建方法中，步骤 S1 的具体方法如下：

S11.在 500～550℃条件下，在 c 面蓝宝石平面衬底上生长 20～30nm GaN 缓冲层；

S12.然后在 180～220 torr 压力、1000～1100℃下生长 2～3μm 的非掺杂的 GaN；

S13.然后再在 900～1000℃下生长 180～220nm p-GaN；

S14.然后在氮气气氛中 700～750℃退火 8～15min；最后 40～60 torr 压力、1000～1100℃下二次外延 80～120nm AlN，得到外延 AlN 薄膜层。

[0016] 更优选地，步骤 S11 是在 530℃条件下，在 c 面蓝宝石平面衬底上生长 25nm GaN 缓冲层。

[0017] 更优选地，步骤 S12 是在 200 torr 压力、1050℃下生长 2.5μm 的非掺杂的 GaN。

[0018] 更优选地，步骤 S13 是在 950℃下生长 200nm p-GaN。

[0019] 更优选地，步骤 S14 是在氮气气氛中 725℃退火 10 min；最后 50 torr 压力、1050℃

下二次外延 100nm AlN，得到外延 AlN 薄膜层。

[0020] 优选地，所述 p-Gr/AlN/p-GaN 的背靠背光伏探测器件的构建方法中，步骤 S2 的具体方法如下：

S21.利用湿法转移的方法，在外延 AlN 薄膜层表面构建石墨烯作为透明导电窗口；

S22.利用热蒸镀的方法在石墨烯的一端沉积 15～25nm Ti，然后再沉积 40～60nm Au；

S23.使用液态 Ga 液滴将 20～30μm 直径的金线与金电极进行连接，在 p-GaN 一端直接使用热熔化的 In 作为电极构建欧姆接触。

[0021] 更优选地，步骤 S21 中构建的石墨烯透明导电窗口的尺寸为 3×5 mm。

[0022] 更优选地，步骤 S22 中 Ti 的沉积厚度为 20 nm，Au 的沉积厚度为 50 nm。

[0023] 更优选地，步骤 S23 中所述金线的直径为 25μm。

[0024] 综上所述，最优选地，本发明所述 p-Gr/AlN/p-GaN 的背靠背光伏探测器件的构建方法如下：

S1.外延 AlN 薄膜层的生长

S11.在 530℃条件下，在 c 面蓝宝石平面衬底上生长 25nm GaN 缓冲层；

S12.然后在 200 torr 压力、1050℃下生长 2.5μm 的非掺杂的 GaN；

S13.然后再在 950℃下生长 200nm p-GaN（载流子浓度为 $3\times10^{17}/cm^3$，迁移率为 10 $cm^3/V\bullet s$）；

S14.然后在氮气气氛中 725℃退火 10 min；最后 50 torr 压力、1050℃下二次外延 100nm AlN，得到外延 AlN 薄膜层；

S2.器件的制备

S21.利用湿法转移的方法，在外延 AlN 薄膜层表面构建 3×5 mm 的石墨烯作为透明导电窗口；

S22.利用热蒸镀的方法在石墨烯的一端沉积 20 nm Ti，然后再沉积 50 nm Au；

S23.使用液态 Ga 液滴将 25μm 直径的金线与金电极进行连接，在 p-GaN 一端直接使用热熔化的 In 作为电极构建欧姆接触。

[0025] 本发明首次在实验上揭示了 Graphene 在 VUV 波段高(96%)透光特性，可突破 VUV 光伏器件的首要关键瓶颈。进一步，本发明在高结晶质量的 AlN 材料上组装上了 p-type 掺杂的 Graphene (并不影响 VUV 透过特性)，构建一个具有 PN 特性的异质结光伏器件。该器件展现出超高性能的 VUV 光谱选择响应特性。在 VUV 光辐照下，该器件形成一个 1.8V 的开路电压。在 0V 偏压下，器件产生光电流的外量子效率高达 42.6%，是薄膜光电导型

器件的 13.7 倍。在纳秒 VUV 光脉冲辐照下，其响应时间为 80 ns。这一结果比当前报道的光电导型 VUV 探测器的响应速度快 10,000 到 1,000,000 倍。

[0026] 因此，本发明所构建的 p-Gr/AlN/p-GaN 的背靠背光伏探测器件在制备零功耗 VUV 光伏探测器方面的应用，以及由此构建的零功耗 VUV 光伏探测器，也都应在本发明的保护范围之内。所述 VUV 光伏探测器为高性能、零功耗、可集成的 VUV 光伏探测器。

[0027] 发明具有以下有益效果：

本发明首次发现石墨烯对 VUV 的透过率大于 90%，并首次公开了在真空紫外光伏探测器中的应用，即本发明将 p-type 的 Graphene 作为透明电极收集空穴，AlN 作为吸光层产生光生载流子，构建了一个具有 PN 特性的异质结器件，为高性能、零功耗、可集成的 VUV 光伏探测器的首次开发提供了基础。

[0028] 本发明的 VUV 光伏探测器件首次实现了宇宙学家和器件专家们期待已久的零功率消耗的半导体基 VUV 光伏探测器。该器件还表现出优秀的 VUV 光谱选择性响应特性，例如：比传统器件高 13.7 倍的光电转换外量子效率，此外，得益于 Gr 的室温高迁移率和高的空穴收集效率，该器件实现了 80 ns 的超快时间（比当前报道的光电导型 VUV 器件快 10^4～10^6 倍）响应特性和高的 EQE。

附图说明

[0029] 图 1 为石墨烯对 VUV 到 near-infrared 波段电磁波的透过率；其中 270 nm 附近的吸收是来自于鞍点激子吸。

[0030] 图 2 为器件的结构和电学特性；a. p-Gr/AlN/p-GaN 异质结器件结构的截面图，b. 器件的光学照片，c. Gr 电极进行 p-doping 过程的示意图，d. 器件在暗态下的 I-V 输出特性，其中插图给出了器件在不同偏压下的等效电路；这里为了表达简洁，等效电路中忽略了器件的内阻和结电容。

[0031] 图 3 为器件的电压噪声密度。

[0032] 图 4 为器件截面结构的 SEM 照片，其中 AlN 约为 100 nm, p-GaN 为 300 nm, 非掺杂 GaN 为 500 nm。

[0033] 图 5 为器件的 XRD 图谱，AlN 和 GaN 的(002)峰清晰可见，分别为 300 和 200 弧秒。

[0034] 图 6 为器件的 Raman 散射图谱，器件组成部分的 AlN，GaN 和 Gr 的特征信号都观测到。

[0035] 图 7 为 AlN 薄膜的光致发光光谱，其发光中心位置在 214 nm。

[0036] 图 8 为 p-Gr 与 Ti/Au 电极之间的欧姆接触。

[0037] 图 9 为 p-GaN 与 In 电极之间的欧姆接触。

[0038] 图 10 为 VUV 光伏测试和机制；A. 器件在 185 nm 单色光的辐照下的光伏响应测示意图，B. 器件在不同光照状态下的电压输出特性，C. 器件在 VUV 光照下产生光伏效应的机制。

[0039] 图 11 为时间依赖的光伏响应测试；a. 在 VUV 纳秒脉冲下器件的光响应测试示意图，其中器件与电阻（0.1 MΩ）和示波器之间相互并联；b. 器件在 9 个连续等间隔脉冲下产生的电压输出信号；c 和 d 分别是 b 中局部的放大图和再放大图。

[0040] 图 12 为 VUV 光谱响应测试；a. 器件进行光谱响应测试的示意图，b. 器件对不同光波长的光学响应度；其中插图描述了器件在不同光照下的器件等效电路。

具体实施方式

[0041] 以下结合说明书附图和具体实施例来进一步说明本发明，但实施例并不对本发明做任何形式的限定。除非特别说明，本发明采用的试剂、方法和设备为本技术领域常规试剂、方法和设备。

[0042] 除非特别说明，以下实施例所用试剂和材料均为市购。

[0043] 实施例 1 石墨烯对 VUV 光透明的研究

众所周知，通常光伏探测器必须具有类“三明治”型的垂直结构，使其光敏层处于上下导电层中间，其中上导电层还必须对探测光透明。因此，本发明对于要探索的垂直结构的 VUV 光伏探测器，也必须要具有 VUV 透明导电材料作为外层的窗口层覆盖光敏层来收集光生载流子。

[0044] 我们经过大量的探索研究发现，石墨烯对 VUV 具有高的透过率，VUV 光谱透射实验结果见图 1（图 1 中测试的 VUV 到 near-infrared 透射光谱是借助 deep-UV spectrophotometer of Shimadzu UV-2600，实现的）。

[0045] 典型的，在 185-200 nm VUV 波段内，石墨烯的透过率依然高达 96%，几乎和可见光的透过率一样高。这一结果，为实现 VUV 光伏器件提供了理论可行的依据。

[0046] 实施例 2 VUV 光伏器件的制备

1、薄膜（Thin films）外延生长：

外延生长 GaN 和 AlN 使用的是 48 片生产型 MOCVD, HICRO-I，MTM Semiconductor Equipment Co.,Ltd。

[0047] 首先，在 530℃条件下，在 c 面蓝宝石平面衬底上生长 25nm GaN 缓冲层；然后在

200 torr 压力、1050℃下生长 2.5μm 的非掺杂的 GaN；然后再在 950℃下生长 200nm p-GaN (载流子浓度为 $3\times10^{17}/cm^3$, 迁移率为 10 $cm^3/V•s$)；然后在氮气气氛中 725℃下退火 10 min；最后 50 torr 压力、1050℃下二次外延 100nm AlN，得到外延 AlN 薄膜层。

[0048] 2、器件制备：

在生长了外延 AlN 薄膜层后，我们使用湿法转移的方法，在 AlN 表面构建了 3×5 mm 的石墨烯作为透明导电窗口。随后使用热蒸镀的方法在石墨烯的一端先沉积了 20 nm Ti，然后再沉积了 50 nm Au。然后，使用液态 Ga 液滴将 25 μm 直径的金线与金电极进行连接。另一方面，在 p-GaN 一端直接使用热熔化的 In 作为电极构建欧姆接触。

[0049] 实施例 3 VUV 光伏器件的表征

如实施例 2，借助 Gr 对 VUV 光的高透光特性，我们构建了一个如图 2 中 a 图和 b 图所示的 p-Gr/AlN/p-GaN 的背靠背异质结器件。图 2 为器件的结构和电学特性；其中，a 图为 p-Gr/AlN/p-GaN 异质结器件结构的截面图，b 图为器件的光学照片，c 图为 Gr 电极进行 p-doping 过程的示意图，d 图为器件在暗态下的 I-V 输出特性，其中插图给出了器件在不同偏压下的等效电路；这里为了表达简洁，等效电路中忽略了器件的内阻和结电容。

[0050] 值得特别说明的是，为了能实现背靠背的光伏器件，这里我们有意借助硝酸蒸汽对 Gr 电极进行了 p-doping（如图 2 中 c 图，H. Yan 等人 Nature Nanotech. 2012）。这种背靠背的结构具有的明显优势是：在零偏压下，器件的中正、负载流子的热扩散都能得到抑制，因此能实现更低的电压噪声密度（见图 3），这有利于监测极其微弱的 VUV 光信号。

[0051] 图 4 给出了器件截面结构的 SEM 照片（SEM 测试使过的是 field emission scanning electron microscope of ZEISS AURIGA），图 5 给出了器件的 XRD 图谱（XRD 测试使用的是 Bruker D8 Advance X-ray diffractometer），图 6 给出了器件的 Raman 数据（Rmana 光谱使用的是 Renishaw inVia reflex microRaman spectroscopy, with 514 nm pump laser），都表明构建器件的材料具有高的结晶质量。另外，作为器件核心部分吸光层 AlN，在 215 nm 处有很清晰对称的带边发射（见图 7），也暗示了该器件具有对 VUV 光具有选择吸收的特性。图 7 为 AlN 薄膜的光致发光光谱，其发光中心位置在 214 nm，其中，VUV Photoluminescence 的测量使用的是 ArF 准分子激光器，EX5/250 Mini Excimer Laser (GAM LASER), 光谱采集使用的是 QE65PRO Scientific-Grade Spectrometer with H70 grating (200-289 nm)。

[0052] 器件在暗态下的 I-V 输出特性（图 2 中 d 图），与我们设计的背靠背器件结构吻合，存在两个明显的结区，即一个反向击穿电压低的 p-Gr/AlN 结和一个反向击穿电压较高

的 AlN/p-GaN 结。I-V 曲线依据不同的线性关系可以被划分为三个特征部分：I, p-Gr/AlN 正向偏置，而 AlN/p-GaN 反向偏置，器件表现为电流截止；II, AlN/p-GaN 正向偏置，而 p-Gr/AlN 反向偏置，器件也表现为电流截止；III, AlN/p-GaN 正向偏置，p-Gr/AlN 击穿，器件表现为电流导通。这里需要强调的是电极接触（Au/Ti/p-Gr, In/p-GaN）都为欧姆接触（见图 8 和图 9）不会改变器件的输出特性（电压噪声密度测试是使用 dynamic signal analyzer of Stanford SR785）。

[0053] 实施例 4 VUV 光伏器件的光电测试（光伏响应和机制）

进一步，我们对该器件进行了一系列的 VUV 光探测的测试。如图 10 的光伏效应测试，185nm 单色光源是来自于石英玻璃封装的低压汞灯通过棱镜分光后的特征谱线；250 nm 单色光源来自 deep-UV LED。

[0054] 如图 10 中 A 图所示，器件在 185nm 单色光照射下(来自于低压汞灯的特征谱线)，在器件的两端之间产生了 1.8 V 的电动势差（开路电压，见图 10 中 B 图），其中 p-Gr 端的电动势要高于 p-GaN 端的电动势。而在 250 nm 光照下，器件没有任何开路电压的输出同暗态下的情况一样。这一结果，一方面表明器件存在明显的 VUV 光谱选择响应特性，另一方面也间接证实了器件中 AlN 吸收层具有高结晶质量且呈现高阻状态。这层 AlN 既不会吸收能量低于带隙的光子产生光生载流子, 也不允许载流子向外扩散，即使在 aN 中形成的额外光生载流子。

[0055] 器件在 VUV 光照下，产生光伏效应的机制如图 10 中 C 图所示。当 VUV 光穿透 Gr 进入 AlN 后，大部分会在 p-Gr/AlN 间形成的空间电荷区内被吸收，产生光生电子-空穴对。他们会被空间电荷区的内建电场(E)立即分离：空穴向 p-Gr 漂移，而电子则向反方向漂移。最终在克服器件的内阻后在器件两端形成了一个 1.8 V 的开路电压，成为一个具有光伏响应特性的 VUV 探测器.

这里值得说明的是，AlN/p-GaN 之间也存在一个空间电荷区，区内也包涵一个内建电场(E1)，它对光生载流子分离的作用与 E in p-Gr/AlN 相反。对于我们当前的情况，我们认为 VUV 主要在 p-Gr/AlN 结区内被吸收，被埋藏更深的 AlN/p-GaN 结进行吸收的几率很微小，因为微弱的 VUV 光很难穿透 100 nm 的 AlN。所以，在当前以石墨烯为 VUV 窗口的探测模式下，器件产生的光生电动势的主要贡献来自于 p-Gr/AlN 异质结。

[0056] 实施例 5 VUV 光伏器件的的光电测试（超快时间响应）

相比与常规的光电导型探测器，光伏探测型探测器件除了零功耗的优势外，还有一个重要优势是可以实现更高的响应速度。本发明借助 193 nm 的 ns 脉冲激光，对器件进行了时间响应

测试，如图 11 中 a 图所示。时间响应测试使用的 193 nm 脉冲光源是 ArF 准分子激光器，INC EX5/250 Mini Excimer Laser (GAM LASER)；使用的高速电压信号采集装置是 6G 示波器 Oscilloscope KEYSIGHT DSOS604A。

[0057] 图 11 中 b 图显示了器件在 9 个 VUV plus 的光照下时间依赖的光伏响应的结果，完好地再现光脉冲信号。

[0058] 为了更清晰的分析器件的速度 of 时间响应，我们对图 11 中 b 图中的一个典型脉冲进行了放大（图 11 中 c 图）和再放大（图 11 中 d 图）。让我们意想不到的是，器件的上升响应时间只有短短的 80ns，这一结果比当前报道过的 VUV 探测器件快了 10^4～10^6 倍(见表 1)，并且经过了大量实验验证。

[0059] 表 1 与现有报道的半导体基 VUV 探测器的指标参数的对比

组别	材料	VUV 光	偏压	光响应度	外量子效率	VUV/UV-C 抑制比	上升时间	衰减时间
对照 1	AlN	180 nm	35 V	0.0045 A/W	3.1 %	~ 104	~ 8 s	~ 3 s
对照 2	Diamond	58.4 nm	-	-	-	~ 104	~ 4 s	-
本发明	p-Gr/AlN	195 nm	0 V	0.067 A/W	42. 6%	~ 104	0.00000008 s	0.0004 s

注：对照 1 引用 BenMoussa, A. *et al.* Characterization of AlN metal-semiconductor-metal diodes in the spectral range of 44-360 nm: Photoemission assessments. *Appl. Phys. Lett.* **92**, 022108 (2008). 对照 2 引用 Balducci, A. et al. Extreme ultraviolet single-crystal diamond detectors by chemical vapor deposition. Appl. Phys. Lett. 86, 193509 (2005)。

[0060] 我们分析，这个超快的上升光响应速度归因于 Gr 高迁移率和 AlN 的高结晶质量。前者决定了光生载流子（空穴）快速的收集和传输，后者减少了缺陷对载流子（主要是空穴）束缚的概率。另一方面，器件在关段时的衰减时间存在相对较长的拖尾，这一现象在脉冲响应测试内是常见的，它不仅决定于器件本身对载流子分离和收集的速度，还取决于测试电路，仪表探头内在的阻抗和电容效应。

[0061] 实施例 6 VUV 光伏器件的光电测试（器件中的 VUV 光谱选择响应）

器件是否为合格 VUV 探测器，还有一个重要的器件参量需要进行评价，即器件是否具有 VUV 光谱选择响应特性。这里，我们借助于氘灯光源和单色仪组合实现的连续可调的单色光，从 VUV 到 deep-UV 光，对器件额光响应度进行了逐个波长的测试。其中光响应度是光电探测器对单色光探测能力的指标，定义为：$R=\triangle I/PS$，其中 $\triangle I$ 是光电流 Ip 减去暗电流 Id，P 为入射光功率密度，S 为器件的吸光面积。

[0062] 结果如图 12 所示。图 12 中进行 VUV 光谱响应的测试系统是使用的 Shimadzu UV-

2600 的连续可调光源，其中光源的功率校准使用的是 VXUV20A photodetector (PTO DIODE CORP)，电流测试使用的源表 SourceMeter 是 KEITHLEY 2636b。

[0063] 光谱依赖的光响应度如图 12 中 b 图所示，器件的响应截止波长位于 205 nm 附近。这一值与 AlN 的光谱吸收特性吻合，得益于器件中外延生长的 AlN 吸收层具有高的结晶质量。器件在 195 nm 的外部量子效率（$EQE=hcR/e\lambda$，其中 h 为普朗克常数，c 为光速，e 为电子电荷，λ 为入射光波长）是 42.6%，见表 1，是传统 AlN 基光电导探测器外量子效率的 13.7 倍。

[0064] 图 12 中 b 图中插图对 VUV 光谱选择响应做出了解释。当入射光波长 $\lambda<200$ nm 时，如同图 10 中 c 给出的光伏机制，p-Gr/AlN 可以等效为一个光电池（AlN 吸收 VUV 光子，产生正、负光生载流子，相互沿着相反的方向漂移，形成光电流）。当入射光波长 $\lambda>200$ nm 时，AlN 的高阻状态不变，p-GaN 吸收 deep-VU 光子产生的光生载流子无法穿越过高阻的 AlN，只能在 GaN 内部复合，因此器件不产生光电流。

[0065] 实施例 7 VUV 光伏器件的稳定性

光电探测器的稳定性是最终能否实际应用的一个重要参数，为了验证本发明所得器件的稳定性，我们对器件做了其光响应长时间稳定性的测试。器件在空气中存放一个月后，其光电流没有明显变化，表明器件具有高的环境稳定性。

[0066] 上述实施例为本发明较佳的实施方式，但本发明的实施方式并不受上述实施例的限制，其他的任何未背离本发明的精神实质与原理下所作的改变、修饰、替代、组合、简化，均应为等效的置换方式，都包含在本发明的保护范围之内。

1. 石墨烯在制备真空紫外光伏探测器中的应用。

2. 根据权利要求 1 所述的应用，其特征在于，所述真空紫外光伏探测器为零功率消耗的真空紫外光伏探测器。

3. 根据权利要求 1 所述的应用，其特征在于，石墨烯作为真空紫外光伏探测器的 VUV 透明导电窗口。

4. 一种 p-Gr/AlN/p-GaN 的背靠背光伏探测器件，其特征在于，使用石墨烯作为 VUV 透明导电窗口。

5. 根据权利要求 4 所述 p-Gr/AlN/p-GaN 的背靠背光伏探测器件，其特征在于，以 AlN 为吸光层。

6. 根据权利要求 4 所述 p-Gr/AlN/p-GaN 的背靠背光伏探测器件，其特征在于，由如下方法构建得到：

S1.外延 AlN 薄膜层的生长：首先在 c 面蓝宝石平面衬底上生长 GaN 缓冲层然后生长非掺杂的 GaN，再生长 p-GaN；然后退火处理后，二次外延 AlN，得到外延 AlN 薄膜层；

S2.器件的制备：首先在外延 AlN 薄膜层表面构建石墨烯作为透明导电窗口，然后在石墨烯的一端依次沉积 Ti 和 Au；最后使用液态 Ga 液滴将金线与金电极进行连接，在 p-GaN 一端直接使用热熔化的 In 作为电极构建欧姆接触。

7. 根据权利要求 6 所述 p-Gr/AlN/p-GaN 的背靠背光伏探测器件，其特征在于，步骤 S1 的具体方法如下：

S11.在 500～550℃条件下，在 c 面蓝宝石平面衬底上生长 20～30nm GaN 缓冲层；

S12.然后在 180～220 torr 压力、1000～1100℃下生长 2～3μm 的非掺杂的 GaN；

S13.然后再在 900～1000℃下生长 180～220nm p-GaN；

S14.然后在氮气气氛中 700～750℃退火 8～15min；最后 40～60 torr 压力、1000～1100℃下二次外延 80～120nm AlN，得到外延 AlN 薄膜层。

8. 根据权利要求 7 所述 p-Gr/AlN/p-GaN 的背靠背光伏探测器件，其特征在于，步骤 S13 的载流子浓度为 $3\times10^{17}/cm^3$，迁移率为 10 $cm^3/V\cdot s$。

9. 根据权利要求 6 所述 p-Gr/AlN/p-GaN 的背靠背光伏探测器件，其特征在于，步骤 S2 的具体方法如下：

S21.利用湿法转移的方法，在外延 AlN 薄膜层表面构建石墨烯作为透明导电窗口；

S22.利用热蒸镀的方法在石墨烯的一端沉积 15～25nm Ti，然后再沉积 40～60nm Au；

S23.使用液态 Ga 液滴将 20～30μm 直径的金线与金电极进行连接，在 p-GaN 一端直接使用热熔化的 In 作为电极构建欧姆接触。

10. 权利要求 4～9 任一所述 p-Gr/AlN/p-GaN 的背靠背光伏探测器件在制备零功耗 VUV 光伏探测器方面的应用。

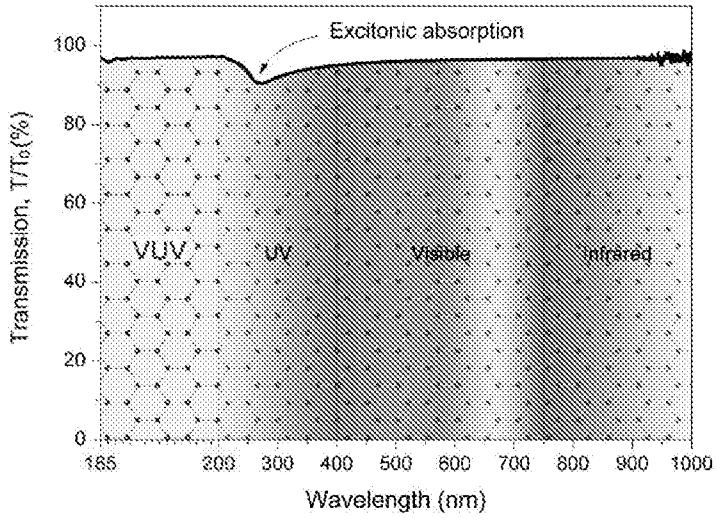

Excitonic absorption
Transmission, T/T0(%)
VUV
UV
Visible
Infrared
Wavelength (nm)

图 1

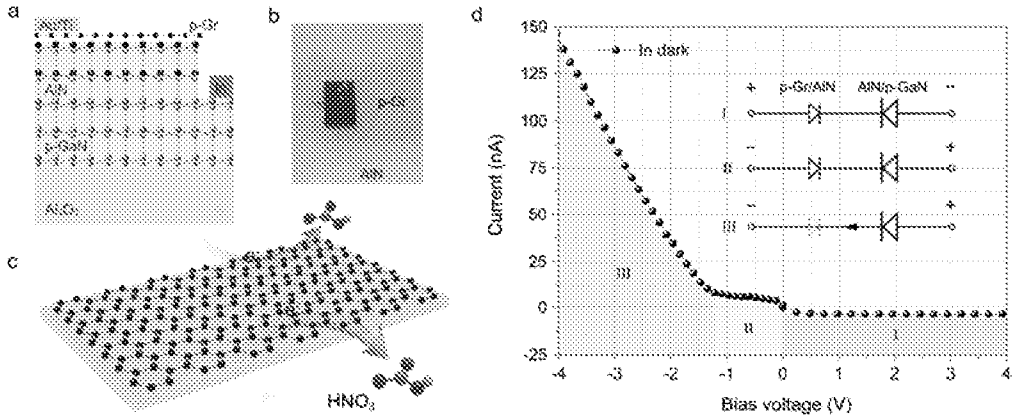

a
b
c
d
p-Gr
AlN
p-GaN
Al2O3
HNO3
In dark
p-Gr/AlN
AlN/p-GaN
Current (nA)
Bias voltage (V)

图 2

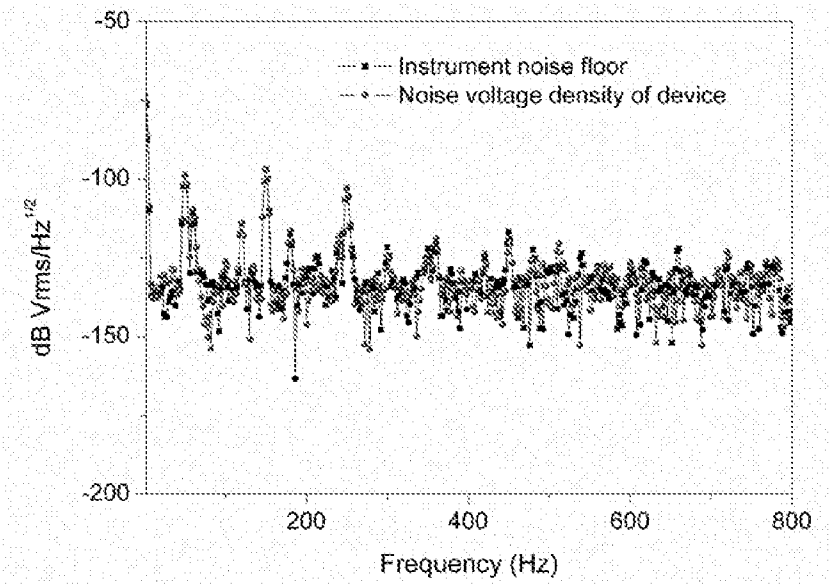

Instrument noise floor
Noise voltage density of device
dB Vrms/Hz^1/2
Frequency (Hz)

图 3

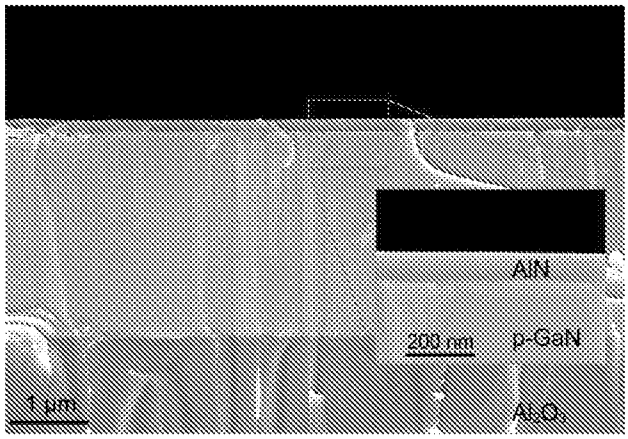

AlN
200 nm
p-GaN
1 μm
Al_2O_3

图 4

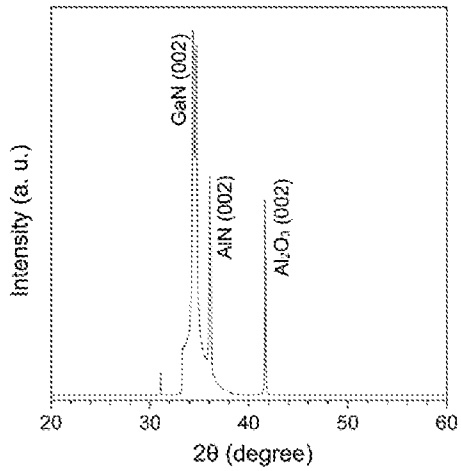

GaN (002)
AlN (002)
Al_2O_3 (002)
Intensity (a. u.)
20
30
40
50
60
2θ (degree)

图 5

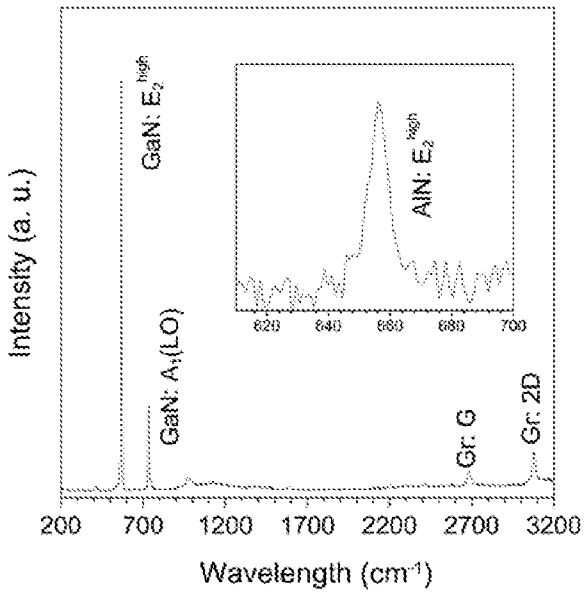

GaN: E_2^{high}
AlN: E_2^{high}
GaN: A_1(LO)
Gr: G
Gr: 2D
Intensity (a. u.)
200
700
1200
1700
2200
2700
3200
Wavelength (cm^{-1})

图 6

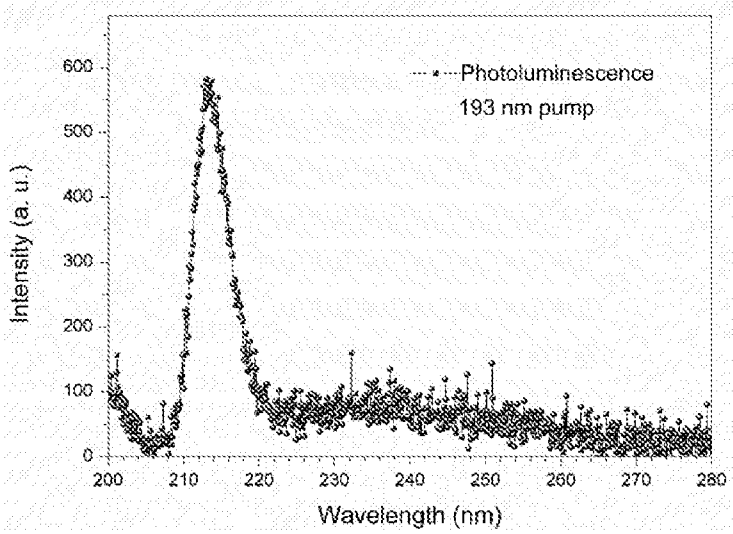

Photoluminescence
193 nm pump
Intensity (a. u.)
Wavelength (nm)
0
100
200
300
400
500
600
200
210
220
230
240
250
260
270
280

图 7

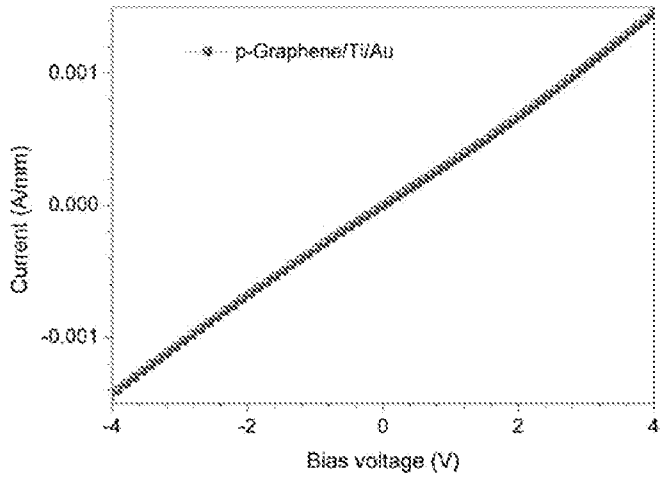

p-Graphene/Ti/Au
Current (A/mm)
Bias voltage (V)
0.001
0.000
-0.001
-4
-2
0
2
4

图 8

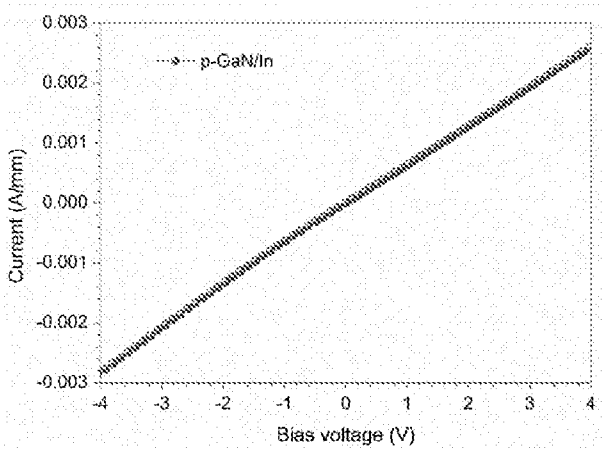

p-GaN/In
Current (A/mm)
Bias voltage (V)
0.003
0.002
0.001
0.000
-0.001
-0.002
-0.003
-4
-3
-2
-1
0
1
2
3
4

图 9

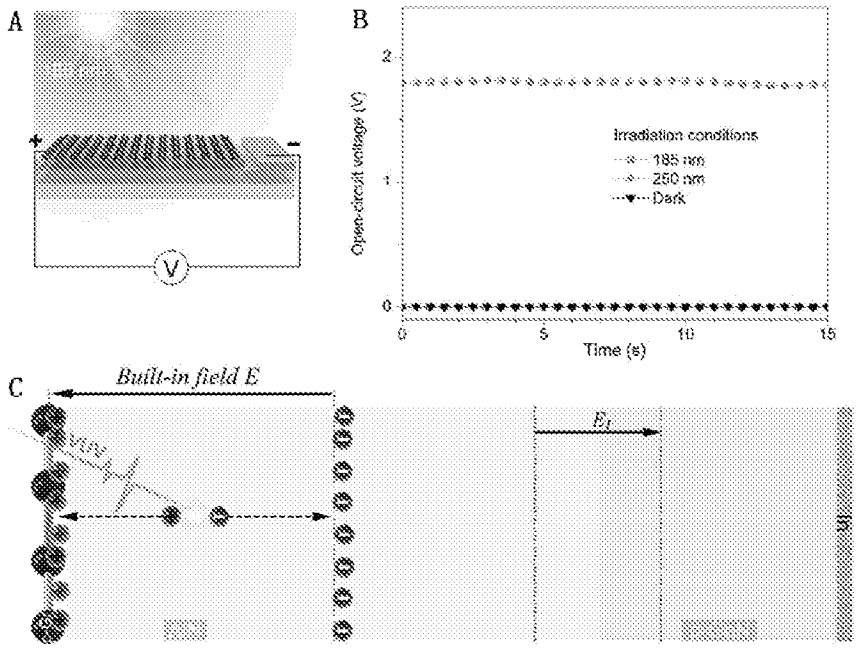

A
B
C
Irradiation conditions
185 nm
250 nm
Dark
Open-circuit voltage (V)
Time (s)
Built-in field E
Au
Pt

图 10

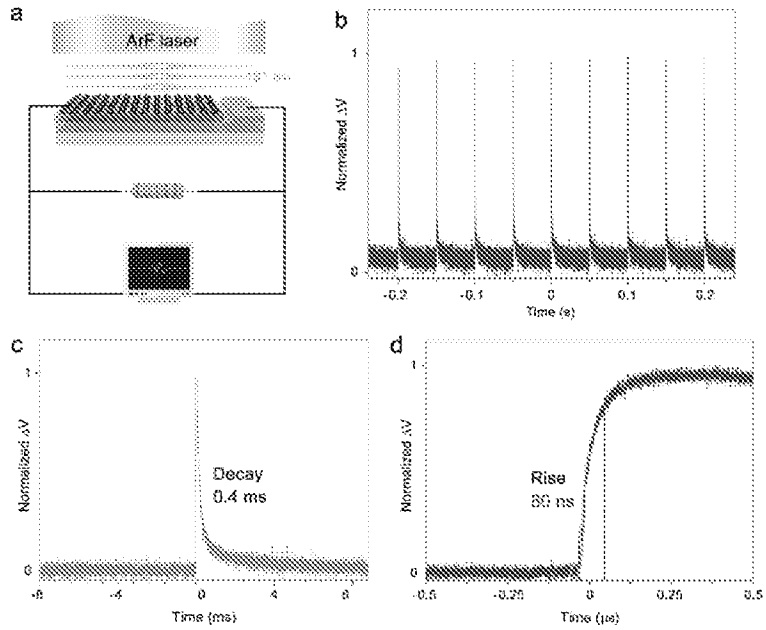

a
ArF laser
b
c
d
Normalized ΔV
Time (s)
Decay
0.4 ms
Rise
80 ns
Time (ms)
Time (μs)

图 11

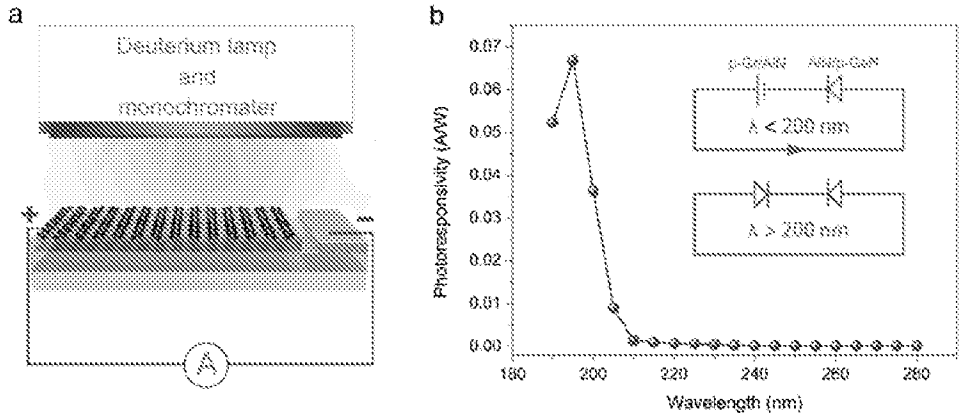

a
Deuterium lamp
and
monochromator
A
b
Photoresponsivity (A/W)
0.07
0.06
0.05
0.04
0.03
0.02
0.01
0.00
180
200
220
240
260
280
Wavelength (nm)
λ < 200 nm
λ > 200 nm

图 12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2017/105401

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L 31/109 (2006.01) i; H01L 31/0336 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNPAT, WPI, EPODOC, CNKI, IEEE: 石墨烯, 紫外光, 光伏, 探测器, graphene, GR, PV, UV, VUV, photovoltaic, detect+

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CN 106711241 A (XI'AN JIAOTONG UNIVERSITY) 24 May 2017 (24.05.2017), description, paragraphs [0028]-[0031] and [0054]-[0066], and figures 1-3	1-5, 10
Y	CN 203760500 U (CHINA ELECTRONICS TECHNOLOGY GROUP CORPORATION NO. 13 RESEARCH INSTITUTE) 06 August 2014 (06.08.2014), description, paragraphs [0017]-[0023], and figures 1 and 2	1-5, 10
A	CN 106169516 A (HANGZHOU ZIYUAN TECHNOLOGY CO., LTD.) 30 November 2016 (30.11.2016), entire document	1-10
A	CN 105355788 A (KUNMING INSTITUTE OF PHYSICS) 24 February 2016 (24.02.2016), entire document	1-10
A	US 2013026382 A1 (YAO KUI et al.) 31 January 2013 (31.01.2013), entire document	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&"document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
12 April 2018	27 April 2018
Name and mailing address of the ISA State Intellectual Property Office of the P. R. China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No. (86-10) 62019451	Authorized officer HAN, Xiao Telephone No. (86-10) 53961266

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2017/105401

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 106711241 A	24 May 2017	None	
CN 203760500 U	06 August 2014	None	
CN 106169516 A	30 November 2016	CN 106169516 B	30 January 2018
CN 105355788 A	24 February 2016	None	
US 2013026382 A1	31 January 2013	WO 2011129766 A1	20 October 2011
		SG 184535 A1	29 November 2012
		WO 2011129766 A9	01 December 2011
		SG 184535 B	27 September 2013

国际检索报告

国际申请号
PCT/CN2017/105401

A. 主题的分类

H01L 31/109(2006.01)i；H01L 31/0336(2006.01)i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

H01L

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称，和使用的检索词（如使用））

CNPAT,WPI,EPODOC,CNKI,IEEE:石墨烯，紫外光，光伏，探测器，graphene，GR，PV，UV，VUV，photovoltaic，detect+

C. 相关文件

类 型*	引用文件，必要时，指明相关段落	相关的权利要求
Y	CN 106711241 A (西安交通大学) 2017年 5月 24日 (2017-05-24) 说明书第[0028]-[0031]、[0054]-[0066]段，附图1-3	1-5、10
Y	CN 203760500 U (中国电子科技集团公司第十三研究所) 2014年 8月 6日 (2014-08-06) 说明书第[0017]-[0023]段，附图1-2	1-5、10
A	CN 106169516 A (杭州紫元科技有限公司) 2016年 11月 30日 (2016-11-30) 全文	1-10
A	CN 105355788 A (昆明物理研究所) 2016年 2月 24日 (2016-02-24) 全文	1-10
A	US 2013026382 A1 (YAO KUI 等) 2013年 1月 31日 (2013-01-31) 全文	1-10

☐ 其余文件在C栏的续页中列出。

☑ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型：

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件，或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件（如具体说明的）

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布，与申请不相抵触，但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件，单独考虑该文件，认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件，当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时，要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期	国际检索报告邮寄日期
2018年 4月 12日	2018年 4月 27日

ISA/CN的名称和邮寄地址	受权官员
中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088	韩笑
传真号 (86-10)62019451	电话号码 (86-10)53961266

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2017/105401

检索报告引用的专利文件			公布日（年/月/日）	同族专利			公布日（年/月/日）
CN	106711241	A	2017年 5月 24日	无			
CN	203760500	U	2014年 8月 6日	无			
CN	106169516	A	2016年 11月 30日	CN	106169516	B	2018年 1月 30日
CN	105355788	A	2016年 2月 24日	无			
US	2013026382	A1	2013年 1月 31日	WO	2011129766	A1	2011年 10月 20日
				SG	184535	A1	2012年 11月 29日
				WO	2011129766	A9	2011年 12月 1日
				SG	184535	B	2013年 9月 27日