

光电工程

Opto-Electronic Engineering

中文核心期刊 中国科技核心期刊
Scopus CSCD

非晶氧化镓基日盲紫外探测器的研究进展

肖演, 杨斯铄, 程凌云, 周游, 钱凌轩

引用本文:

肖演, 杨斯铄, 程凌云, 等. 非晶氧化镓基日盲紫外探测器的研究进展[J]. *光电工程*, 2023, **50**(6): 230005.

Xiao Y, Yang S S, Cheng L Y, et al. Research progress of solar-blind UV photodetectors based on amorphous gallium oxide[J]. *Opto-Electron Eng*, 2023, **50**(6): 230005.

<https://doi.org/10.12086/oe.2023.230005>

收稿日期: 2023-01-05; 修改日期: 2023-03-07; 录用日期: 2023-03-09

相关论文

Sn掺杂对Ga₂O₃基日盲紫外探测器性能的影响研究

侯爽, 刘庆, 邢志阳, 钱凌轩, 刘兴钊

光电工程 2019, **46**(10): 190011 doi: [10.12086/oe.2019.190011](https://doi.org/10.12086/oe.2019.190011)

表面等离子体在氧化镓基紫外探测器中的应用

石雄林, 刘宏宇, 侯爽, 钱凌轩, 刘兴钊

光电工程 2018, **45**(2): 170728 doi: [10.12086/oe.2018.170728](https://doi.org/10.12086/oe.2018.170728)

更多相关论文见光电期刊集群网站 



光电工程
Opto-Electronic Engineering

<http://cn.ojournal.org/oe>



 OE_Journal



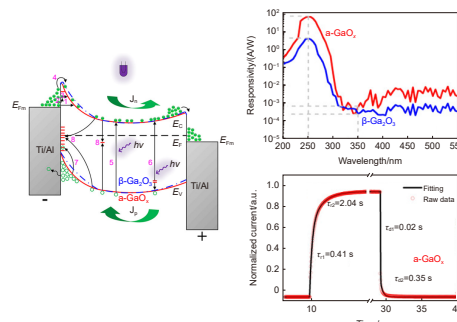
Website

DOI: 10.12086/oe.2023.230005

非晶氧化镓基日盲紫外探测器的研究进展

肖 演, 杨斯铄, 程凌云,
周 游, 钱凌轩*

电子科技大学集成电路科学与工程学院(示范性微电子学院)/
电子薄膜与集成器件全国重点实验室, 四川 成都 611731



摘要: 日盲紫外探测在空间安全通信、臭氧空洞监测、导弹来袭告警等民用与军事领域有着广泛的应用场景和特定的市场价值。氧化镓(Ga_2O_3)具有超宽的带隙(4.4~5.3 eV),几乎覆盖整个日盲波段,被认为是构筑日盲紫外探测器的理想材料之一。相较于单晶和外延氧化镓材料,非晶氧化镓(a- Ga_2O_3)的制备温度更低,工艺相对简单,且衬底的适用范围更广,因此近些年成为 Ga_2O_3 基日盲紫外探测领域新的研究热点。本文旨在对a- Ga_2O_3 基日盲紫外探测器的研究进展与现状进行介绍。首先介绍了a- Ga_2O_3 的基本特性以及几种常见的制备方法,进而介绍了各种适用的器件类型、结构及性能。目前,a- Ga_2O_3 基日盲紫外探测器主要分为MSM型、结型、TFT型和阵列型等几大类,通过器件结构优化,进一步提升探测性能。其中,MSM型器件结构简单,响应度高,应用最为广泛;结型器件通过构建肖特基结和异质结等,具有响应速度快、暗电流低和自供电的特点;TFT型器件能够在抑制暗电流的同时放大增益,且可以通过施加栅压脉冲来提升响应速度;阵列型器件主要用于大面积成像。最后,本文对a- Ga_2O_3 日盲紫外探测器未来的发展趋势进行了总结和展望。

关键词: 非晶氧化镓; 光电探测器; 光电晶体管; 薄膜晶体管探测; 日盲紫外探测; 超宽禁带半导体

中图分类号: TN23

文献标志码: A

肖演, 杨斯铄, 程凌云, 等. 非晶氧化镓基日盲紫外探测器的研究进展[J]. 光电工程, 2023, 50(6): 230005

Xiao Y, Yang S S, Cheng L Y, et al. Research progress of solar-blind UV photodetectors based on amorphous gallium oxide[J]. *Opto-Electron Eng*, 2023, 50(6): 230005

Research progress of solar-blind UV photodetectors based on amorphous gallium oxide

Xiao Yan, Yang Sishuo, Cheng Lingyun, Zhou You, Qian Lingxuan*

National Key Laboratory of Electronic Thin Films and Integrated Devices, School of Integrated Circuit Science and Engineering (Exemplary School of Microelectronics), University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu, Sichuan 611731, China

Abstract: The Solar-blind UV detection has wide application scenarios and unique market values in the civil and military fields, such as space security communication, ozone hole detection, missile attack warning and so on.

收稿日期: 2023-01-05; 修回日期: 2023-03-07; 录用日期: 2023-03-09

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(62174025)

*通信作者: 钱凌轩, lxqian@uestc.edu.cn。

版权所有©2023 中国科学院光电技术研究所

Gallium oxide (Ga_2O_3) has an extremely wide band gap (4.4-5.3 eV), almost covering the entire solar-blind UV region, and is considered as one of the most promising materials for the preparation of solar-blind UV photodetectors. Compared with single crystal or epitaxy materials, amorphous gallium oxide ($\text{a-Ga}_2\text{O}_3$) has a lower deposition temperature, a relatively simple preparation process, and a much wider range of applicable substrates. Therefore, it has become a new research hot spot in the field of the Ga_2O_3 solar-blind UV detection in most recent years. In this paper, the basic characteristics and most common preparation methods of $\text{a-Ga}_2\text{O}_3$ are introduced firstly, and then the research progress and present situations of the $\text{a-Ga}_2\text{O}_3$ -based solar-blind UV photodetector are introduced in details from the perspective of device structures. At present, $\text{a-Ga}_2\text{O}_3$ based solar-blind UV photodetectors are mainly divided into MSM, junction, TFT and array types. By the optimization of device structures, the photodetection performance has been significantly improved. MSM device is the most widely used because of its simple structure and high responsivity. By constructing Schottky junction or heterojunction, the junction-type devices own the characteristics of fast response speed, low dark current, and self-power supply. TFT devices can suppress the dark current, amplify the gain and improve the recovery speed by applying gate voltage. Array-type devices can be used for large-area imaging. Finally, the future development trends of the $\text{a-Ga}_2\text{O}_3$ solar-blind UV photodetector are summarized.

Keywords: amorphous gallium oxide; photodetector; phototransistor; thin film transistor; solar-blind ultraviolet photodetection; ultra wide band-gap semiconductor

1 引言

太阳是地球表面辐射的主要来源, 其辐射光谱包括位于 150~400 nm 波长范围的紫外辐射波段。但由于大气热层中的氧原子对 200 nm 以下波长的紫外光会产生强烈吸收, 因此这一谱区的紫外辐射理论上只能在大气层外探测到, 形成了“外层空间日盲区”。同时, 平流层中的臭氧可吸收 280 nm 以下的紫外辐射, 导致 200~280 nm 的紫外辐射也几乎不能到达地表, 形成“大气日盲区”, 此波段也常被直接称为“日盲区”^[1]。因此, 在日盲区工作的紫外探测器天然地具有低背景噪声、高抗干扰能力和可全天候工作的优点。并且, 由于大气对日盲区紫外光的吸收作用, 日盲波段的通信信号传播距离可控, 从而降低了被窃听的风险^[2]。基于上述优点, 日盲紫外探测器在臭氧空洞监测、导弹来袭预警以及空间安全通信等领域都具有十分重要的应用价值^[3-9]。

以氮化镓 (GaN)、碳化硅 (SiC) 为代表的第三代半导体具有带隙宽、热导率高、电子漂移速率较快、介电常数较小等特性, 在光电子、功率半导体、抗辐射器件等领域展现出巨大潜力^[10-13]。其中, 其带隙宽的特点使得第三代半导体成为制备日盲紫外探测器的优选材料。然而, GaN、SiC 等常见的第三代半导体材料受限于带隙, 其截止波长通常位于 300~400 nm。要想制作真正的日盲紫外探测器, 需要将目光转向拥

有更宽带隙的材料, 如氮化铝 (AlN)、铝镓氮 (AlGaIn)^[14]、金刚石^[15]、ZnMgO^[16] 和氧化镓 (Ga_2O_3)^[17-19] 等。其中, Ga_2O_3 的带隙为 4.4~5.3 eV, 与日盲波段匹配较好, 且与 AlGaIn、ZnMgO 等材料相比, 不需要复杂的合金化工艺, 因此成为了制备日盲紫外探测器新的热门材料之一。

Ga_2O_3 具有多种同分异构体, 其中 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 在常温常压下的物化性质最稳定, 而其他结构均为亚稳态。因此, 目前报道的大多数日盲紫外探测器都是基于 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 。早在 2006 年, Feng 等^[20] 就基于 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 纳米线制备了日盲紫外探测器, 器件具有 pA 级的暗电流和 nA 级的光电流。后续也有许多关于纳米结构的研究^[6,21], 但总体来讲纳米材料的尺寸和形貌结构难以精确控制, 且表面缺陷态较多, 与实际应用还有一定距离。2008 年, Oshima^[22] 等第一次基于 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 单晶制备了日盲紫外探测器, 器件的响应度能达到 8.7 A/W。后续研究通过退火等方法^[23-24] 使基于 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 单晶的器件性能得到了进一步提升。但从工艺和成本来看, 制备大面积且高质量的 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 单晶目前还面临一些挑战。与纳米结构和单晶相比, $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 薄膜的制备工艺更加成熟, 制备方法更加多样化^[25-26]。 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 薄膜的制备技术已经发展了很长时间, 且基于 Ga_2O_3 单晶块体的同质外延被认为是制备高质量 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 薄膜的最为有效的方法, 但相关工艺难度大, 成本高, 且高质量氧化镓单晶衬底的获取上尚存在诸

多不确定因素。所以, 目前的研究主要还是采用异质外延。然而, 异质外延不可避免地存在晶格不匹配的问题, 因此制备的 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 薄膜的质量一直距离理想单晶还是存在明显差距, 而大面积的均匀性也是一个难题, 基于 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 薄膜的相关研究遇到了瓶颈。除了 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, 包括 $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 、 $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 和 $\varepsilon\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 在内的其它相 Ga_2O_3 薄膜也被用作日盲紫外探测器的感光材料^[27-29], 但与 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 薄膜一样, 外延生长时都面临晶格失配的问题, 而且由于它们的热稳定性较差, 生长工艺要求更为苛刻。

相比而言, 非晶态的氧化镓 ($a\text{-Ga}_2\text{O}_3$) 薄膜拥有相对较低的制备温度, 且因为不需要考虑晶格失配的问题, 因此衬底选择范围更广, 大面积成膜的难度更低, 通常表现出更为出色的均匀性。这些特点使得 $a\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 在柔性器件和大规模图像传感器等领域具有极大的发展潜力。

2017年, Qian^[30]、Lee^[31]、Cui^[32]三个不同的科研团队几乎同时首度报道了基于 $a\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 薄膜的日盲紫外探测器, 表现出极具竞争力的器件性能。受此启发, 相关研究开始逐渐增多, 关于薄膜制备工艺优化的工作迅速展开。研究团队通过调节 $a\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 薄膜生长过程中的气体流量、工作压力和生长温度等参数, 不断完善薄膜制备方法, 提高薄膜质量。

受限于 $a\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 薄膜本身导电性差、载流子迁移率低等固有缺点, 薄膜质量优化对器件性能的提升效果也遇到了瓶颈。

掺杂和合金化成为了打破瓶颈的有效手段之一。2018年, Chen等^[33]制备了性能优良的非晶铟-镓氧化物 (IGO) 日盲紫外探测器, 此后, 相关研究陆续展开。优化器件的结构是提升器件性能的另一维度, 有关结型器件和 TFT 型器件的研究也逐渐增多。

近两年, 鉴于 $a\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 日盲紫外探测器在智能穿戴设备和图像传感器等领域的应用前景, 柔性器件和阵列型器件的研究也迅速发展起来。

本文首先介绍了日盲紫外探测器的关键性能参数, 然后介绍了 $a\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 材料的基本特性以及 $a\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 薄膜的制备方法, 最后讨论了基于 $a\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 的日盲紫外探测器的研究进展, 并对未来的发展趋势进行了展望。

2 日盲紫外探测器的关键性能参数

日盲紫外探测器的关键性能参数包括: 暗电流 (dark current, I_{dark})、光电流 (photo current, I_{photo})、光暗

电流比 (PDCR)、响应度 (responsivity, R)、响应时间 (response time)、探测率 (detectivity, D^*)、外量子效率 (external quantum efficiency, EQE) 等, 以下对这些参数作简要介绍。

1) 暗电流: 暗电流是指器件在没有外加任何光源时所测得的微小电流。材料中的晶格缺陷、材料之间的晶格失配以及器件制备时引入的晶格损伤等, 都会影响暗电流的大小。降低暗电流对于提高器件的信噪比和微弱信号的检测能力具有至关重要的作用。

2) 光电流: 光电流是指器件在入射光的作用下产生的电流, 如式 (1):

$$I_{\text{photo}} = I_{\text{light}} - I_{\text{dark}}, \quad (1)$$

其中: I_{light} 为光照时器件所测得的电流。当光子的能量足够大时, 感光材料中价带的电子被激发到导带中, 从而产生电子-空穴对。在电场的作用下, 电子和空穴分别向阴极和阳极移动, 从而产生电流。光电流是决定器件性能好坏的最基本的参数。

3) 光暗电流比: 顾名思义, 光电流与暗电流的比值即为光暗电流比, 它同时评估了光电流与暗电流的大小, 一般认为其值越大, 则器件灵敏度越高。

4) 响应度: 响应度定义为光电流大小与入射光功率的比值, 用于表征器件的光电转换效率, 如式 (2):

$$R = \frac{I_{\text{photo}}}{PS}, \quad (2)$$

其中: P 为入射光的功率密度, S 为器件的有效受光面积。响应度越高, 表明器件的性能越优。

5) 响应时间: 响应时间分为上升时间和下降时间, 上升时间定义为光照时 I_{photo} 由峰值的 10% 上升至 90% 所需的时间, 下降时间定义为结束光照后电流大小从峰值的 90% 下降至 10% 所需的时间。响应时间描述了器件对于光照的响应速度的快慢, 通常希望器件能够实现快速响应。

6) 探测率: 来自背景辐射和器件内部的噪声决定了探测器能检测到的最小信号值, 探测率则是用来评估器件对于噪声以外信号的探测能力的极限, 如式 (3):

$$D^* = \frac{R\sqrt{S}}{\sqrt{2qI_{\text{dark}}}}, \quad (3)$$

其中: R 为响应度, S 为有效受光面积, q 为电荷量。探测率的值越大, 则代表器件对于微弱信号的检测能力越强。

7) 外量子效率: 量子效率分为外量子效率和内量子

子效率。内量子效率表示器件内部产生的电子数与被吸收的光子数之比。而由于反射等作用, 入射光通常无法被器件全部吸收, 因此把产生的电子数与总的入射光子数之比称为外量子效率。外量子效率表征了器件的光子-电子转换效率 (η_{EQE}), 如式 (4):

$$\eta_{EQE} = \frac{I_{photo}/q}{(PS)/(hv)} = R \frac{hv}{q}, \quad (4)$$

其中: h 是普朗克常数, ν 是入射光频率。

3 a-Ga₂O₃ 的基本特性和制备方法

Ga₂O₃ 的化学性质非常稳定, 在常温下不溶于水, 只与加热的酸碱溶液反应, 且熔点高达 1795 °C^[34]。Ga₂O₃ 晶体具有五种结构, 分别为 α -Ga₂O₃、 β -Ga₂O₃、 γ -Ga₂O₃、 δ -Ga₂O₃ 和 ε -Ga₂O₃。其中 β -Ga₂O₃ 结构最稳定, 而其它晶相均为亚稳态, 在经过加热处理之后, 均可转化为 β -Ga₂O₃^[35]。如图 1 所示, 相较于晶体结构的 Ga₂O₃, a-Ga₂O₃ 不具有长程有序性, 内部原子不呈周期性排列, 但其排列也遵循一定的规律, 可以认为是短程有序^[36]。基于 a-Ga₂O₃ 的结构特点, 以它为材料制备的大面积薄膜具有较好的均匀性。与此同时, a-Ga₂O₃ 也容易存在大量缺陷, 主要体现为氧空位缺陷 (V_O)^[37]。氧空位缺陷会束缚空穴, 从而阻止空穴和电子的复合。对于日盲紫外探测器而言, 这一方面能使得器件中载流子浓度因为光电导增益的存在而不断增加, 从而提高光电流, 而另一方面则使得器件在光照结束之后很难恢复原来的状态, 即持续光电导 (PPC) 效应。因此, 对氧空位的调控一直都是制备 a-Ga₂O₃ 薄膜需要关注的重点。

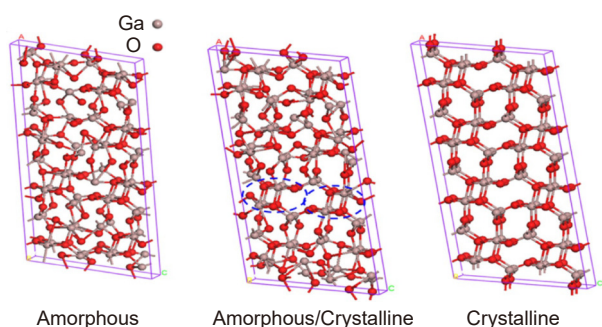


图 1 Ga₂O₃ 非晶态、混合态和晶态的晶体结构^[36]

Fig. 1 Crystal structures of amorphous, mixed, and crystalline Ga₂O₃^[36]

制备 a-Ga₂O₃ 薄膜的方法很多, 包括射频磁控溅射 (RFMS)^[30]、原子层沉积 (ALD)^[37]、化学气相沉积 (CVD)^[38-42]、脉冲激光沉积 (PLD)^[43]、热蒸发 (TE)^[44-46]、电子束蒸发 (EBE)^[47] 和溶液工艺沉积 (SPD)^[48-49] 等。

值得注意的是, 当沉积温度高于 400 °C 时, Ga₂O₃ 会发生结晶^[50-53], 这一点需要避免。从近些年的研究来看, 采用 RFMS、ALD 和 SPD 更容易制备高质量大面积的 a-Ga₂O₃ 薄膜, 广受研究者的青睐。以下简要介绍这三种薄膜沉积方法。

1) 射频磁控溅射。向真空腔室中通入氩气 (Ar), 在射频电压的作用下发生辉光放电, 并产生等离子体轰击 a-Ga₂O₃ 靶材的表面。被轰击出的原子迁移到基片表面, 逐渐凝聚成薄膜。在沉积过程中, 磁场的作用是使电离出的电子受到洛仑兹力影响, 运动轨迹发生弯曲甚至产生螺旋运动, 使得运动路径变长, 从而增加了与 Ar 分子碰撞的次数, 使等离子体密度增大, 大大提高了溅射速率。另一方面也提高了入射到衬底表面的原子的能量, 因而可以在很大程度上改善薄膜的质量。同时, 经过多次碰撞而丧失能量的电子到达阳极时, 已变成低能电子, 从而不会使基片过热。因此射频磁控溅射法具有高速、低温的优点。

2) 原子层沉积。通过将气相前驱体交替地通入反应器, 并化学吸附在基底上发生反应, 从而以单原子膜的形式一层一层地镀在基底表面。由于它的自饱和 and 自限特性^[54], ALD 具备精确的原子级厚度控制能力。除此之外, ALD 的大部分沉积温度都在 400 °C 以下, 因此它很适合沉积 a-Ga₂O₃ 薄膜。想要获得高质量的 a-Ga₂O₃ 薄膜, 最重要的是选择合适的 Ga 和 O 的前驱体。

3) 溶液工艺沉积。首先制备含有 Ga 和 O 元素的前体溶液 (Ga(NO₃)₃·xH₂O 等), 然后将前体溶液旋涂在基底上并在一定气氛和温度下退火, 便得到一定厚度的 a-Ga₂O₃ 薄膜。溶液沉积的方法成本较低, 且不需要在真空环境下进行, 大大降低了制备工艺的复杂度。

相较而言, 射频磁控溅射制备的薄膜更加致密, 且生长速率快, 因此应用最为广泛。但由于沉积过程中粒子能量较高, 衬底上的光刻胶或其他薄膜材料可能会发生变性, 对器件产生不利的影晌^[55]。而原子层沉积制备的薄膜具有最出色的均匀性, 对于制作较大面积的器件优势明显。Ga 和 O 前驱体的选择是成膜质量的关键因素, 但目前相关研究还不完善。溶液法是复杂度相对最低的薄膜制备方法, 但薄膜往往导电性很差, 需要优化退火工艺或者在前体溶液中掺入其它金属元素来改善薄膜的导电性, 相关研究还处在起步阶段。

4 a-Ga₂O₃ 日盲紫外探测器研究进展

4.1 MSM 型器件

金属-半导体-金属 (MSM) 的结构如图 2(a) 所示, 它基于两个背靠背的肖特基二极管构成。两侧金属区域常采用叉指结构, 这样可以增大电极的接触面积, 提高对光生载流子的收集效率。光在金属电极之间的间隙被吸收, 吸收面积取决于电极的宽度和间距, 因此叉指的结构参数对器件的性能影响较大。MSM 型器件的结构相对简单, 易于集成, 且由于肖特基势垒的存在, 器件通常具有较低的暗电流。总体而言, MSM 型器件能够表现出优异的光电性能, 因此具有十分广泛的应用。

2017 年, Qian 等^[30] 率先通过磁控溅射的方法首次制备了 a-Ga₂O₃ 日盲紫外探测器。如图 2(a) 所示, 器件采用了 MSM 结构, 有效照光面积为 $3.8 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$ 。实验设置了以 MBE 生长的薄膜制成的器件作为对照组, 从 TEM 图像 (图 2(b)) 可以看出, 磁控溅射沉积的薄膜没有出现结晶, 而 MBE 生长的薄膜的晶体结构与 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 相对应。从实验结果来看, a-Ga₂O₃ 探测器的响应度高达 70.26 A/W, 远高于对照组 (4.21 A/W), 这主要归因于缺陷态导致的内部增益

和带内跃迁。此外, 器件还具有优异的光谱选择性和高灵敏度, 它的 DUV-UV 抑制比超过 10^5 (图 2(c)), 截止波长为 265.5 nm, 探测率达到 1.26×10^{14} Jones。而且, 由于非晶薄膜粗糙表面导致的表面复合效应的增强, 器件还具有 0.1 s 的快速恢复时间 (图 2(d))。该项工作证实了利用 a-Ga₂O₃ 薄膜构筑日盲紫外探测器的可行性, 为相关的后续研究打下了很好的基础。

同年, Lee 等^[31] 通过低温 ALD 技术在玻璃和聚酰亚胺 (PI) 基板上生长了一层超薄 ($\leq 50 \text{ nm}$) a-Ga₂O₃ 薄膜。当薄膜的厚度为 30 nm 时, 探测器具有最优性能, 在 $\lambda = 253 \text{ nm}$ 的光照下, 具备 45.11 A/W 的响应度、200 pA 的暗电流和约 10^4 的光暗电流比; 在 $\lambda = 266 \text{ nm}$ 的光照下, 具有 2.97 μs 的响应时间和 148 μs 的恢复时间。当薄膜厚度薄至原子级 (约 3 nm) 时, 器件也同样具有可观的光暗电流比, 这使得它与柔性器件具有良好的兼容性。

在上述工作的启发下, 关于 a-Ga₂O₃ 日盲紫外探测器的相关研究逐渐增多。一方面通过改善 a-Ga₂O₃ 的制备工艺或者对薄膜进行掺杂来提高探测器的光响应性能; 另一方面通过探索新型的柔性衬底和电极材料来提高探测器的柔韧性和稳定性。

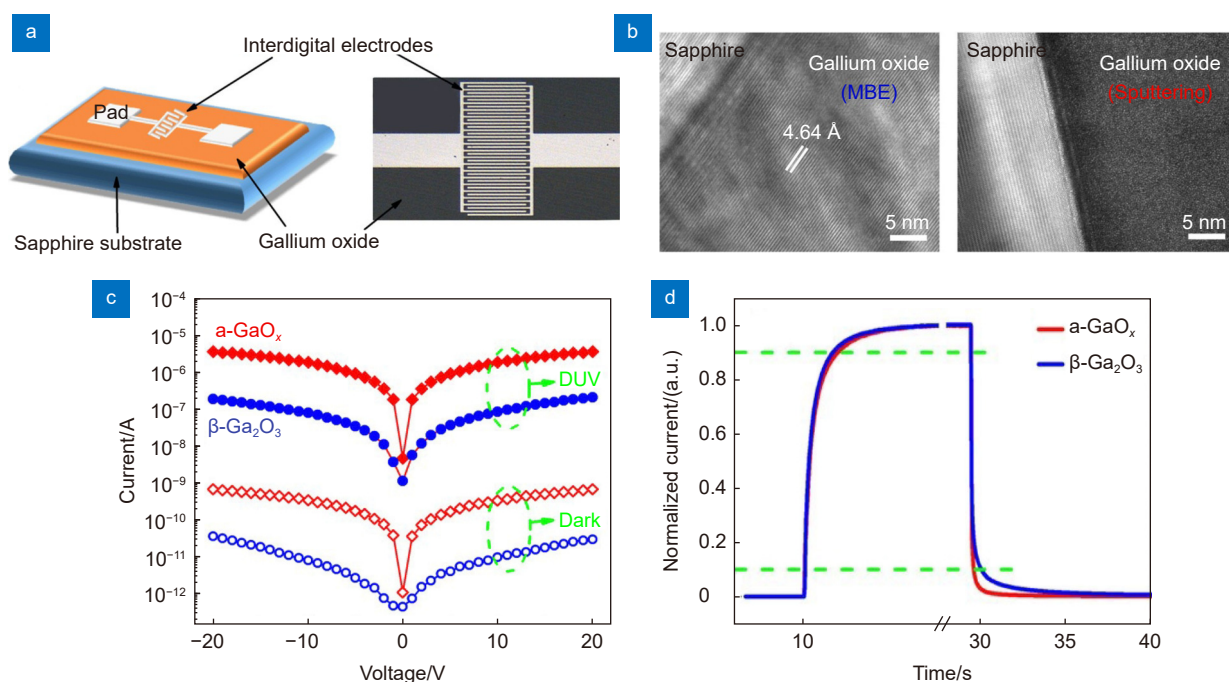


图 2 (a) 氧化镓 MSM 型日盲紫外探测器的结构示意图和实物照片; (b) 借助 MBE 和 RFMS 沉积的氧化镓薄膜的 TEM 图像; (c) 基于 a-Ga₂O₃ 和 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 的 MSM 型日盲紫外探测器的 I-V 特性曲线和 (d) 瞬态响应特性曲线^[30]

Fig. 2 (a) Schematic diagram and photograph of the gallium-oxide MSM photodetectors; (b) TEM images of the gallium oxide films deposited by RFMS and MBE; (c) I-V characteristics and (d) transient response of the MSM photodetectors based on a-Ga₂O₃ and $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ thin films^[30]

4.1.1 制备工艺优化

2017年, Cui等^[32]研究了磁控溅射过程中氧通量对 a-Ga₂O₃ 日盲紫外探测器响应速度和响应度的影响。以氧通量作为唯一变量, 分别为 0、0.12、0.13、0.14 和 0.15 sccm。实验结果表明, 光电流和暗电流均随氧通量的增加而降低(图 3(a) 和 3(b)), 这是因为通氧之后薄膜中 V_O 的浓度降低, ITO/Ga₂O₃ 界面的肖特基势垒增加。通过优化之后, 器件可以获得最高超过 10⁴ 的光暗电流比和最快 19.1 μs 的恢复时间(图 3(c))。2019年, Zhang等^[56]研究表明, 在磁控溅射过程中通过精细控制氧通量, 可以调节 a-Ga₂O₃ 薄膜的电导率, 从而实现 a-Ga₂O₃ 日盲紫外探测器的光伏和光电导工作模式的转变。在 Ti/a-Ga₂O₃ 界面附近分布的丰富的类施主氧空位造成了隧穿效应, 形成欧姆接触。然而, 严重的子带隙吸收和 PPC 效应降低了光电导探测器的适用性。相比之下, 具有肖特基接触的光伏器件具备更低的暗电流 (<1 pA)、更高的探测率 (9.82×10¹² Jones) 和更短的响应时间 (243.9 μs)。调节氧通量能提高性能的主要原因是氧空位的减少, 使得带内缺陷态减少, 从而抑制了 PPC 效应。

2019年, Han等^[57]在磁控溅射过程中通过工作气压的调节, 来优化 a-Ga₂O₃ 日盲紫外探测器的性能。器件的电极区域由 12 对长 500 μm、宽 10 μm、间距 10 μm 的叉指组成。0.5 Pa 的气压下制作的器件, 在 240 nm 紫外光下响应度高达 436.3 A/W。在 1.2 Pa 的气压下制作的器件具有低暗电流 (4.9 nA) 和高光暗电流比 (107314.4)。通过对比, 分析在不同 Ar 压力下沉积的 a-Ga₂O₃ 薄膜的电学特性和增益机制, 将 a-Ga₂O₃ 探测器在 0.5 Pa 条件下的高响应归因于不同电阻元件之间的准齐纳隧穿倍增效应。而在 1.2 Pa 条

件下的低暗电流和高信噪比则主要归因于器件中有更多的高阻成分和相对更高的隧穿增益。此外, 通过调节气压还可以获得 0.08 μs 的响应时间 (0.65 Pa) 和 0.21 ms 的恢复时间 (1.2 Pa)。这表明了磁控溅射中工作气压对器件性能影响显著, 是薄膜沉积过程中需要关注的重要参数。

2019年, Li等^[58]采用磁控溅射的方法在柔性 PI 衬底上制备了 a-Ga₂O₃ 薄膜。通过优化薄膜的沉积温度 (50~200 °C), 探测器的响应度和光暗电流比显著提高。随着温度升高, 器件的响应度从 1.2 A/W 增长到 52.6 A/W, 光暗电流比从 397 增长到 2.3 × 10⁵ (图 4(a)), 恢复时间从 0.27 s 增加到 0.38 s (图 4(b))。2020年, Zhu等^[59]基于不同沉积温度 (200~500 °C) 通过磁控溅射在石英上制备了 a-Ga₂O₃ 薄膜。研究表明, 随着温度升高, 器件响应度从 1.46 A/W 增长到 138 A/W (图 4(c)), 但响应/恢复时间从 0.29 s/0.05 s 延长至 0.52 s/0.32 s (图 4(d))。经过分析认为, 随着沉积温度升高, 薄膜中的 V_O 浓度增加, 从而提高了器件的响应度, 但延长了响应时间。

2021年, Pei等^[60]研究了在不同衬底偏压 (V_S) 下通过磁控溅射制备的 a-Ga₂O₃ 薄膜的光响应特性。如图 5(a) 和 5(b) 所示, 衬底偏压可以有效地改变 a-Ga₂O₃ 薄膜的表面粗糙度、相对质量密度、带隙宽度和 Ga/O 比。选择合适的衬底偏压, 有利于最小化薄膜中的带内陷阱 (包括吸收氧、V_O 和带尾态) 和微孔缺陷, 这可能会大幅提高载流子的迁移率、堆积密度和寿命。优化之后的器件具有 13 A/W 的响应度。衬底偏压对于改善磁控溅射制备的薄膜质量也具有一定的辅助作用。

有研究表明, 对于 ALD 生长的 a-Ga₂O₃ 薄膜,

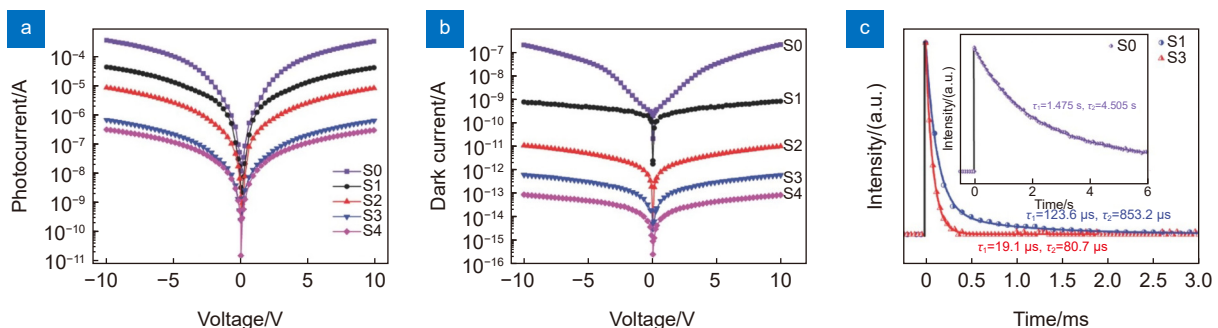


图 3 (a) 黑暗中和 (b) 254 nm 紫外光照下的 I-V 曲线; (c) 在 10 V 偏压下使用

KrF 脉冲激光照明的探测器的时间响应测试^[32]

Fig. 3 (a) I-V curves in dark and (b) under UV 254 nm light illumination; (c) Temporal response tests of the PDs with KrF pulse laser illumination at 10 V bias^[32]

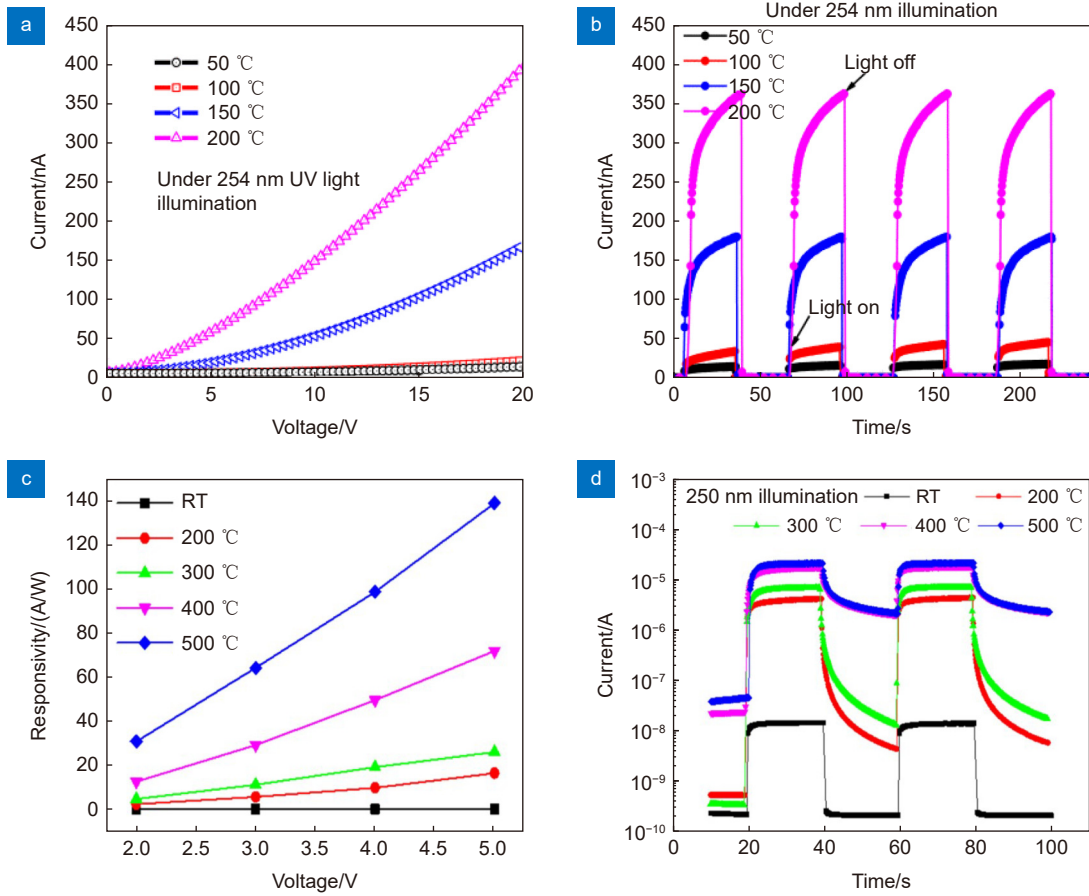


图 4 (a) 不同生长温度下制作的器件的 I-V 特性曲线与 (b) I-T 特性曲线^[58];

(c) 不同生长温度下制作的器件的响应度曲线与 (d) I-T 特性曲线^[59]

Fig. 4 (a) I-V characteristics and (b) I-T characteristics of the devices fabricated at various growth temperatures^[58]; (c) Responsive characteristics and (d) I-T characteristics of the devices fabricated at various growth temperatures^[59]

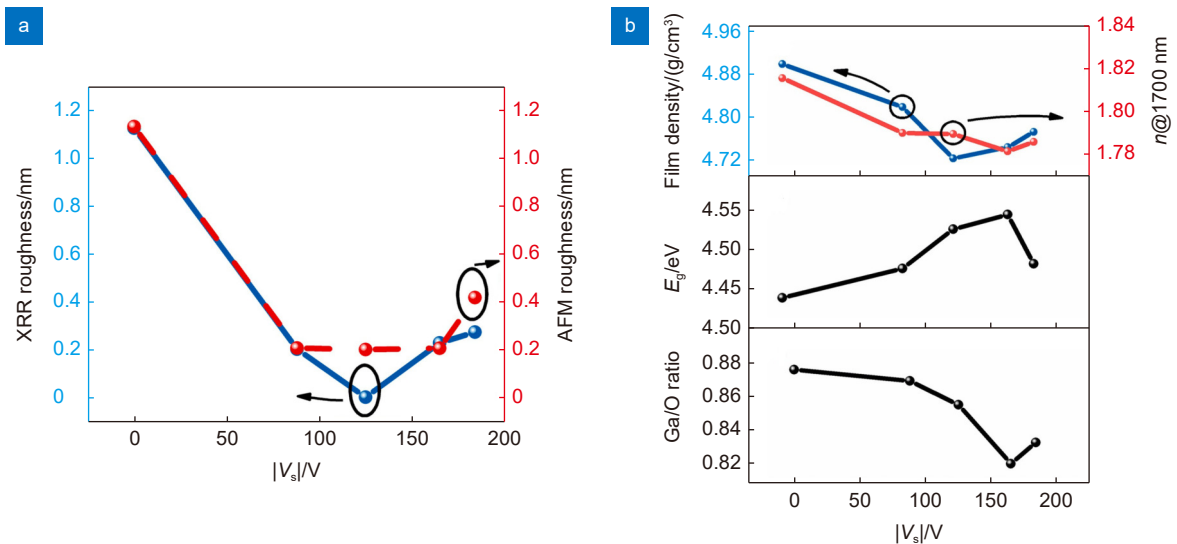


图 5 (a) XRR 和 AFM 的薄膜粗糙度拟合结果; (b) 顶部: SE 和 XRR 关于薄膜密度的拟合曲线。

中间: a-GaO_x 带隙的变化趋势。底部: 基于 XPS 分析的 Ga/O 比变化趋势^[60]

Fig. 5 (a) Film roughness fitting results from XRR and AFM; (b) Top: fitting curve of film density from SE and XRR. Medium: the variation trend of the a-GaO_x bandgap. Bottom: Variation trend of Ga/O ratio based on XPS analysis^[60]

厚度也会显著影响材料及器件性能。2021年, Yang等^[61]通过ALD制备了a-Ga₂O₃薄膜。通过线性拟合发现, 当ALD循环次数分别为200、400和600次时, 薄膜的带隙(E_g)从5.04 eV下降到了4.88 eV。执行了600次ALD循环的薄膜厚度约为28 nm, 制得的器件暗电流低至 10^{-13} A, 光暗电流比达到 4.5×10^4 , 响应时间为0.09 s。在薄膜生长完成后, 使用MoS₂多层膜对器件的光敏区域进行修饰, 进一步提高了探测器的光电流。一方面归因于MoS₂的带尾态导致的界面处的光生载流子的陷阱效应, 另一方面则归因于MoS₂抑制了表面氧吸附。

除了对薄膜生长工艺参数的优化, 薄膜沉积后的退火处理对器件性能的影响同样不容忽视。2022年, Zhang等^[62]通过磁控溅射制备了a-Ga₂O₃薄膜, 通过对比发现, 经过退火处理后的器件具有更低的响应度和更快的响应速度, 响应时间最多从114 ms降低到48 ms, 同时响应度从1.77 A/W降低至0.19 A/W。其归因于退火处理对于V_o浓度的降低, 使得响应度和响应速度之间折衷。

4.1.2 掺杂与合金化

掺杂与合金化是调控器件性能的另一有效方案, 其主要作用包括: 提高器件载流子的迁移率、增加内部增益以及调控带隙。由于a-Ga₂O₃的载流子迁移率低, 诸如In、Sn等的引入可以有效提高材料的载流子迁移率, 进而提高器件整体的导电性。杂质的引入还能在禁带中引入陷阱能级, 陷阱能级一方面阻碍载流子的复合, 另一方面引入内部增益, 对器件的响应度产生积极影响。然而, 大量杂质的引入不可避免地造成a-Ga₂O₃带隙的减少, 导致器件响应峰位的红移以及响应光谱的展宽, 这将带来器件抑制比的下降。依据掺杂原子扮演施主或者受主, 可将掺杂分为N型掺杂和P型掺杂。N型掺杂的选择性更广, 可以有效提高材料的电子浓度和迁移率, 是目前主要的掺杂类型; 相较而言, P型掺杂的实现要困难得多。首先, a-Ga₂O₃中空穴的有效质量太大, 不能自由移动; 其次, 传统的Zn、Mg、N等受体杂质容易形成深能级缺陷, 这并不能促进空穴浓度的增加; 此外, V_o可以补偿空穴, 这进一步抑制了P型掺杂的实现。

氧化铟(In₂O₃)是一种常见的N型半导体材料, 带隙约为3.6~3.75 eV, In₂O₃薄膜中的本征或天然缺陷作为施主, 提供电子, 有助于改善a-Ga₂O₃电导率

过低的问题。2018年, Chen等^[33]采用共溅射法制备了非晶铟-镓氧化物(IGO)日盲紫外探测器。溅射期间改变氧气通量, 氧气浓度分别为0%、2%和4%。制备的探测器的紫外-可见光抑制比分别为39、 9.9×10^3 和 1.1×10^5 , 恢复时间分别为5.79 s/52.12 s、1.96 s/30.49 s、0.02 s/0.75 s。4%氧气浓度的样品表现出优异的紫外-可见光抑制比和恢复时间。2019年, Fang等^[63]通过磁控溅射在蓝宝石衬底上制备了a-IGO合金薄膜, 以此制得的器件在235 nm光照下具有18.06 A/W的响应度、4.9 μs的响应时间和230 μs的恢复时间。经过分析认为, 薄膜成分的不均匀分布导致不同区域的电阻率差异, 从而带来了准齐纳隧穿内部增益, 对响应速度和响应度产生了积极的影响。但与此同时, 实验测得薄膜材料的带隙为约4.2 eV, 因此器件在210~330 nm的波长范围都有较高的响应度, 日盲抑制比相较a-Ga₂O₃探测器有所恶化。

Mg的掺杂会向a-Ga₂O₃薄膜中引入受主缺陷, 与其本征施主缺陷(例如V_o)之间会发生电荷补偿, 减少光生载流子的俘获中心数量, 有利于实现同时具有低暗电流和快速响应的a-Ga₂O₃探测器。2019年, Zhang等^[42]通过MOCVD的方法在n-Si晶片上沉积了Mg:GaO_x。如图6(a)和6(b)所示, 掺杂之后的器件具有更低的暗电流(48 pA)和更大的光暗电流比(338), 响应/恢复时间从7.65 s/3 s大幅降低至0.02 s/0.15 s。

Tm₂O₃的带隙约为6.5 eV, Tm的掺杂可以加宽带隙, 且由于Tm-O键比Ga-O键更强, Tm的掺杂还可以减少氧空位, 加快器件的响应速度。2022年, Qu等^[64]采用PLD的方法在云母衬底上沉积了不同掺杂浓度的(Tm_xGa_{1-x})₂O₃薄膜。实验结果表明, 当Tm-Ga比为0.05和0.95时, 器件的暗电流比不掺杂时降低了超过三个数量级, 低至36.47 pA, 而响应/恢复时间降低了约5倍, 低至0.07 s/0.02 s。暗电流的降低归因于氧空位的减少带来的自由载流子减少以及带隙变宽导致的本征载流子减少。

4.1.3 柔性器件

无论是改进a-Ga₂O₃薄膜的生长工艺, 还是通过掺杂/合金化向薄膜引入其它金属元素, 这些研究主要都聚焦于探测器的响应度和响应速度等基本性能参数。然而, 由于a-Ga₂O₃薄膜具有生长温度低、无需晶格匹配衬底、制备工艺简单以及成本低廉等优点,

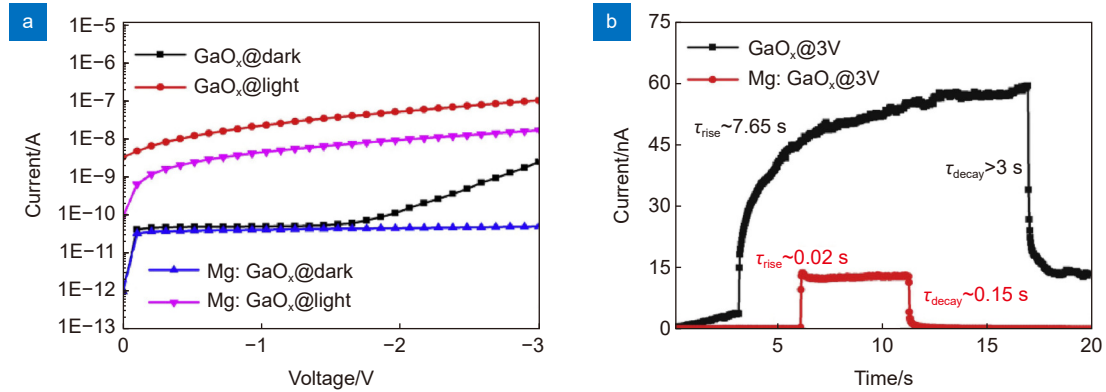


图 6 (a) 基于 a-GaO_x 和 Mg: GaO_x 薄膜的探测器在黑暗和光照下的 I-V 特性曲线和 (b) I-T 特性曲线^[42]

Fig. 6 (a) The I-V characteristics of the detectors based on a-GaO_x film and Mg: GaO_x film under dark and 255 nm illumination conditions; (b) Time-dependent photocurrent of devices based on different amorphous films^[42]

它在柔性器件等领域具有突出的优势, 因此许多研究也将重心放在柔性性能方面, 以此来提升它在实际应用场景下的兼容性和可靠性。常见方法包括采用柔性电极和柔性衬底。

2019 年, Kumar 等^[65] 以非晶氧化镉 (a-IZO) 作为电极, 制备了高性能和高灵活度的 a-Ga₂O₃ 日盲紫外探测器。a-IZO 透明导电电极通过射频叠加直流溅射沉积。与传统的高反射金属电极相比, IZO 在可见光和红外下的透明度大于 85%。探测器表现出 43.99 A/W 的高响应度, 外量子效率高达 $2.18 \times 10^4\%$ 。此外, 研究者还对器件进行了重复弯曲实验, 在 30 cm 弯曲半径下弯曲一次, 光电流减少了 28.6%, 在进行了 500 次拉伸/释放循环后, 光电流减少了 38.8%。与之相比, 传统的银电极在弯曲半径为 30 cm 的情况下完全失效。

2021 年, 玄鑫森等^[66] 采用磁控溅射在云母 (mica) 衬底上生长了具有高透射率的 a-Ga₂O₃ 薄膜, 并以铝掺杂氧化锌 (AZO) 作为电极材料, 制备了 a-Ga₂O₃ 透明日盲紫外探测器。a-Ga₂O₃ 薄膜生长在云母上, 在 400~800 nm 区域内的平均透射率超过 80%, 而 AZO 薄膜在可见光区域平均透过率高于 90%, 以此制得的器件具有很高的透明度。器件在 254 nm 光照下的响应度为 2.69 A/W, 响应和恢复时间为 0.14 s/0.31 s。在曲率半径 7.5 mm 下经过 300 次机械弯曲后, 器件响应度为 2.01 A/W, 响应时间和恢复时间为 0.15 s/0.24 s。器件性能没有出现明显的衰减, 表现出良好的柔韧性和稳定性。

2020 年, Xiao 等^[67] 在聚乙烯萘酸酯 (PEN) 衬底上制备了基于 a-Ga₂O₃ 薄膜的柔性日盲紫外探测器。

器件的响应度为 3.7 mA/W, 响应时间为 80 ms, 探测率为 1.14×10^{12} Jones, 紫外-可见光抑制比为 6.1×10^3 , 光暗电流比超过 10^5 , 这与刚性衬底上制备的器件相比也不落下风。器件在进行 100 次机械弯曲实验后, 光电流降低了 5%, 在 1000 次弯曲实验后, 光电流降低了 16%, 展现出出色的稳定性。

2021 年, Wang 等^[68] 在聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET)/ITO 柔性衬底上制备了银纳米线 (Ag-NWs)/a-Ga₂O₃ 探测器 (图 7(a))。Ag-NWs 用乙醇稀释后, 旋涂在样品表面, 如图 7(b) 所示, Ag-NWs 的直径约 150 nm, 长度为 10~100 μm。纳米线相互之间平滑紧密地连接, 提供二维导电通道。在旋涂次数少于 20 次的情况下, Ag-NWs 电极在可见光区域透射率高于 80%。随着旋涂次数的增加, Ag-NWs 的密度和电导率也随之增加, 但透射率降低。经过优化后, 器件具有 0.23 μA/W 的响应度和 0.24 s 的响应时间。将 PET 基板弯曲到不同的曲率半径, 发现其光电性能在 0.25% 的应变下几乎没有变化 (图 7(c)), 展现出良好的机械性能。

2021 年, Xiong 等^[69] 基于 Ni/a-Ga₂O₃/AlN/Cu 结构, 提出了一种可弯曲且热稳定好的日盲紫外探测器。通过磁控溅射的方法, 先在铜箔衬底上沉积了一层 300 nm 的 AlN, 再沉积 40 nm 的 a-Ga₂O₃, 并以 Ni 作为电极, 电极间的有效照光面积约为 1×10^{-3} cm²。铜箔可弯曲且能承受高温环境, AlN 可以承受机械拉伸应力, 并作为 a-Ga₂O₃ 和 Cu 之间的绝缘层。器件具有 0.518 A/W 的响应度, 响应时间为 0.17 s。在不同弯曲半径 (0~1.9 cm) 和温度 (0~200 °C) 下, 器件都显示出稳定的响应特性。

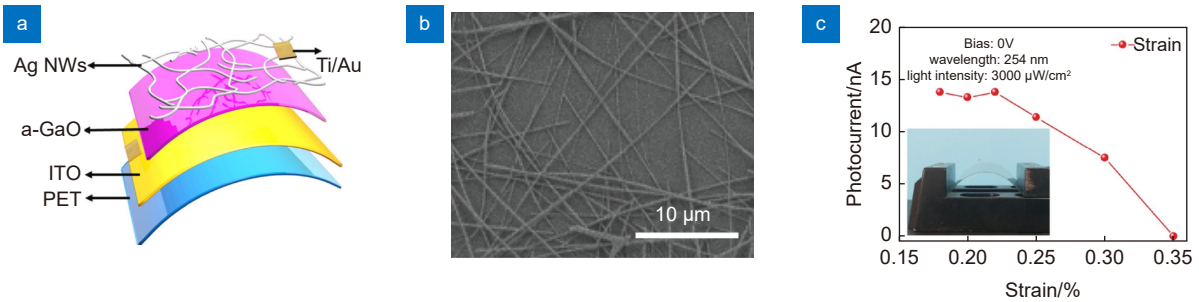


图 7 (a) a-GaO_x 柔性光电探测器结构示意图; (b) 银纳米线电极的扫描电镜图像; (c) 不同应变下器件光电流的变化^[68]

Fig. 7 (a) Schematic illustration of the flexible photodetector; (b) SEM image of the Ag NWs electrode; (c) Variations in photocurrent of the device^[68]

4.2 结型器件

a-Ga₂O₃ 材料内部通常存在较多的缺陷态, 这使得探测器的 PPC 效应通常更加显著, 器件的响应速度较慢。结型器件通过在界面处形成内建电场, 加速光生载流子 (电子-空穴对) 的分离, 并降低被陷阱俘获的几率, 因而理论上可以大幅提高光电探测器的响应速度。同时, 由于结处势垒的存在, 限制了平衡状态下界面处载流子的输运, 这使得结型器件的暗电流有望维持在较低的水平, 进而使得结型器件的探测率和信噪比 (SNR) 理论上更占优势, 尤其适用于微弱信号的探测。结的形成是多样的, 对于 a-Ga₂O₃, 由于 P 型掺杂难以实现, 同质结的形成较为困难。因此, 与其它半导体材料构成的异质结或者与金属构成的肖特基结是目前构筑 a-Ga₂O₃ 结型器件的主要方式。

4.2.1 肖特基结型器件

2021 年, Wang 等^[70] 报道了基于 a-Ga₂O₃/ITO 肖特基结的日盲紫外探测器, 器件结构如图 8(a) 所示。在 10 V 的正向和反向偏压下, 室温制备的器件的电阻值分别约为 10⁵ Ω 和 10⁹ Ω, 整流比高达 10⁴, 而 100 °C、300 °C 和 500 °C 制备的器件整流比则分别为 596、69 和 13 (图 8(b))。如图 8(c) 所示, 在反向偏压下, ITO 导带中的电子由于导带差 (ΔE_c) 过大 (2.07 eV) 而难以越过势垒, 从而在界面附近积累, 而 a-Ga₂O₃ 中的电子继续向阳极移动。随着反向电场不断增加, 界面处耗尽区逐渐变宽。当施加电场达到一定值时, 光生载流子将获得足够的能量并引发碰撞电离, 从而触发耗尽区的雪崩倍增。室温制备的器件在 40 V 的反向偏压下具备超高响应度 (5.9 × 10⁴ A/W) 和探测率 (1.8 × 10¹⁴ Jones), 以及高达 2.9 × 10⁷% 的外量子效率, 适用于极弱信号的检测。而且, 器件依旧保持着较快的响应速度 (图 8(d))。相比而言, 高温

生长的 a-Ga₂O₃ 薄膜发生了一定程度的结晶, 由于晶格失配和晶体结构不兼容, 薄膜中出现大量位错、氧空位等缺陷。在这种情况下, 异质结在击穿前无法承受较高的反向偏压, 泄漏电流易从晶界流出, 导致界面耗尽区的内建电场相对较小, 载流子倍增效应不再显著。

4.2.2 异质结型器件

2021 年, Cao 等^[71] 报道了一种 a-Ga₂O₃/p-Si 异质结, 并通过氧等离子体处理, 减少 a-Ga₂O₃ 薄膜中的 V_o 浓度, 从而进一步降低暗电流, 并提升光响应特性。器件结构如图 9(a) 所示, 器件表面呈现阵列式的微金字塔结构, 这是因为预先对 p-Si 衬底进行了化学蚀刻, 目的是增加有效表面积, 以提高器件的光吸收能力。实验发现, 氧等离子体处理使器件暗电流从 1.01 × 10⁻³ A 降低至 1.04 × 10⁻⁴ A, 而响应度则从 3.7 mA/W 增加到 9.97 mA/W, 恢复时间从 15.6 ms 大幅缩短至 1.83 ms (图 9(b) 和 9(c))。研究人员认为, 氧等离子体处理有助于降低 a-Ga₂O₃ 薄膜中 V_o 的浓度, 减少电子数量。费米能级的降低使得界面处能带弯曲与势垒减少, 从而有助于 ITO 电极对流入电子的收集。

2022 年, Ni 等^[72] 在三维海胆状 ZnO 纳米棒阵列上利用 ALD 生长富含 V_o 的 a-Ga₂O₃ 薄膜 (3D V_o-Ga₂O₃/ZnO), 生长过程如图 10(a) 所示。以此为基础, 制备了一种光电化学 (PEC) 型日盲紫外探测器。探测器在 0 V 偏压下, 具有 7.97 mA/W 的响应度和 6.93 × 10⁴ 的光暗电流比, 响应/恢复时间为 0.15 s/1.1 s (图 10(b))。分析认为, a-Ga₂O₃/ZnO 异质结构构建的内建电场可以自发驱动光生电子-空穴对在界面上的分离和定向输运。三维纳米结构促进了载流子的迁移以及更大的暴露面积, 从而进一步提高了器件的光响应

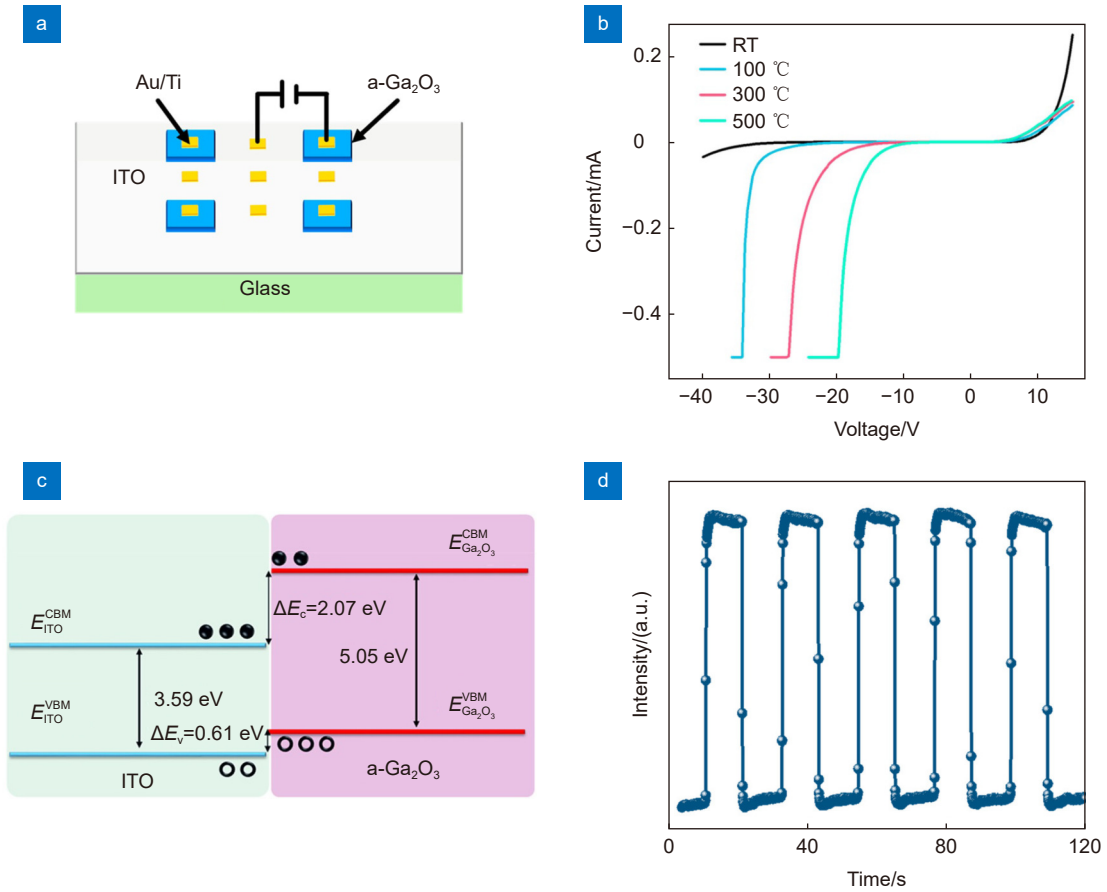


图 8 (a) a-Ga₂O₃/ITO 器件示意图; (b) 不同生长温度下制作的器件的 I-V 特性曲线; (c) Ga₂O₃/ITO 异质结的能带排列示意图; (d) 探测器的 I-T 特性曲线^[70]

Fig. 8 (a) Schematic of the a-Ga₂O₃/ITO prototype device; (b) I-V characteristics of the devices fabricated at various growth temperatures in dark; (c) Schematic of band alignment of the Ga₂O₃/ITO heterojunction; (d) The I-T characteristic of the detector^[70]

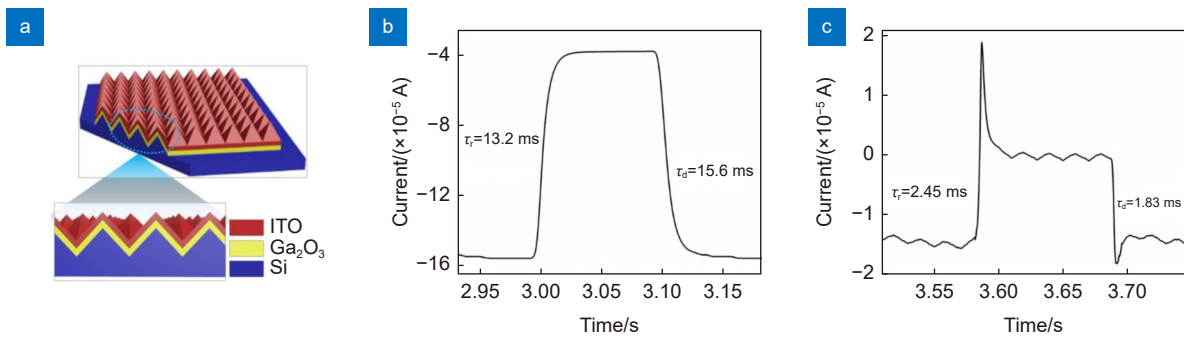


图 9 (a) a-Ga₂O₃/p-Si 异质结光电探测器的示意图, 放大图显示了该器件的横截面图;

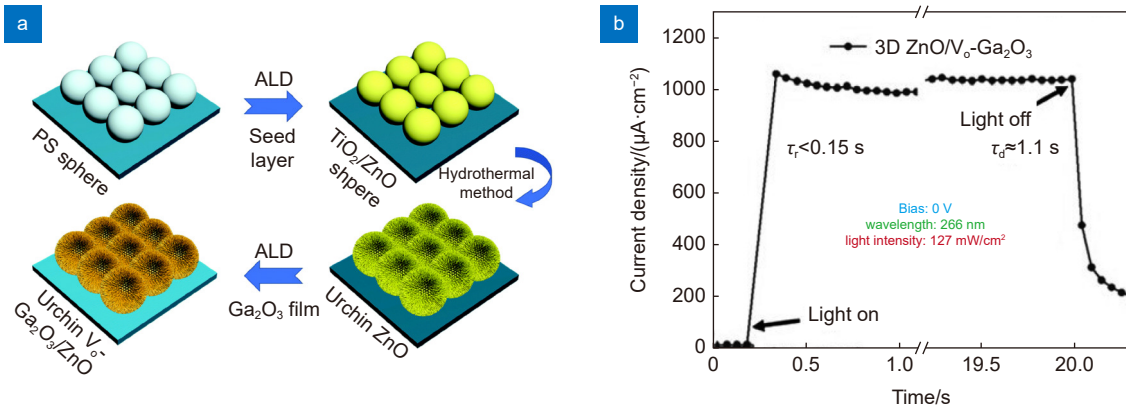
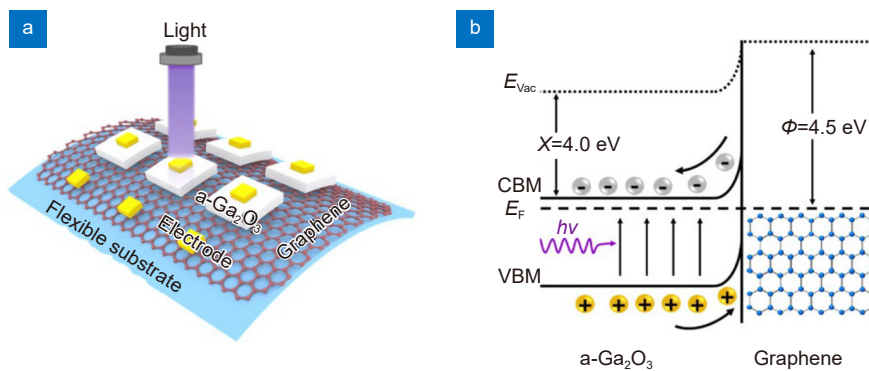
(b) 未经氧等离子体处理的器件的 I-T 特性曲线; (c) 经过氧等离子体处理的器件的 I-T 特性曲线^[71]

Fig. 9 (a) Schematic diagram of the a-Ga₂O₃/p-Si heterojunctions photodetector, the enlarged view shows a cross-sectional view of the device; (b) The I-T characteristic of the detector without oxygen plasma treatment; (c) The I-T characteristic of the detector with oxygen plasma treatment^[71]

性能。

除了常见的半导体材料, 二维材料如石墨烯 (GR) 等也被用来构建 a-Ga₂O₃ 基异质结。2020 年, Wang 等^[73] 制备了基于 GR/a-Ga₂O₃ 范德华异质结的

柔性日盲紫外探测器, 图 11(a) 展示了探测器的结构。首先, 使用聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 辅助湿转移方法将单层石墨烯转移到 PI 基板, 随后在室温下使用掩模版在 GR 上生长 a-Ga₂O₃ 薄膜。当 a-Ga₂O₃ 与

图 10 (a) 三维海胆状 VO-Ga₂O₃/ZnO 的制备步骤示意图; (b) 探测器的 I-T 特性曲线^[72]Fig. 10 (a) Schematic diagram of the fabrication steps of 3D urchin-like VO-Ga₂O₃/ZnO; (b) The I-T characteristic of the detector^[72]图 11 (a) 基于 GR/a-Ga₂O₃ 范德华异质结的柔性日盲紫外探测器的结构示意图;
(b) 光辐照下 GR/a-Ga₂O₃ 的能带图和载流子运输机制示意图^[73]Fig. 11 (a) Schematic structure of the GR/a-Ga₂O₃ flexible PD; (b) Schematics of the band diagram and the carrier transport mechanism of the GR/a-Ga₂O₃ under light irradiation^[73]

GR 接触时, a-Ga₂O₃ 附近的能带向上弯曲, 在 GR/a-Ga₂O₃ 界面处产生内建电场 (图 11(b))。该内建电场的存在有效促进光生电子-空穴对的分离, 其中电子被 a-Ga₂O₃ 上的 Au/Ti 电极收集, 并将空穴注入石墨烯中。该器件具有约 10⁵ 的光暗电流比, 响应度达到 22.75 A/W。此外, 器件还具有出色的机械性能。在 1000 次弯曲循环 (弯曲半径为 10 mm) 或 500 次扭转循环 (20°) 之后, 光电流仍然维持在原有的 80% 以上。

4.3 TFT 型器件

在两端器件结构的基础上增加栅极, 可以构筑成薄膜晶体管 (TFT), 通过合理地施加栅极电压可以使得载流子在沟道中积累, 从而进一步提高探测器的内部增益和光电流, 同时也可以抑制暗电流。此外, 在光照结束后, 通过对栅极施加一个脉冲电压, 还有助于加速有源区内非平衡载流子的复合, 抑制 PPC 效应。

2019 年, Qin 等^[74] 通过磁控溅射的方法在

Si/SiO₂ 衬底上沉积 a-Ga₂O₃ 薄膜, 制备了 a-Ga₂O₃ TFT (图 12(a))。借助栅极调控, 器件的暗电流得到有效抑制。例如, 在 -40 V 的栅极偏压下, 暗电流从 10 μA 降低至约 0.1 μA (图 12(b))。在 V_{DS} = 10 V 时, 器件具有 4.1 × 10³ A/W 的响应度、2 × 10⁶% 的外量子效率和 2.5 × 10¹³ Jones 的探测率。此 a-Ga₂O₃ TFT 作为传感像素, 实现了高质量的日盲紫外成像。

2020 年, Han 等^[75] 利用高选择性蚀刻溶液 (TMAH) 对 a-Ga₂O₃ 薄膜进行图案化, 在此基础上制备了 a-Ga₂O₃ TFT。栅-源电压 (V_{GS}) 从 -100 V 到 200 V 的扫描过程发现, 图案化 TFT 呈现典型的转移特性曲线, 而未图案化的 TFT 在栅压为 50 V 左右时, 栅源泄漏电流 (I_{GS}) 急剧增加 (图 13(a))。研究人员将此归因于 a-Ga₂O₃ 和 SiO₂ 界面处大量存在的 V_O 和悬挂键等缺陷态。该图案化 a-Ga₂O₃ TFT 具有约 10⁷ 的高开关电流比以及 5.67 × 10³ A/W 的日盲紫外响应度。通过施加正栅压脉冲, 器件的恢复时间降低至 5 ms

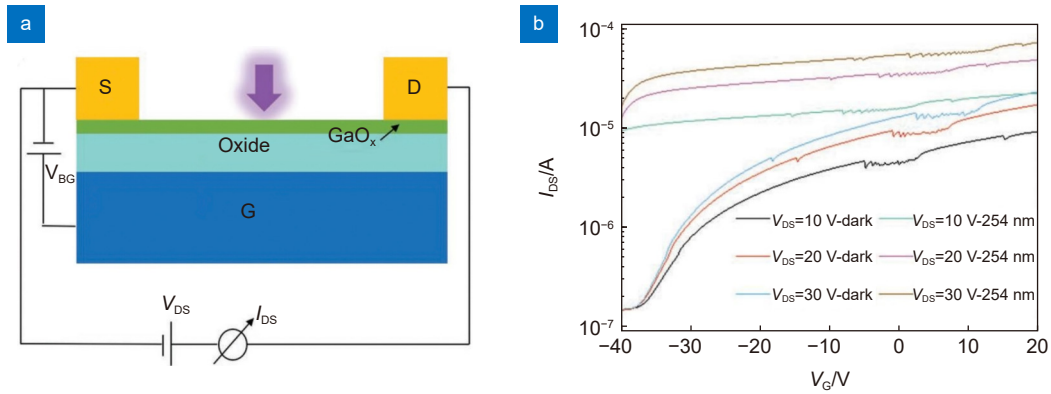


图 12 (a) a-GaO_x 光电晶体管的器件结构示意图; (b) 不同 V_{DS} 以及光照和黑暗状态下的 I_{DS}-V_G 转移特性曲线^[74]

Fig. 12 (a) Cross-section image of the as-fabricated GaO_x phototransistor; (b) I_{DS}-V_G transfer characteristics measured at different V_{DS} in the dark and under 254 nm light illumination^[74]

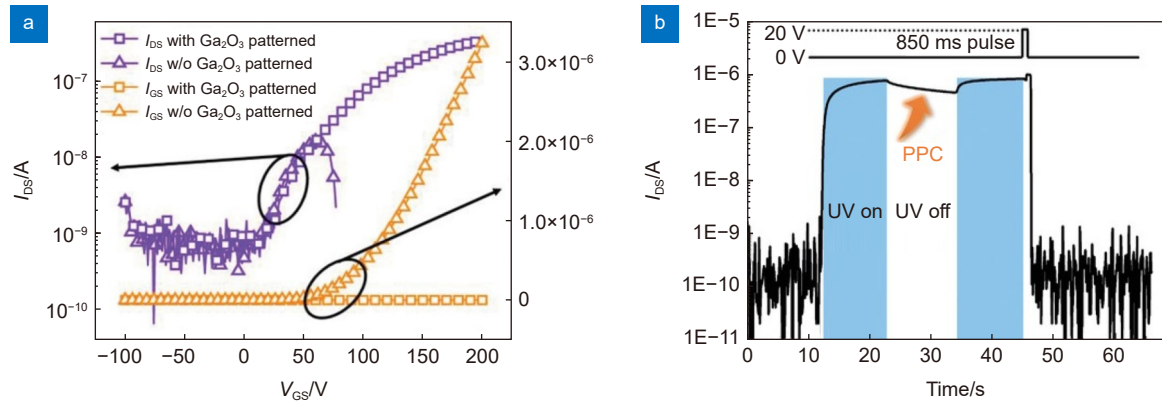


图 13 (a) 没有图案化和图案化的 TFT 的 I_D-V_{GS} 曲线和 I_{GS}-V_{GS} 曲线; (b) 正栅极脉冲抑制 PPC 效应^[75]

Fig. 13 (a) I_{DS}-V_{GS} curves and I_{GS}-V_{GS} curves of the a-Ga₂O₃ TFTs with and without channel patterned; (b) Suppression of the PPC with a positive gate pulse^[75]

(图 13(b)), 有效抑制了 PPC 效应。

2020 年, Xiao 等^[76]通过旋涂法生长 a-Ga₂O₃:CdO 薄膜, 并制备成 TFT。研究表明, 随着 Cd 含量从 0% 增加到 20%, 薄膜的带隙从 4.83 eV 线性下降到 4.05 eV, 而开启电压则从 21.0 V 左移至 -2.2 V, 开关电流比从 4.4×10^3 上升至 3.3×10^5 , 饱和迁移率从 $0.004 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 提高到 $0.63 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 。优化后的器件具有 2.17 A/W 的响应度、1036% 的外量子效率和 1.71×10^{12} 的探测率。此外, 与 MSM 型器件相比, 该 TFT 还具有较低的能耗。

2021 年, Xu 等^[77]通过雾化学沉积 (mist-CVD) 的方法生长了 a-Ga₂O₃ 薄膜, 并制备了 a-Ga₂O₃ TFT, 研究对比了不同温度 (300~700 °C) 下制备的器件性能。400 °C 沉积的薄膜具有最均匀的表面, RMS 值低至 0.385 nm, 探测器具有最高的响应度。在 $V_{GS} = -10 \text{ V}$, $V_{DS} = 10 \text{ V}$ 的条件下, 器件具有 2300 A/W 的超高响

应度, 探测率达到 1.87×10^{14} Jones, 外量子效率为 $1.12 \times 10^6\%$ 。

2021 年, Maria 等^[78]通过射频磁控溅射制备了 a-Ga₂O₃ TFT, 通过控制沉积功率和工作气压, 实现了对薄膜电阻率较大范围内的调控。经过优化, 器件具有 $0.511 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 的迁移率, 紫外-可见光抑制比达到 10^3 。在 $V_{GS} = 0 \text{ V}$ 时, 器件具有 10^2 A/W 的响应度和 10^{15} Jones 的探测率, $V_{GS} = 6 \text{ V}$ 时响应度甚至高达 10^4 A/W 。

2022 年, Han 等^[79]报道了一种 InGaZnO (IGZO)/a-Ga₂O₃ 双有源层 (DAL)TFT。首先, 利用磁控溅射在石英基片上沉积 Cr 薄膜作为栅电极, 之后采用 ALD 生长 Al₂O₃ 绝缘层, 然后通过磁控溅射沉积超薄 IGZO 层和 25 nm 的 a-Ga₂O₃ 薄膜。研究发现, 过厚的 IGZO 层将导致器件的亚阈值摆幅增加, 将其归因于 IGZO 薄层中电子累积导致的屏蔽作用的增强。

此外, 氧气通量的增加则导致明显的迟滞效应, 将其归因于薄膜生长速度的下降导致溅射时间的增加, 从而在界面处引入了过多的缺陷。优化后, DAL TFT 器件表现出稳定和优异的栅控能力, 且具备良好的光响应特性。器件的开关电流比达到 10^8 , 迁移率为 $8.3 \text{ cm}^2/\text{V}$, 亚阈值摆幅为 $0.36 \text{ V}/\text{dec}$ 。在 254 nm 光照下, 器件具有 10^8 的光暗电流比、 $4.8 \times 10^3 \text{ A}/\text{W}$ 的响应度和 $8 \times 10^{15} \text{ Jones}$ 的探测率, 但紫外-可见光抑制比 (R254/R400) 只有 64。

4.4 阵列型器件

图像传感器是日盲紫外探测器的主要应用方向之一, 想要实现大面积的日盲紫外成像, 则需要构建探测器阵列。图 14(a) 到 14(f) 展示了近期的部分成像效果示意图, 不难看出, 探测器单元的集成度和灵敏度是影响成像分辨率与对比度的关键因素。

2019 年, Chen 等^[80] 通过折纸法在 PET 基板上生长 3D a-Ga₂O₃ 日盲紫外探测器阵列。如图 15(a) 所示, 器件包含 24 个光电探测器单元, 分布在 8 个臂上,

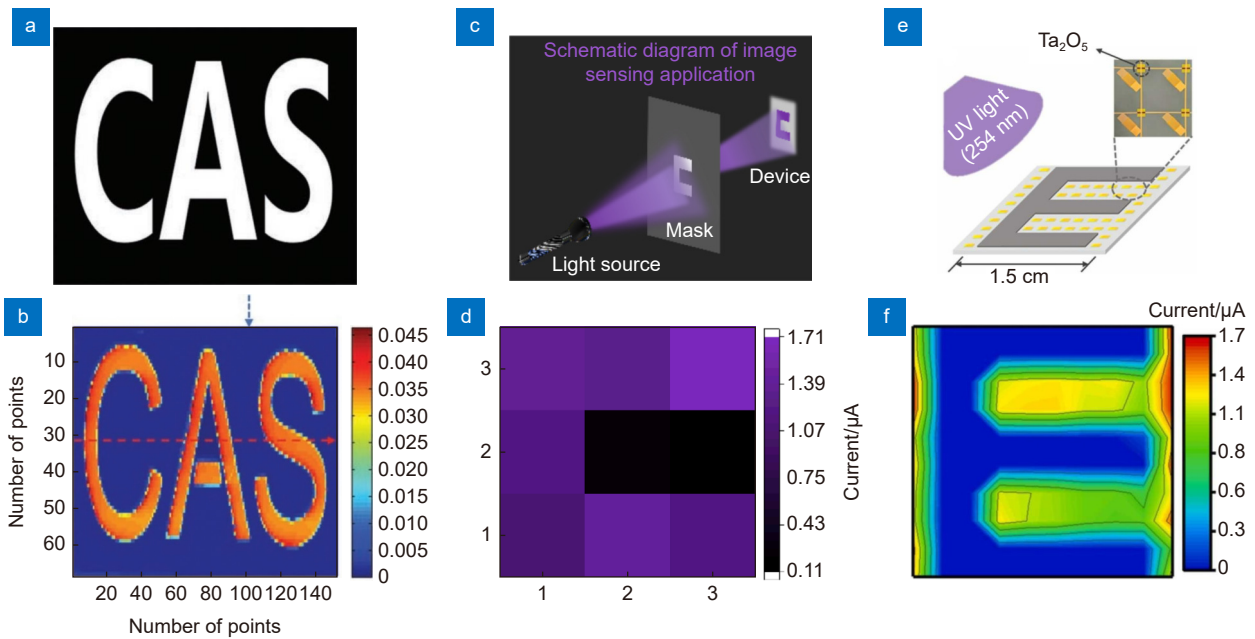


图 14 (a) 带有“CAS”字样的掩模版和 (b) 对应成像系统获得的图像^[74]; (c) 光学成像系统示意图以及 (d) 获得的“C”字图样^[82]; (e) 探测器阵列示意图以及 (f) 获得的“E”字图样^[83]

Fig. 14 (a) The photomask with letters “CAS” and (b) the image obtained from the imaging system^[74]; (c) Schematic diagram of the optical imaging system and (d) the obtained “C” pattern^[82]; (e) Schematic diagram of the PDs array and (f) the obtained “E” pattern^[83]

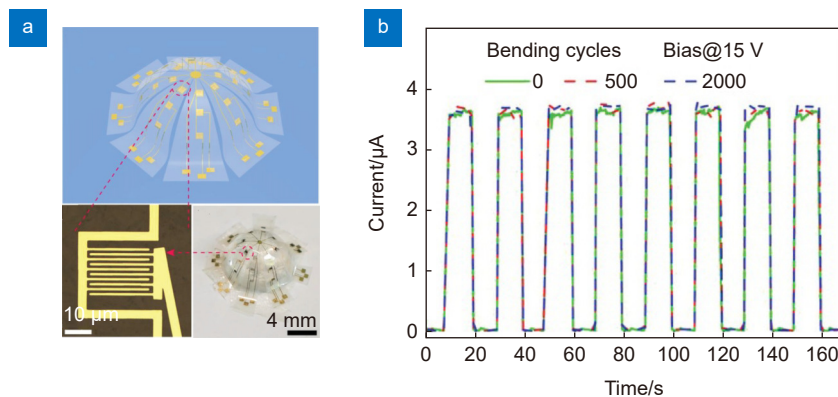


图 15 (a) 三维 Ga₂O₃ 光电探测器阵列的示意图、实物照片以及单个光电探测器单元的显微镜图像; (b) 在不弯曲的情况下以及在 500 和 2000 次弯曲循环后, 光电探测器在 15 V 偏压下的 I-T 曲线^[80]

Fig. 15 (a) Schematic of the 3D Ga₂O₃ photodetector array, photograph and microscope image of an individual photodetector cell; (b) I-T curves of the photodetector at 15 V without bending and after 500 and 2000 bending cycles^[80]

每个臂上的 3 个探测器单元位于半球的不同纬度。每个单元都是一个独立的 MSM 型探测器, 由 5 对长 250 μm 、宽 10 μm 、间距 10 μm 的叉指组成, 且性能一致。探测器单元的暗电流为 0.17 nA, 峰值响应度约为 8.9 A/W, 外量子效率为 4450%, 截止波长为 268 nm, 紫外-可见光抑制比大于 10^3 , 日盲抑制比 (250 nm/300 nm) 则超过 10^2 。经过 2000 次弯曲循环后, 器件依然具有稳定的性能 (图 15(b))。该器件可以实现实时光轨迹捕捉和多点光空间分布识别等功能。

2021 年, Qin 等^[81] 利用磁控溅射沉积 a-Ga₂O₃ 薄膜, 并在 N₂ 气氛以及 400 °C 下进行了退火处理。其制备的日盲紫外探测器的光暗电流比达到 3.9×10^7 , 响应度高达 733 A/W, 恢复时间低至 18 ms, 探测率高达 3.9×10^{16} Jones。通过扫描电子显微镜 (SEM) 和原子力显微镜 (AFM) 观测到, 退火后的 a-Ga₂O₃ 薄膜表面形貌光滑、均匀度高。使用开尔文探针力显微镜 (KPFM) 对器件行为进行观测, 结合密度泛函理论 (DFT) 计算分析表明, 沉积后退火处理增加了 Ti/Au 金属层与 a-Ga₂O₃ 界面处的 V₀ 数量, 带来肖特基势垒降低效应, 因此具有较高的内部增益。在此基础上, 制作了大尺寸、高均匀性的 32 × 32 图像传感器阵列, 获得清晰的目标图像。

2022 年, Huang 等^[82] 利用磁控溅射在蓝宝石衬底上沉积了 a-Ga₂O₃ 薄膜, 并以石墨碳作为电极, 制备了日盲紫外探测器。测试表明, 碳电极在整个日盲区都具有超过 90% 的透射率, 从而大大增加了器件的有效照光面积。在 254 nm 光照下, 器件具有 16.34 A/W 的响应, 1.19×10^{13} Jones 的探测率和 7979% 的外量子效率。以此为基础制作了 3 × 3 的探测器阵列, 获得了目标的“C”字型图像 (图 14(d))。

同年, Ji 等^[83] 利用磁控溅射生长了 a-Ga₂O₃ 薄膜, 并制备了非对称式的肖特基光电二极管。器件的响应度高达 1021.8 A/W, 光暗电流比达到 2.3×10^6 , 响应/恢复时间低至 144/208 ms, 探测率更是达到 1.66×10^{16} Jones。探测器优异的性能归因于 a-Ga₂O₃ 薄膜中大量的氧空位带来的高质量的肖特基接触。在此基础上制作了 10 × 10 的探测器阵列, 实现了具有高对比度的“E”字符成像 (图 14(f))。

5 总结和展望

相较于单晶或外延 Ga₂O₃, a-Ga₂O₃ 薄膜具有制备

温度低、制备工艺简单、衬底相容性高等优点, 在日盲紫外探测器领域展现出巨大的发展潜力, 近年来逐渐被该领域研究人员所重视。2017 年以来, 随着研究的日趋深入和优化, a-Ga₂O₃ 日盲紫外探测器性能获得大幅提升, 相关研究成果也受到越来越多的关注。

首先, a-Ga₂O₃ 薄膜的制备是影响探测器性能的基本要素。薄膜生长过程中的气体流量、工作压力、衬底偏压、生长温度、薄膜厚度以及沉积后退火处理等, 都会对器件性能造成影响。通过对上述工艺参数的优化, 可以对薄膜内部氧空位的数量进行控制, 从而对探测器的响应速度和响应度等关键参数进行精确调控。上述制备工艺的研究已经相对比较成熟, 目前研究的重心正逐步走向其他维度。

掺杂/合金化是调控 a-Ga₂O₃ 薄膜特性的有效手段之一。a-Ga₂O₃ 的载流子迁移率偏低, 通过引入 In 和 Cd 等杂质可以有效提高材料的载流子迁移率, 进而提高器件的电输运能力。而且, 由于杂质陷阱能级的引入, 器件的内部增益有可能会进一步提高, 这对于获得高响应度起到积极的作用, 但响应速度的恶化是必须兼顾的问题。此外, 掺杂/合金化还可以调节材料的带隙。但考虑到 a-Ga₂O₃ 自身的带隙与日盲紫外波段匹配较好, 因此 In 等杂质的引入导致的带隙变窄以及器件响应波长的红移, 可能对日盲紫外探测器的波长选择性带来不利, 这是需要权衡的一个重点。目前, 对于在 a-Ga₂O₃ 薄膜中进行掺杂/合金化的研究还处在起步阶段, 尚需要进一步的深入探索。

构筑结型器件是优化探测器性能的另一个维度, 尤其是针对探测速度而言。在内建电场的作用下, 光生电子-空穴对通常能够快速分离, 从而不易被陷阱俘获, 这使得结型器件理论上具有更快的响应速度。同时, 空间电荷区以及势垒的存在, 还有助于抑制器件的暗电流, 增强探测器对微弱信号的监测能力。已有研究发现, 基于肖特基结的 a-Ga₂O₃ 雪崩光电二极管, 具有极高响应度的同时, 并没有牺牲响应速度。此外, 研究证实能与 a-Ga₂O₃ 构筑结型器件的材料很多, 这其中包括 Si、ITO 和石墨烯等, 但都或多或少面临大量界面态的问题, 这会严重影响甚至恶化探测器的性能。因此, 选取合适的材料以及构建良好的界面都是未来 a-Ga₂O₃ 结型器件研究的重点。

TFT 型器件出色的增益放大的能力以及栅压脉冲对于 PPC 效应的抑制作用已经得到证实。但由于 a-

Ga₂O₃ 自身的迁移率极低, 其构建的 TFT 型器件, 很难实现有效的电流调制。除了摸索严苛且狭窄的工艺窗口以外, 对 a-Ga₂O₃ 薄膜进行掺杂/合金化, 是实现 TFT 型器件的一个有效的解决方案。但正如之前所述, 因此带来的带隙变窄、响应波长红移则使得杂质的剂量必须得到严苛控制。

柔性器件和阵列型器件, 是研究人员针对探测器在实际场景中的应用而开辟的研究方向。前者的难点在于柔性衬底的选择以及如何柔性衬底上生长出高

质量的 a-Ga₂O₃ 薄膜, 而后者在于高分辨图像传感器对探测器的集成度、均匀性和灵敏度的高要求。目前两个方向的研究都取得了阶段性的成果, 发展态势良好。

最后, 我们将不同器件类型的 a-Ga₂O₃ 日盲紫外探测器的关键性能指标归纳如下 (表 1)。不难看出, a-Ga₂O₃ 是极具潜力的日盲紫外探测材料, 而目前该领域的研究尚处于起步阶段, 无论是材料特性还是器件机理, 尚需要进一步完善和挖掘。

表 1 a-Ga₂O₃ 日盲紫外探测器性能参数汇总Table 1 Summary of parameters of recently reported a-Ga₂O₃ SBPDs

Structure	Material	Method	$I_{\text{dark}}/\text{nA}$	$R/(\text{A/W})$	$D^*/(\text{Jones})$	t/s	t_d/s	Ref.
MSM	a-Ga ₂ O ₃	RFMS	0.34	70.26	1.2×10^{14}	0.41/2.04	0.02/0.35	[30]
	a-Ga ₂ O ₃	ALD	0.20	45.11	—	2.9×10^{-6}	1.48×10^{-4}	[31]
	a-Ga ₂ O ₃	RFMS	$\sim 10^{-3}$	0.19	—	—	$1.91/8.07 \times 10^{-5}$	[32]
	a-Ga ₂ O ₃	RFMS	4.9	436.3	—	8×10^{-8}	2.1×10^{-4}	[57]
	a-Ga ₂ O ₃	RFMS	49.4	138	—	0.52/3.88	0.32/4.00	[59]
	a-Ga ₂ O ₃	ALD	$\sim 10^{-4}$	33.9	—	0.02/0.07	0.02/0.04	[61]
	a-Ga ₂ O ₃	RFMS	1.27×10^{-3}	0.19	8.39×10^{13}	0.048/0.419	0.036	[62]
	In: a-Ga ₂ O ₃	RFMS	0.029	0.26	—	—	0.02/0.75	[33]
	In: a-Ga ₂ O ₃	RFMS	—	18.06	—	$0.49/1.33 \times 10^{-5}$	$0.23/2.3 \times 10^{-3}$	[63]
	Mg: a-Ga ₂ O ₃	MOCVD	0.048	0.14	—	~ 0.02	~ 0.15	[42]
	Tm: a-Ga ₂ O ₃	PLD	0.036	0.447	2.26×10^{12}	0.07	0.02	[64]
	a-Ga ₂ O ₃	RFMS	0.11	43.99	—	6.14	2.32	[65]
Junction	a-Ga ₂ O ₃ /ITO	RFMS	~ 1	5.9×10^4	1.8×10^{14}	—	—	[70]
	a-Ga ₂ O ₃ /p-Si	RFMS	1.04×10^5	9.97×10^{-3}	—	2.45×10^{-3}	1.83×10^{-3}	[71]
	a-Ga ₂ O ₃ /ZnO	ALD	—	7.97×10^{-3}	1.16×10^{11}	0.15	1.1	[72]
	a-Ga ₂ O ₃ /GR	RFMS	$\sim 10^{-3}$	22.75	8.2×10^{13}	—	—	[73]
TFT	a-Ga ₂ O ₃	RFMS	100	4.1×10^3	2.5×10^{13}	50	400	[74]
	a-Ga ₂ O ₃	RFMS	$\sim 10^{-3}$	5.67×10^3	1.87×10^{15}	—	5×10^{-3}	[75]
	CdO: a-Ga ₂ O ₃	SPD	1.61×10^{-3}	2.17	1.71×10^{12}	—	—	[76]
	a-Ga ₂ O ₃	mist-CVD	—	2.3×10^3	1.87×10^{14}	10	6	[77]
	a-Ga ₂ O ₃	RFMS	—	10^4	1×10^{15}	—	—	[78]
	a-Ga ₂ O ₃ /IGZO	RFMS	$\sim 10^{-4}$	4.8×10^3	8×10^{15}	—	0.096	[79]
Array	a-Ga ₂ O ₃	RFMS	0.17	8.9	—	$< 1.5 \times 10^{-5}$	$0.3/1.7 \times 10^{-3}$	[80]
	a-Ga ₂ O ₃	RFMS	3×10^{-4}	733	3.9×10^{16}	$< 1 \times 10^{-3}$	0.018/0.091	[81]
	a-Ga ₂ O ₃	RFMS	16.4	16.34	1.19×10^{13}	0.10/1.73	0.20/3.40	[82]
	a-Ga ₂ O ₃	RFMS	6.6×10^{-3}	1021.8	1.66×10^{16}	0.144	0.208	[83]

参考文献

- [1] Xu J J, Zheng W, Huang F. Gallium oxide solar-blind ultraviolet photodetectors: a review[J]. *J Mater Chem C*, 2019, **7**(29): 8753–8770.
- [2] Xu G J, Su S J. The theory of ultraviolet photodetector and extensive application[J]. *J Yunnan Univ (Nat Sci Ed)*, 2001, **23**(4): 275–278,282.
徐国钧, 苏绍基. 紫外光电探测器的原理及其广泛应用[J]. *云南大学学报 (自然科学版)*, 2001, **23**(4): 275–278,282.
- [3] Razeghi M, Rogalski A. Semiconductor ultraviolet detectors[J]. *J Appl Phys*, 1996, **79**(10): 7433–7473.
- [4] Qin Y, Long S B, Dong H, et al. Review of deep ultraviolet photodetector based on gallium oxide[J]. *Chin Phys B*, 2019, **28**(1): 018501.
- [5] Guo D Y, Su Y L, Shi H Z, et al. Self-powered ultraviolet photodetector with superhigh photoresponsivity (3.05 A/W) based on the GaN/Sn: Ga₂O₃ pn junction[J]. *ACS Nano*, 2018, **12**(12): 12827–12835.
- [6] Li Y B, Tokizono T, Liao M Y, et al. Efficient assembly of bridged β -Ga₂O₃ nanowires for solar-blind photodetection[J]. *Adv Funct Mater*, 2010, **20**(22): 3972–3978.
- [7] Pratiyush A S, Krishnamoorthy S, Solanke S V, et al. High responsivity in molecular beam epitaxy grown β -Ga₂O₃ metal semiconductor metal solar blind deep-UV photodetector[J]. *Appl Phys Lett*, 2017, **110**(22): 221107.
- [8] Chen M X, Zhao B, Hu G F, et al. Piezo-phototronic effect modulated deep UV photodetector based on ZnO-Ga₂O₃ heterojunction microwire[J]. *Adv Funct Mater*, 2018, **28**(14): 1706379.
- [9] Zhang W L, Çakıroğlu O, Al-Enizi A, et al. Solvent-free fabrication of broadband WS₂ photodetectors on paper[J]. *Opto-Electron Adv*, 2023, **6**: 220101.
- [10] Ohtsu M. History, current developments, and future directions of near-field optical science[J]. *Opto-Electron Adv*, 2020, **3**(3): 190046.
- [11] Qian Y Z, Yang Z Y, Huang Y H, et al. Directional high-efficiency nanowire LEDs with reduced angular color shift for AR and VR displays[J]. *Opto-Electron Sci*, 2022, **1**(12): 220021.
- [12] Min J H, Lee K, Chung T H, et al. Large-scale and high-quality III-nitride membranes through microcavity-assisted crack propagation by engineering tensile-stressed Ni layers[J]. *Opto-Electron Sci*, 2022, **1**(10): 220016.
- [13] Yalagala B P, Dahiya A S, Dahiya R. ZnO nanowires based degradable high-performance photodetectors for eco-friendly green electronics[J]. *Opto-Electron Adv*, 2023, **6**(2): 220020.
- [14] Chen Y R, Zhang Z W, Jiang H, et al. The optimized growth of AlN templates for back-illuminated AlGaIn-based solar-blind ultraviolet photodetectors by MOCVD[J]. *J Mater Chem C*, 2018, **6**(18): 4936–4942.
- [15] Lu Y J, Lin C N, Shan C X. Optoelectronic diamond: growth, properties, and photodetection applications[J]. *Adv Opt Mater*, 2018, **6**(20): 1800359.
- [16] Chen X, Liu K W, Wang X, et al. Performance enhancement of a ZnMgO film UV photodetector by HF solution treatment[J]. *J Mater Chem C*, 2017, **5**(40): 10645–10651.
- [17] Guo D Y, Wu Z P, Li P G, et al. Fabrication of β -Ga₂O₃ thin films and solar-blind photodetectors by laser MBE technology[J]. *Opt Mater Express*, 2014, **4**(5): 1067–1076.
- [18] Kong W Y, Wu G A, Wang K Y, et al. Graphene- β -Ga₂O₃ heterojunction for highly sensitive deep UV photodetector application[J]. *Adv Mater*, 2016, **28**(48): 10725–10731.
- [19] Luan S Z, Dong L P, Jia R X. Analysis of the structural, anisotropic elastic and electronic properties of β -Ga₂O₃ with various pressures[J]. *J Cryst Growth*, 2019, **505**: 74–81.
- [20] Feng P, Zhang J Y, Li Q H, et al. Individual β -Ga₂O₃ nanowires as solar-blind photodetectors[J]. *Appl Phys Lett*, 2006, **88**(15): 153107.
- [21] Zou R J, Zhang Z Y, Liu Q, et al. High detectivity solar-blind high-temperature deep-ultraviolet photodetector based on multi-layered (100) facet-oriented β -Ga₂O₃ nanobelts[J]. *Small*, 2014, **10**(9): 1848–1856.
- [22] Oshima T, Okuno T, Arai N, et al. Vertical solar-blind deep-ultraviolet Schottky photodetectors based on β -Ga₂O₃ substrates[J]. *Appl Phys Express*, 2008, **1**(1): 011202.
- [23] Hou S, Liu Q, Xing Z Y, et al. Effects of Sn doping on Ga₂O₃-based solar blind photodetectors[J]. *Opto-Electron Eng*, 2019, **46**(10): 190011.
侯爽, 刘庆, 邢志阳, 等. Sn掺杂对Ga₂O₃基日盲紫外探测器性能的影响研究[J]. *光电工程*, 2019, **46**(10): 190011.
- [24] Suzuki R, Nakagomi S, Kokubun Y, et al. Enhancement of responsivity in solar-blind β -Ga₂O₃ photodiodes with a Au Schottky contact fabricated on single crystal substrates by annealing[J]. *Appl Phys Lett*, 2009, **94**(22): 222102.
- [25] Liu Z, Wang X, Liu Y Y, et al. A high-performance ultraviolet solar-blind photodetector based on a β -Ga₂O₃ Schottky photodiode[J]. *J Mater Chem C*, 2019, **7**(44): 13920–13929.
- [26] Liu Z, Li S, Yan Z Y, et al. Construction of a β -Ga₂O₃-based metal-oxide-semiconductor-structured photodiode for high-performance dual-mode solar-blind detector applications[J]. *J Mater Chem C*, 2020, **8**(15): 5071–5081.
- [27] Guo D Y, Zhao X L, Zhi Y S, et al. Epitaxial growth and solar-blind photoelectric properties of corundum-structured α -Ga₂O₃ thin films[J]. *Mater Lett*, 2016, **164**: 364–367.
- [28] Pavesi M, Fabbri F, Boschi F, et al. ϵ -Ga₂O₃ epilayers as a material for solar-blind UV photodetectors[J]. *Mater Chem Phys*, 2018, **205**: 502–507.
- [29] Teng Y, Song L X, Ponchel A, et al. Self-assembled metastable γ -Ga₂O₃ nanoflowers with hexagonal nanopetals for solar-blind photodetection[J]. *Adv Mater*, 2014, **26**(36): 6238–6243.
- [30] Qian L X, Wu Z H, Zhang Y Y, et al. Ultrahigh-responsivity, rapid-recovery, solar-blind photodetector based on highly nonstoichiometric amorphous gallium oxide[J]. *ACS Photonics*, 2017, **4**(9): 2203–2211.
- [31] Lee S H, Kim S B, Moon Y J, et al. High-responsivity deep-ultraviolet-selective photodetectors using ultrathin gallium oxide films[J]. *ACS Photonics*, 2017, **4**(11): 2937–2943.
- [32] Cui S J, Mei Z X, Zhang Y H, et al. Room-temperature fabricated amorphous Ga₂O₃ high-response-speed solar-blind photodetector on rigid and flexible substrates[J]. *Adv Opt Mater*, 2017, **5**(19): 1700454.
- [33] Chen K Y, Hsu C C, Yu H C, et al. The effect of oxygen vacancy concentration on indium gallium oxide solar blind photodetector[J]. *IEEE Trans Electron Devices*, 2018, **65**(5): 1817–1822.
- [34] Stepanov S I, Nikolaev V I, Bougrov V E, et al. Gallium oxide: properties and applications—a review[J]. *Rev Adv Mater Sci*, 2016, **44**(1): 63–86.
- [35] Yu F P, Ou S L, Wu D S. Pulsed laser deposition of gallium oxide films for high performance solar-blind photodetectors[J]. *Opt Mater Express*, 2015, **5**(5): 1240–1249.

- [36] Wang Y H, Cui W J, Yu J, et al. One-step growth of amorphous/crystalline Ga₂O₃ phase junctions for high-performance solar-blind photodetection[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019, **11**(49): 45922–45929.
- [37] Nieminen M, Niinistö L, Rauhalta E. Growth of gallium oxide thin films from gallium acetylacetonate by atomic layer epitaxy[J]. *J Mater Chem*, 1996, **6**(1): 27–31.
- [38] Kim N H, Kim H W, Chang S, et al. Amorphous gallium oxide nanowires synthesized by metalorganic chemical vapor deposition[J]. *Mater Sci Eng B*, 2004, **111**(2–3): 131–134.
- [39] Zhao J L, Sun X W, Ryu H, et al. UV and visible electroluminescence from a Sn: Ga₂O₃/n⁺-Si heterojunction by metal-organic chemical vapor deposition[J]. *IEEE Trans Electron Devices*, 2011, **58**(5): 1447–1451.
- [40] Takiguchi Y, Miyajima S. Effect of post-deposition annealing on low temperature metalorganic chemical vapor deposited gallium oxide related materials[J]. *J Cryst Growth*, 2017, **468**: 129–134.
- [41] Kobayashi E, Boccard M, Jeangros N, et al. Amorphous gallium oxide grown by low-temperature PECVD[J]. *J Vac Sci Technol A*, 2018, **36**(2): 021518.
- [42] Zhang D, Du Z, Ma M H, et al. Enhanced performance of solar-blind ultraviolet photodetector based on Mg-doped amorphous gallium oxide film[J]. *Vacuum*, 2019, **159**: 204–208.
- [43] Guo D Y, Wu Z P, An Y H, et al. Unipolar resistive switching behavior of amorphous gallium oxide thin films for nonvolatile memory applications[J]. *Appl Phys Lett*, 2015, **106**(4): 042105.
- [44] Shi Q, Wang Q R, Zhang D, et al. Structural, optical and photoluminescence properties of Ga₂O₃ thin films deposited by vacuum thermal evaporation[J]. *J Lumin*, 2018, **206**: 53–58.
- [45] Kalygina V M, Vishnikina V V, Zarubin A N, et al. Effect of annealing in argon on the properties of thermally deposited gallium-oxide films[J]. *Semiconductors*, 2013, **47**(8): 1130–1136.
- [46] Rao P, Kumar S. Influence of post-deposition annealing in air and vacuum on the properties of thermally evaporated gallium oxide films[J]. *Superlattices Microstruct*, 2014, **70**: 117–130.
- [47] Yi C, Liang H W, Yang L, et al. Influence of N₂ and O₂ annealing treatment on the optical bandgap of polycrystalline Ga₂O₃: Cu films[J]. *Mater Sci Semicond Process*, 2013, **16**(5): 1303–1307.
- [48] Cabello G, Lillo L, Caro C, et al. Evaluation on the optical properties of Ga₂O_{3-x} thin films co-doped with Tb³⁺ and transition metals (Mn²⁺, Cr³⁺) prepared by a photochemical route[J]. *Ceram Int*, 2013, **39**(3): 2443–2450.
- [49] Cabello G, Araneda A, Lillo L, et al. Application of photochemical method in the synthesis of Ga₂O_{3-x} thin films co-doped with terbium and europium[J]. *Solid State Sciences*, 2014, **27**: 24–29.
- [50] Petitmangin A, Hébert C, Perrière J, et al. Metallic clusters in nonstoichiometric gallium oxide films[J]. *J Appl Phys*, 2011, **109**(1): 013711.
- [51] Hébert C, Petitmangin A, Perrière J, et al. Phase separation in oxygen deficient gallium oxide films grown by pulsed-laser deposition[J]. *Mater Chem Phys*, 2012, **133**(1): 135–139.
- [52] Kumar S S, Rubio E J, Noor-A-alam M, et al. Structure, morphology, and optical properties of amorphous and nanocrystalline gallium oxide thin films[J]. *J Phys Chem C*, 2013, **117**(8): 4194–4200.
- [53] Ramana C V, Rubio E J, Barraza C D, et al. Chemical bonding, optical constants, and electrical resistivity of sputter-deposited gallium oxide thin films[J]. *J Appl Phys*, 2014, **115**(4): 043508.
- [54] Li X, Lu H L, Ma H P, et al. Chemical, optical, and electrical characterization of Ga₂O₃ thin films grown by plasma-enhanced atomic layer deposition[J]. *Curr Appl Phys*, 2019, **19**(2): 72–81.
- [55] Han Z Y. Research on amorphous gallium oxide based phototransistor and imaging system[D]. Beijing: Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, 2021. <https://doi.org/10.27604/d.cnki.gwlys.2021.000061>.
韩祖银. 非晶氧化镓基光电晶体管和成像系统研究[D]. 北京: 中国科学院大学(中国科学院物理研究所), 2021. <https://doi.org/10.27604/d.cnki.gwlys.2021.000061>.
- [56] Zhang Y F, Chen X H, Xu Y, et al. Transition of photoconductive and photovoltaic operation modes in amorphous Ga₂O₃-based solar-blind detectors tuned by oxygen vacancies[J]. *Chin Phys B*, 2019, **28**(2): 028501.
- [57] Han S, Huang X L, Fang M Z, et al. High-performance UV detectors based on room-temperature deposited amorphous Ga₂O₃ thin films by RF magnetron sputtering[J]. *J Mater Chem C*, 2019, **7**(38): 11834–11844.
- [58] Li Z, Xu Y, Zhang J Q, et al. Flexible solar-blind Ga₂O₃ ultraviolet photodetectors with high responsivity and photo-to-dark current ratio[J]. *IEEE Photonics J*, 2019, **11**(6): 1–9.
- [59] Zhu W H, Xiong L X, Si J W, et al. Influence of deposition temperature on amorphous Ga₂O₃ solar-blind ultraviolet photodetector[J]. *Semicond Sci Technol*, 2020, **35**(5): 055037.
- [60] Pei Y, Liang L Y, Wang X L, et al. Substrate-bias-aided preparation and properties of amorphous gallium oxide films and their deep-ultraviolet photodetectors[J]. *Ceram Int*, 2021, **47**(22): 32138–32143.
- [61] Yang Y, Liu W M, Huang T T, et al. Low Deposition temperature amorphous ALD-Ga₂O₃ thin films and decoration with mos2 multilayers toward flexible solar-blind photodetectors[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2021, **13**(35): 41802–41809.
- [62] Zhang T, Guan D G, Liu N T, et al. Room temperature fabrication and post-annealing treatment of amorphous Ga₂O₃ photodetectors for deep-ultraviolet light detection[J]. *Appl Phys Express*, 2022, **15**(2): 022007.
- [63] Fang M Z, Zhao W G, Li F F, et al. Fast response solar-blind photodetector with a quasi-Zener tunneling effect based on amorphous in-doped Ga₂O₃ thin films[J]. *Sensors*, 2019, **20**(1): 129.
- [64] Qu Q L, Liu Q, Chen L F, et al. Flexible fast responding solar-blind photodetectors based on (TmGa)₂O₃ films grown on mica[J]. *Appl Phys Lett*, 2022, **120**(12): 122108.
- [65] Kumar N, Arora K, Kumar M. High performance, flexible and room temperature grown amorphous Ga₂O₃ solar-blind photodetector with amorphous indium-zinc-oxide transparent conducting electrodes[J]. *J Phys D Appl Phys*, 2019, **52**(33): 335103.
- [66] Xuan X M, Wang J H, Mao Y Q, et al. Flexible transparent solar blind ultraviolet photodetector based on amorphous Ga₂O₃ grown on mica substrate[J]. *Acta Phys Sin*, 2021, **70**(23): 238502.
玄鑫鑫, 王加恒, 毛彦琦, 等. 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[J]. *物理学报*, 2021, **70**(23): 238502.
- [67] Xiao S Y, Deng Y, Chen Z Y, et al. Flexible and highly stable solar-blind photodetector based on room-temperature synthesis of amorphous Ga₂O₃ film[J]. *J Phys D Appl Phys*,

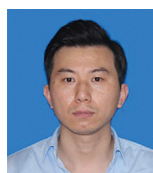
- 2020, **53**(48): 484004.
- [68] Wang S L, Wu C, Wu F M, et al. Flexible, transparent and self-powered deep ultraviolet photodetector based on Ag NWs/amorphous gallium oxide Schottky junction for wearable devices[J]. *Sens Actuators A Phys*, 2021, **330**: 112870.
- [69] Xiong L X, Zhang L, Lv Q P, et al. Amorphous gallium oxide (a-Ga₂O₃)-based high-temperature bendable solar-blind ultraviolet photodetector[J]. *Semicond Sci Technol*, 2021, **36**(4): 045010.
- [70] Wang Y H, Li H R, Cao J, et al. Ultrahigh gain solar blind avalanche photodetector using an amorphous Ga₂O₃-based heterojunction[J]. *ACS Nano*, 2021, **15**(10): 16654–16663.
- [71] Cao J, Chen L, Chen X, et al. Performance improvement of amorphous Ga₂O₃/P-Si deep ultraviolet photodetector by oxygen plasma treatment[J]. *Crystals*, 2021, **11**(10): 1248.
- [72] Ni D W, Wang Y J, Li A S, et al. ALD oxygen vacancy-rich amorphous Ga₂O₃ on three-dimensional urchin-like ZnO arrays for high-performance self-powered solar-blind photodetectors [J]. *Nanoscale*, 2022, **14**(8): 3159–3165.
- [73] Wang Y H, Yang Z B, Li H R, et al. Ultrasensitive flexible solar-blind photodetectors based on graphene/amorphous Ga₂O₃ van der Waals heterojunctions[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2020, **12**(42): 47714–47720.
- [74] Qin Y, Long S B, He Q M, et al. Amorphous gallium oxide-based gate-tunable high-performance thin film phototransistor for solar-blind imaging[J]. *Adv Electron Mater*, 2019, **5**(7): 1900389.
- [75] Han Z Y, Liang H L, Huo W X, et al. Boosted UV photodetection performance in chemically etched amorphous Ga₂O₃ thin-film transistors[J]. *Adv Opt Mater*, 2020, **8**(8): 1901833.
- [76] Xiao X, Liang L Y, Pei Y, et al. Solution-processed amorphous Ga₂O₃: CdO TFT-type deep-UV photodetectors[J]. *Appl Phys Lett*, 2020, **116**(19): 192102.
- [77] Xu Y, Cheng Y L, Li Z, et al. High-performance gate tunable solar blind ultraviolet phototransistors based on amorphous Ga₂O₃ films grown by mist chemical vapor deposition[J]. *Nano Select*, 2021, **2**(11): 2112–2120.
- [78] Pintor-Monroy M I, Reyes-Banda M G, Avila-Avendano C, et al. Tuning electrical properties of amorphous Ga₂O₃ thin films for deep UV phototransistors[J]. *IEEE Sensors J*, 2021, **21**(13): 14807–14814.
- [79] Han Z Y, Song S, Liang H L, et al. High-performance IGZO/Ga₂O₃ dual-active-layer thin film transistor for deep UV detection[J]. *Appl Phys Lett*, 2022, **120**(26): 262102.
- [80] Chen Y C, Lu Y J, Liao M Y, et al. 3D solar-blind Ga₂O₃ photodetector array realized via origami method[J]. *Adv Funct Mater*, 2019, **29**(50): 1906040.
- [81] Qin Y, Li L H, Yu Z A, et al. Ultra-high performance amorphous Ga₂O₃ photodetector arrays for solar-blind imaging[J]. *Adv Sci*, 2021, **8**(20): 2101106.
- [82] Huang Z H, Zhou S R, Chen L R, et al. Fully transparent amorphous Ga₂O₃-based solar-blind ultraviolet photodetector with graphitic carbon electrodes[J]. *Crystals*, 2022, **12**(10): 1427.
- [83] Ji X Q, Yin X M, Yuan Y Z, et al. Amorphous Ga₂O₃ Schottky photodiodes with high-responsivity and photo-to-dark current ratio[J]. *J Alloys Comp*, 2023, **933**: 167735.

作者简介



肖演 (1998-), 男, 硕士研究生, 主要从事电子信息材料与元器件的研究。

E-mail: 202021020723@std.uestc.edu.cn



【通信作者】钱凌轩 (1981-), 男, 博士, 教授, 主要从事半导体器件研究。

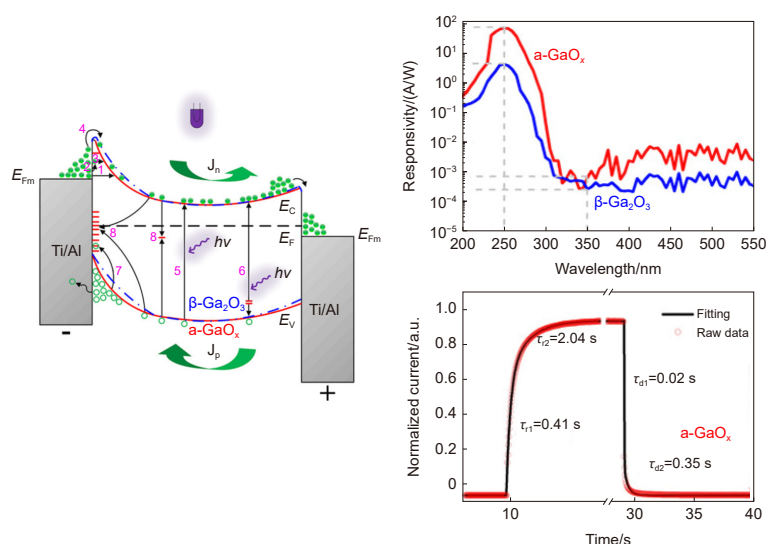
E-mail: lxqian@uestc.edu.cn



扫描二维码, 获取PDF全文

Research progress of solar-blind UV photodetectors based on amorphous gallium oxide

Xiao Yan, Yang Sishuo, Cheng Lingyun, Zhou You, Qian Lingxuan*



Schematic energy band and photoelectric performance diagrams of the MSM PDs

Overview: Due to the absorption of ozone in the stratosphere, ultraviolet radiation of 200-280 nm barely reaches the ground, so this band is usually called as the solar-blind region. The ultraviolet detector working in the solar-blind region naturally has the advantages of low background noise, high anti-interference ability, and all-weather operation. Moreover, due to the absorption of the atmosphere, the transmission distance of communication signal in the solar-blind region is controllable, and the risk of eavesdropping is low. Therefore, the solar-blind UV photodetector has very important application value in the fields of UV monitoring, space safety communication, and optical imaging.

Gallium oxide (Ga_2O_3) has an extremely wide band gap (4.4-5.3 eV), almost covering the entire solar-blind UV region, and is considered as one of the most ideal materials for the preparation of solar-blind UV photodetectors. Compared with the single crystal or epitaxy materials, amorphous gallium oxide ($\text{a-Ga}_2\text{O}_3$) thin film has lower preparation temperature, more flexible substrate selection, and better uniformity. Therefore, it has become a new research hotspot in the field of Ga_2O_3 solar-blind UV detection in most recent years.

The $\text{a-Ga}_2\text{O}_3$ -based solar-blind UV photodetectors are mainly divided into MSM, junction, TFT and array types. The MSM device is based on two back-to-back Schottky diodes, often with interdigitated metal electrodes. It is the most widely used because of its simple structure and high responsivity. Junction-type devices are mainly constructed in two ways, one is to form a heterojunction with another semiconductor, and the other is to form a Schottky junction with metal. Under the influence of built-in electric field, the photogenerated electron-hole pairs are separated rapidly, which guarantees the device a faster response speed. Meanwhile, dark current can also be suppressed due to the existence of barrier at the interface. The TFT device is added with a control gate on the basis of the structure of the two-terminal device. The suitable selection of gate voltage can make carriers accumulate in the channel, thus amplifying the gain. In addition, the application of gate voltage pulse might accelerate the non-equilibrium carriers' recombination and improve the recovery speed of the device. Array devices construct several detector units into a large area array to realize solar-blind UV imaging.

Xiao Y, Yang S S, Cheng L Y, et al. Research progress of solar-blind UV photodetectors based on amorphous gallium oxide[J]. *Opto-Electron Eng*, 2023, 50(6): 230005; DOI: [10.12086/oe.2023.230005](https://doi.org/10.12086/oe.2023.230005)

Foundation item: National Natural Science Foundation of China (62174025)

National Key Laboratory of Electronic Thin Films and Integrated Devices, School of Integrated Circuit Science and Engineering (Exemplary School of Microelectronics), University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu, Sichuan 611731, China

* E-mail: lxqian@uestc.edu.cn