



超宽禁带半导体 β -Ga₂O₃及深紫外透明电极、日盲探测器的研究进展

郭道友 李培刚 陈政委 吴真平 唐为华

Ultra-wide bandgap semiconductor of β -Ga₂O₃ and its research progress of deep ultraviolet transparent electrode and solar-blind photodetector

Guo Dao-You Li Pei-Gang Chen Zheng-Wei Wu Zhen-Ping Tang Wei-Hua

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 68, 078501 (2019) DOI: 10.7498/aps.68.20181845

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.68.20181845>

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

外电场辅助化学气相沉积方法制备网格状 β -Ga₂O₃纳米线及其特性研究

Growth and characterization of grid-like β -Ga₂O₃ nanowires by electric field assisted chemical vapor deposition method

物理学报. 2018, 75(21): 218101 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180805>

包埋Pt纳米粒子对金属-半导体-金属结构ZnO紫外光电探测器性能的影响

Effect of Pt NPs in the film on the performances of ZnO-based metal-semiconductor-metal structured ultraviolet photodetector

物理学报. 2015, 72(6): 067802 <https://doi.org/10.7498/aps.64.067802>

类KBe₂BO₃F₂结构硼酸盐深紫外非线性光学材料的研究进展

Exploration of the deep-ultraviolet nonlinear optical materials in the derivatives of KBe₂BO₃F₂

物理学报. 2019, 68(2): 024208-1 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20182145>

含硫宽禁带Ga₂Te₃基热电半导体的声电输运特性

Acoustic charge transport behaviors of sulfur-doped wide gap Ga₂Te₃-based semiconductors

物理学报. 2015, 72(19): 197201 <https://doi.org/10.7498/aps.64.197201>

Cu₂O/ZnO氧化物异质结太阳能电池的研究进展

Progress of Cu₂O/ZnO oxide heterojunction solar cells

物理学报. 2018, 75(11): 118401 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20172037>

半导体上转换单光子探测技术研究进展

Research progress of semiconductor up-conversion single photon detection technology

物理学报. 2018, 75(22): 221401 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180618>

综述

超宽禁带半导体 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 及深紫外透明电极、日盲探测器的研究进展*郭道友¹⁾ 李培刚²⁾³⁾ 陈政委²⁾ 吴真平²⁾ 唐为华^{2)3)†}

1) (浙江理工大学物理系, 光电材料与器件中心, 杭州 310018)

2) (北京邮电大学理学院, 信息功能材料与器件实验室, 北京 100876)

3) (北京邮电大学, 信息光子学与光通信国家重点实验室, 北京 100876)

(2018年10月15日收到; 2019年1月30日收到修改稿)

$\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 是一种新型的超宽禁带氧化物半导体, 禁带宽度约为 4.9 eV, 对应日盲区, 对波长大于 253 nm 的深紫外—可见光具有高的透过率, 是天然的日盲紫外探测及深紫外透明电极材料. 本文介绍了 Ga_2O_3 材料的晶体结构、基本物性与器件应用, 并综述了 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 在深紫外透明导电电极和日盲紫外探测器中的最新研究进展. Sn 掺杂的 Ga_2O_3 薄膜电导率可达到 32.3 S/cm, 透过率大于 88%, 但离商业化的透明导电电极还存在较大差距. 在日盲紫外探测器应用方面, 基于异质结结构的器件展现出更高的光响应度和更快的响应速度, ZnO/ Ga_2O_3 核/壳微米线的探测器综合性能最佳, 在 -6 V 偏压下其对 254 nm 深紫外光的光响应度达 1.3×10^3 A/W, 响应时间为 20 μs .

关键词: Ga_2O_3 , 超宽带隙半导体, 日盲探测器, 深紫外透明电极

PACS: 85.30.-z, 85.60.Gz, 78.66.-w, 42.70.Qs

DOI: 10.7498/aps.68.20181845

1 引言

硅由于具有良好的热性能与机械性能、在自然界中储量丰富、价格低廉、可以制备大尺寸高纯度的晶圆片等优势, 自 20 世纪 50 年代开始, 就作为第一代半导体的代表在微电子领域占据着不可替代的重要地位. 随着集成度的提高, 器件进一步微型化, 硅的缺陷也逐渐暴露出来, 硅的禁带宽度窄、击穿电场较低, 很难达到在高频、高功率器件和光电子方面应用的要求. 20 世纪 90 年代, 以磷化铟、砷化镓、硅锗为代表的第二代半导体材料引起了科研人员的关注, 第二代半导体材料比硅具有更高的电子迁移率、更大的禁带宽度、更特殊的光电性能、更适用于高速高频高温大功率的电子器

件. 近年来出现了碳化硅、氮化镓、氮化铝、硒化锌、氧化锌、氧化镓等禁带宽度 E_g 大于 2.3 eV 的第三代半导体材料, 相比前两代半导体材料, 这类材料的带隙大、击穿电场强度高、饱和电子漂移速度快、热导率大、介电常数小、抗辐射能力强, 具有良好的化学稳定性, 非常适合用来研制抗辐射、高频、大功率与高密度集成的半导体器件^[1]. 氧化镓 (Ga_2O_3) 的禁带宽度为 4.2—5.3 eV (不同晶体结构, 光学各向异性表现为不同的带隙), 是一种直接带隙的 III—VI 族宽带隙半导体材料, 具有优良的化学和热稳定性, 是一种颇为看好的新型第三代半导体材料. 近年来, 特别是高质量 2 英寸 Ga_2O_3 单晶的成功获得以来, Ga_2O_3 材料受到各国科研人员的高度关注, Ga_2O_3 及相关材料专题国际研讨会也已举办过两次, 分别于 2015 年 11 月在日本京都大学

* 国家自然科学基金 (批准号: 61704153, 51572241, 61774019, 51572033) 和北京市科委 (批准号: SX2018-04) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: whtang@bupt.edu.cn

及 2017 年 9 月在意大利帕尔玛大学成功举办. 国内, 南京大学郑有焯院士在 2017 年全国第二届宽禁带半导体学术会议上指出 Ga_2O_3 是宽禁带半导体未来的四大发展方向之一, 同时 Ga_2O_3 材料已被写入国家重点研发计划战略性先进电子材料及国家自然科学基金工程与材料科学部的申请指南中, 已然成为研究热点. 2019 年初, 西安电子科技大学郝跃院士指出 Ga_2O_3 将致力于为人类提供更高效率的生活.

2 Ga_2O_3 材料的基本性质及器件应用前景

2.1 晶体结构

Ga_2O_3 有五种同分异构体, 分别为 α , β , γ , ε 和 δ ^[2-4]. α - Ga_2O_3 属于三方晶系 (Trigonal), 空间群为 $R\bar{3}c$, 晶格常数为 $a = b = 4.98 \text{ \AA}$, $c = 13.43 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$. 在 A_2O_3 结构中 (其中 A 为金属), 以刚玉结构 α 相最为常见, 如: α - Al_2O_3 , α - In_2O_3 , α - Fe_2O_3 , α - Cr_2O_3 等, 而这些化合物往往具有丰富的物理性质, 可以结合 α - Ga_2O_3 和刚玉结构 α - Al_2O_3 各自的优点^[5-10], 制备特殊功能的连续固溶体化合物^[5,11,12]. γ - Ga_2O_3 属于立方晶系 (Cubic), 空间群为 $Fd\bar{3}m$, 晶格常数为 $a = b = c = 8.24 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, 属于有缺陷的尖晶石结构^[13-17]. ε - Ga_2O_3 属于六角晶系 (Hexagonal), 空间群为 $P63mc$, 晶格常数为 $a = b = 2.90 \text{ \AA}$, $c = 9.26 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$ ^[18,19], 晶体结构如图 1 所示. 在这些同分异构体中, β - Ga_2O_3 最稳定, 其他相均为亚稳相, 这些亚稳相在一定的温度下都能转变为稳定的 β 相 Ga_2O_3 ^[4]. 例如: α - Ga_2O_3 在温度 600°C 以上 (干燥条件下) 就能转变为 β - Ga_2O_3 , 而 γ , ε 和 δ 相则分别在 650°C (干燥), 870°C (干燥) 和 300°C (湿) 的温度条件下转变成 β 相^[4], 如图 2 所示. 当然它们的逆过程同样也是可以实现的, 一般都是通过施加高压, 如 β - Ga_2O_3 在 4 GPa 的外力作用下可以转变为 α - Ga_2O_3 , 而 α - Ga_2O_3 在 37 GPa 的外力作用下则可以转变为 ε - Ga_2O_3 ^[20]. 常温常压下 β - Ga_2O_3 最稳定, 目前制备出的 Ga_2O_3 薄膜也以 β 相居多, 后面结构和性质的介绍也都以 β - Ga_2O_3 为主展开.

β - Ga_2O_3 属于单斜晶系 (Monoclinic), 空间群为 $C2/m$, 晶格常数 $a = 12.23 \text{ \AA}$, $b = 3.04 \text{ \AA}$, $c =$

5.80 \AA , $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 103.8^\circ$ ^[21-23], 图 3 给出了 β - Ga_2O_3 单胞结构. β - Ga_2O_3 的晶体结构为阴离

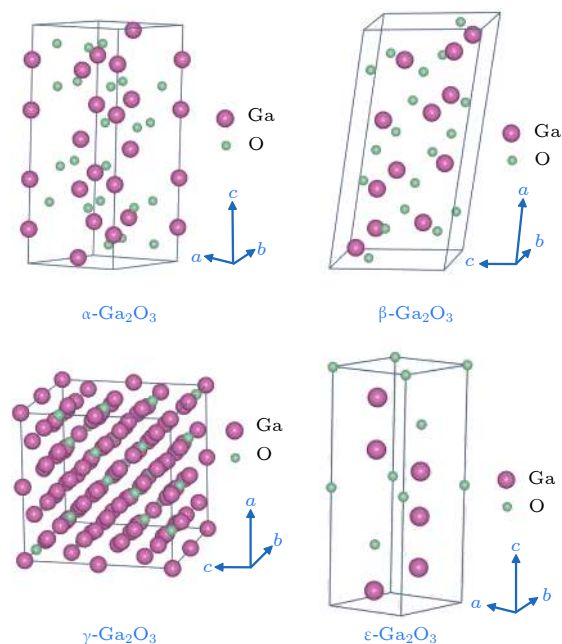


图 1 Ga_2O_3 几个同分异构体的晶体结构

Fig. 1. Crystal structures of several isomers of Ga_2O_3 .

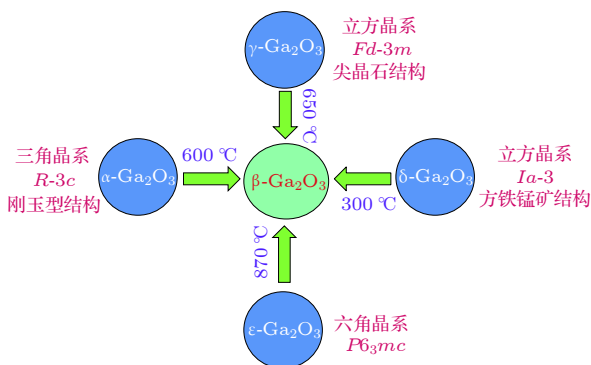


图 2 Ga_2O_3 各同分异构体的相互转换关系^[4]

Fig. 2. Interconversion relation of Ga_2O_3 isomers^[4].

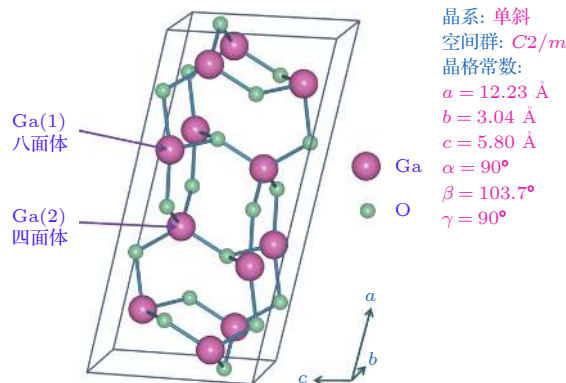


图 3 β - Ga_2O_3 的晶体结构及晶格常数^[21-23]

Fig. 3. Crystal structure and lattice constant of β - Ga_2O_3 ^[21-23].

子密堆积结构, Ga 有两种不同的位置, 分别被 O 原子包围构成正四面体和正八面体, O 则有三种不同的位置^[24].

2.2 基本物性

表 1 列出了 β -Ga₂O₃ 与主流半导体材料的基本物理性质^[25], β -Ga₂O₃ 的摩尔质量为 187.44 g/mol, 密度为 5.88 g/cm³, 熔点为 1740°C, 激子束缚能为 30—40 meV, 介电常数 ϵ 为 10. β -Ga₂O₃ 的带隙相对较宽, 具有光学各向异性的特点, 沿着不同的晶面带隙会有所差别, 变化范围为 4.2—4.9 eV, 对应波长 295—253 nm, 对紫外和可见光区都具有很高

的透过率. 对于光学带隙较宽的半导体材料, 理想化学配比的 β -Ga₂O₃ 材料理论上应是高绝缘体. 但在 β -Ga₂O₃ 的生长制备过程中, 往往会无意间引入氧空位、Ga 空位或 Ga 间隙原子等点缺陷, 获得偏离理想化学配比的氧化镓. 氧空位往往会在距离导带底大约 0.04 eV 的位置形成浅施主能级, 使得非故意掺杂的 β -Ga₂O₃ 呈现出 n 型半导体性质, 氧空位的引入及浓度与制备方法和过程密切相关^[26,27]. β -Ga₂O₃ 不仅具有光学各向异性, 而且具有电学各向异性, 在 β -Ga₂O₃ 晶体结构中八面体 Ga³⁺ 沿着 *b* 轴排列, 而八面体 Ga³⁺ 组成的长链被认为载流子的传输通道, 因此沿着 *b* 轴的迁移率比较大^[24].

表 1 β -Ga₂O₃ 与主流半导体材料的基本物性比较^[25]

Table 1. Comparison of basic physical properties of β -Ga₂O₃ with mainstream semiconductor materials^[25].

材料	Si	GaAs	GaP	4H-SiC	ZnO	GaN	β -Ga ₂ O ₃	Diamond	AlN	MgO
带隙 E_g /eV	1.1	1.43	2.27	3.3	3.35	3.4	4.2—4.9	5.5	6.2	7.8
迁移率 μ /cm ² ·Vs ⁻¹	1400	8500	350	1000	200	1200	300	2000	135	
击穿电场强度 E_b /MV·cm ⁻¹	0.3	0.6	1.0	2.5		3.3	8	10	2	
相对介电常数 ϵ	11.8	12.9	11.1	9.7	8.7	9	10	5.5	8.5	9.9
导热率/W·cm ⁻¹ ·K ⁻¹	1.5	0.55	1.1	2.7	0.6	2.1	0.23[010] 0.13[100]	10	3.2	
巴利加优值/ $\epsilon\mu E_b^3$	1	15		340		870	3444	24664		

2.3 晶体生长

由于 β -Ga₂O₃ 材料具有优异的物理性能, 用相对较低的成本制备高质量的单晶对于工业化生产具有重要的意义. 相对于 SiC 和 GaN 来说, β -Ga₂O₃ 最突出的特征是可以采用高温熔体技术直接生长大尺寸高质量的单晶, 且具有晶体生长速度快、可实时观察、可采用缩颈工艺降低缺陷密度等优势^[28—30]. 另外, 该晶体不需要使用像 SiC 及 GaN 那样的高温高压生长环境、系统集成和自动化控制 (包括电路、气路等) 复杂的晶体生长设备, 有助于降低设备成本. 目前, 几种熔融生长的技术已经成功地制备出了大尺寸的单晶, 主要有火焰法、光学浮区法、竖直布里奇曼/竖直梯度凝固、导模法、柴可拉斯基法等^[28—30]. 当然还有一些其他生长晶体的方法, 比如助熔剂法, 气相沉积法等, 但是这些方法不太适用于大尺寸的单晶生长. 导模法已经成熟地应用于 Al₂O₃ 单晶的生长, 由于 Al₂O₃ 与 Ga₂O₃ 类似, 很容易将生长 Al₂O₃ 单晶的技术转移到 Ga₂O₃ 单晶生长上. 目前利用该方法, 日本科学家已经制备出 2 英寸可商业化的单晶基片, 能够稳定制备 4 英寸的基片, 也制备出了 6 英寸的展示基

片^[29]. 国内最早报道 Ga₂O₃ 单晶生长的单位是中国科学院上海光机所, 2006 年他们采用浮区法成功制备出 1 英寸的 Ga₂O₃ 单晶^[30]. 近些年来, Ga₂O₃ 材料受到关注, 国内关于 Ga₂O₃ 晶体生长的研究工作也越来越多, 2016 年, 山东大学报道了采用导模法制备出 1 英寸的 Ga₂O₃ 单晶^[28,29]. 2017 年, 媒体报道了同济大学与中科院上海硅酸盐研究所合作, 利用导模法成功制备出 2 英寸的 Ga₂O₃ 单晶^[28—30]. 2017 年, 中国科学院安徽光学精密机械研究所采用提拉法, 制备出直径 30 mm 的 Ga₂O₃ 单晶^[28—30]. 天津中国电科 46 所利用导模法可以生长出 (100), (010), (001), ($\bar{2}$ 01) 面大于 2 英寸的 β -Ga₂O₃ 单晶^[28—30].

2.4 器件应用

相比于其他主流半导体材料, β -Ga₂O₃ 表现出诸多独特的物理性质, 决定了其在器件方面具有重要的应用前景, 如图 4 所示.

1) β -Ga₂O₃ 是一种有前景的深紫外透明导电氧化物薄膜电极材料. β -Ga₂O₃ 拥有约 4.9 eV 的超大带隙, 具有优异的化学和热稳定性以及高的紫外



图4 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 材料具有的物理性质及其对应的器件应用
Fig. 4. Physical properties and device applications of $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ material.

可见光透过率, 同时通过掺杂容易获得良好的 N 型导电 (通过 Sn, Si 等施主杂质掺杂, 其载流子浓度可控制在 $10^{15}\text{--}10^{19}\text{ cm}^{-3}$ 的大范围内)^[31], 可以同时满足透明导电电极所需的良好电导率和高光学透过率的要求. 相对于目前广泛应用的透明导电氧化物电极 (如 ITO, FTO, AZO 等), 基于 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 的透明导电电极具有一个明显的优势, 即具有高的紫外光透过率, 这将会增加器件对紫外光的利用.

2) $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 材料非常适合用于制作日盲紫外探测器. 由于臭氧层的吸收, 日盲波段 (200—280 nm) 的深紫外光在大气层中几乎是不存在的, 工作在该波段的日盲紫外探测器具有虚警率低的特点, 在航空和军事等方面具有重要的应用. 虽然对现有宽禁带半导体进行掺杂可实现对带隙的调控, 使其工作在日盲波段, 但要想获得高质量的化合物薄膜却非常艰难. 例如, 生长 AlGaN 薄膜往往需要极高温且难以外延成膜^[32], 而 ZnMgO 在单晶纤维锌矿的结构下很难保持超过 4.5 eV 的带隙^[33]. 带隙为 4.9 eV 的 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 对应的吸收波长为 253 nm, 是日盲型光电探测器的天然理想材料.

3) $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 在高温、高频、大功率电子器件领域有着广泛的应用前景, 如场效应晶体管等. $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 的带隙 (约 4.9 eV) 是 Si 的 4 倍多, 也比 SiC 的 3.3 eV 及 GaN 的 3.4 eV 大很多 (表 1). 通常情况下, 带隙越大, 击穿电场强度也会越大. 而具有较大击穿电场强度的材料在功率元器件中的性能越好, 根据一些已知的半导体带隙及相应的击穿电场强度对其进行拟合, 可以推测 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 具有较大的击穿电场强度, 可达到 8 MV/cm, 为商业化半导体 Si 的 20 倍以上, 也比常见的宽禁带半导体 SiC 和 GaN 高出 1 倍以上. $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 材料除了

具有耐高压的特性之外, 还具有一个非常重要的特性就是低功耗. 衡量低损失性的指标为“巴利加优值 (Baliga's figure of merit)”, 其公式为 $\epsilon\mu E_b^3$ (其中 ϵ 为介电常数, μ 为迁移率, E_b 为电场强度), 计算可得 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 的巴利加优值为 3444, 是常见 SiC (巴利加优值为 340) 的 10 倍, 是 GaN (巴利加优值为 870) 的 4 倍, 具体数值如表 1 所列. 基于 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 耐高压和低损耗的特点, 其在场效应晶体管等高温高频大功率电子器件中具有重要的潜在应用. 近年来, 科学家们在 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 场效应晶体管应用方面也做了大量工作, 最具代表性的课题组就是日本信息通信研究机构的 Higashiwaki 研究小组^[25,31,34,35].

4) $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 不仅可用于功率元器件, 而且还可用于 LED 芯片、各类传感器元件及摄像元件等. 我们知道蓝色等短波长 LED 芯片是组成白色 LED 的重要基础部件, 基于 GaN 的 LED 芯片基板最被科研人员看好, 已经广泛用于蓝色、紫色及紫外等短波长 LED. 目前, GaN 的 LED 芯片都是在 Al_2O_3 衬底上制备获得, 而 Al_2O_3 具有高绝缘性, 需要采用横向配置阳极和阴极的横向结构. $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 基板与 Al_2O_3 一样具有高的紫外—可见光透过率 (高于 80%), LED 芯片发出的光能高效率地提取到外部. 但相比于 Al_2O_3 基板, $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 晶体通过掺杂可以实现高的导电性, 可以在 LED 芯片表面和背面分别形成阳极和阴极构成垂直结构. 垂直结构相对于基于 Al_2O_3 基板的横向结构, 不仅可以使驱动电流均匀地分布, 而且可以大大降低元器件的电阻和热阻, 降低 LED 芯片的发热量, 可应用于需要大驱动电流的高功率 LED. 基于 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 基板垂直结构的 LED 单位面积光输出功率可达到 Al_2O_3 基板横向结构产品的 10 倍以上. 虽然 SiC 基板也可用于垂直结构的 LED 衬底, 但其生长成本相对较高, 而 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 单晶则有望以更低成本来作为 LED 基板. 虽然使用 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 基板的 GaN 基 LED 芯片目前还处在研发之中, 但已经获得了一定成果^[36–42]. 比如, 日本信息通信研究机构的研究小组^[36] 在 N 型的 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 单晶基板上, 采用金属有机化学气相沉积法 (MOCVD) 按序沉积了 N 型 GaN 层、多重量子阱构造的 InGaN/GaN 活性层以及 p 型 GaN 层, 并在 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 基板侧和其另一侧分别镀上 Ti/Au 和 Ag 电极, 该元器件的大小为 300 μm 见方, 在 200 mA 的驱动电流下工

作电压仅为 3.3 V, 而该尺寸横向结构的产品在 200 mA 的驱动电流下工作电压则需要 4.7 V.

5) $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 可以制作氧气和其他一些还原性气体的探测器. $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 在高温条件下 (800—1000 °C) 对氧气等还原气体较为敏感, 在较低温度 (550—700 °C) 条件下对 H_2 , CO 和烷烃类还原性气体敏感, 其电阻率随着氧气、还原性气体浓度的改变而改变, 是一种良好的高温半导体气敏材料 [43–55]. 气敏特性起源于气体与 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 表面或体内的相互作用, 引起了 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 材料电阻的显著变化. 相对于其他气敏材料, $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 具有高稳定性、对湿度的低敏感性、快速反应性、自我清洁功能、不易老化等诸多优点, 可以制备火灾报警器 (O_2 气敏传感器) 和多种气体的探测器.

6) Ga_2O_3 作为宽禁带半导体材料, 通过过渡金属元素掺杂可实现室温铁磁性, 是一种稀磁半导体母体材料. 目前基于 Ga_2O_3 的磁半导体材料研究还相对较少. 2006 年, Hayashi 等 [56] 通过脉冲激光沉积 (PLD) 方法在蓝宝石衬底上制备了 Mn 掺杂 Ga_2O_3 薄膜并报道了其具有室温铁磁性, 他们得到的是具有尖晶石结构的 $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$. 2008 年, Pei 等 [57] 利用第一性原理理论上计算了 Mn 掺杂 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 的铁磁性, 并讨论了其中磁的相互作用. 2009 年, Kaneko 等 [5] 利用超声雾化气相沉积法在 c 面 (0001) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 基底上外延生长了 $\alpha\text{-(Ga}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{O}_3$ ($x = 0.24$) 薄膜, 并在 110 K 下研究了其铁磁性. 2013 年, Kaneko 等 [12] 制备了 $\alpha\text{-(Ga}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{O}_3$ ($x = 0.24, 0.44, 0.58, 1.00$) 异质外延薄膜, 并研究了 $\alpha\text{-(Ga}_{0.42}\text{Fe}_{0.58})_2\text{O}_3$ 的室温铁磁性能. 近年来, 我们课题组 [58–60] 提出了一种通过 Ga_2O_3 和过渡金属 (Mn, Fe, Cr) 薄层循环沉积经高温层间相互扩散实现掺杂并调控薄膜微结构的技术, 分别获得高浓度均匀掺杂的 (201) 晶面取向的 β 相 $(\text{GaMn})_2\text{O}_3$ 外延薄膜、 $\text{Ga}_2\text{O}_3/(\text{Ga}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{O}_3$ 多层薄膜和 Cr 掺杂的 Ga_2O_3 纳米蠕虫薄膜, 三种结构薄膜都观察到了室温铁磁性.

7) 氧化镓作为一种氧化物半导体材料, 在低温真空条件下沉积薄膜会引入大量氧空位, 是一种理想的阻变材料. 目前, 基于氧化镓的阻变存储器也有一些报道 [61–67], 我们课题组分别首次报道了基于氧化镓的单极型阻变行为 [68] 及反常双极型阻变行为 [69,70], 也观察到了负微分电阻效应 [71]. 虽然对其阻变的微观机理还存在很大争议, 但大家存在

一个共识, 即氧空位/氧离子在电场作用下的迁移对阻变起着重要的作用. 例如, Gao 等 [61] 研究了不同的上电极对氧化镓双极型阻变行为的影响, 指出氧空位在电极附近的移动是其双极型阻变行为的起源. Yang 等 [62] 则认为双极型阻变行为来源于氧离子的移动所引起的氧化镓薄膜与下电极处有效厚度的形成和破灭. Aoki 等 [63] 直接观察到了氧离子在氧化镓薄膜和电极界面处的聚集和驱散改变镓离子的价态, 通过观测到的实验现象指出氧离子在薄膜内部是整体移动的, 是一个体效应, 氧离子在薄膜与金属电极界面的聚集和驱散改变了电子在界面处的运输方式是其双极型阻变行为的起源.

8) Ga_2O_3 通过稀土元素掺杂, 可以制备成高亮度、多色彩的光致/电致发光薄膜器件 [72–74], 同时基于 Ga_2O_3 的荧光粉具有化学稳定性好的优势, 可以用于荧光灯、场发射显示器、等离子平板显示器等, 我们课题组 [75–77] 分别通过 Er, Nd, Pr 掺杂 Ga_2O_3 研究了其红外的发光性能.

当然 Ga_2O_3 的应用不仅限于此, 还有众多的领域待我们去研究开发. 下面就 Ga_2O_3 在深紫外透明导电电极和日盲紫外探测器中的研究进展做详细介绍.

3 Ga_2O_3 在深紫外透明导电电极、日盲紫外探测中应用的研究进展

3.1 Ga_2O_3 在深紫外透明导电电极方面的应用研究进展

透明导电薄膜具有在可见光区域透明及电阻率低等优异的光电性能, 被广泛应用在平面液晶显示器、节能视窗、太阳能电池透明电极等光电器件中. 传统透明导电薄膜 (如 ITO, FTO, AZO 等) 带隙较小, 全都小于 4 eV, 在深紫外光区域 (< 300 nm) 不透明, 限制了在紫外光电器件的发展, 人们迫切需要带隙较大的深紫外透明导电薄膜材料. $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 拥有超宽带隙, 具有高的紫外可见光透过率, 波长大于 253 nm 的紫外和可见光都能透过, 通过掺杂容易获得良好的 N 型导电, 同时具有优异的化学和热稳定性, 是一种有前景的深紫外透明导电氧化物薄膜电极材料.

2000 年, 日本科学家 Orita 等 [78] 采用 PLD 技术研究了 Sn 掺杂 Ga_2O_3 薄膜的生长, 本底真空为 2×10^{-6} Pa, 靶材为掺杂浓度为 1 mol% SnO_2

的 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 陶瓷, 靶间距为 30 mm, 氧压的调节范围为 6×10^{-5} — 1.3×10^{-2} Pa, 生长温度为 700—880 °C, 衬底为 SiO_2 或 Al_2O_3 单晶, 到达靶材表面的激光能量密度为 5 J/cm^2 , 激光频率为 10 Hz. 文中指出要想获得具有良好导电性和高透过率的薄膜, 需要适当减少氧压增加衬底温度, 最佳薄膜的电导率达到 1 S/cm , 载流子浓度为 $1.4 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, 迁移率为 $0.44 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, 在可见光和近红外波段平均透过率高于 80%, 如图 5(a) 所示. 2002 年, Orita 等^[24] 又报道了在低温下制备 Sn 掺杂的 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 深紫外透明导电电极, 同样采用 PLD 方法, 此处的生长条件为本底真空为 7×10^{-7} Pa, 靶材为掺杂浓度为 5 mol% SnO_2 的 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 和纯的 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 陶瓷靶, 氧压为 5×10^{-6} Pa, 靶间距为 25 mm, 衬底温度为 300—600 °C, 衬底为 Al_2O_3 单晶, 到达靶材表面的激光能量密度为 3.5 J/cm^2 , 激光频率为 1 Hz. 实验结果表明, 当衬底温度为 350 °C 以下时生长制备的薄膜为非晶, 而在 380—435 °C 时获得沿着 (201) 晶面择优生长的 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, 而当温度再高时将发生相变, 生长的薄膜为 $\epsilon\text{-Ga}_2\text{O}_3$, 随即导电性也明显下降, 如图 5(b) 所示. 最佳薄膜的电导率达到 8.2 S/cm , 在可见光区和近红外波段平均透过率超过 80%, 该薄膜是在衬底温度为 380 °C 激光频率为 1 Hz 的条件下生长制备的.

2007 年, Suzuki 等^[79] 通过浮区法生长了 Sn 掺杂的 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 单晶, 生长温度为 1500 °C, 最佳单晶的电阻率为 $4.27 \times 10^{-2} \Omega\cdot\text{cm}$, 载流子浓度为 $2.26 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, 迁移率为 $64.7 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, 在可见光和紫外光区的透过率高于 85%.

2012 年, Ou 等^[80] 采用 PLD 方法研究了不同衬底生长温度对 Ga_2O_3 薄膜晶体结构、表面形貌、导电性及透过率等性能的影响. 结果表明, 随着衬底温度的增加, 光学带隙、晶粒尺寸、表面粗糙度等逐渐增加, 制备深紫外透明导电电极的最佳生长温度是 1000 °C, 该薄膜电导率可达到 7.6 S/cm , 在 400—1000 nm 波长范围内平均透过率高于 85%.

2015 年, 山东大学 Du 等^[81] 报道了采用 MOCVD 实现 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 薄膜的同质外延生长, 研究了不同浓度 Sn 掺杂 (1%—12% 原子比) 对薄膜结构和拉曼、光学、电学性质的影响. 通过 Sn 掺杂, $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 薄膜的电阻下降 8 个数量级, 在 Sn 掺杂浓度为 10 % 时获得了应用于透明导电电极的最佳薄膜, 其电阻率为 $1.20 \times 10^{-1} \Omega\cdot\text{cm}$, 迁移率为 $12.03 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, 在可见光和紫外光区的透过率超过 85%, 该薄膜是在衬底温度为 700 °C, 氧压为 20 Torr (1 Torr ≈ 133.322 Pa) 条件下生长的. 同时, Sn 掺杂可以实现带隙在 4.16—4.69 eV 范围内的调控, 如图 6(a) 所示. 同年, Mi 等^[82] 同样采用 MOCVD 法在 (100) 面 MgAl_2O_4 衬底上生长不同浓度 Sn 掺杂的 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 薄膜, 实验结果表明, 在 Sn 掺杂浓度较低时薄膜表现为沿着 (400) 择优生长, 随着 Sn 掺杂浓度的增加, 薄膜的结晶质量降低, 表现为微晶, Sn 掺杂使 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 薄膜的电阻降低 7 个数量级, 在掺杂浓度为 10% 时电阻率最小 (见图 6(b)), 约为 $3.1 \times 10^{-2} \Omega\cdot\text{cm}$, 载流子浓度为 $2.4 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, 迁移率约为 $0.74 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, 在可见光波段的平均透过率为 88%.

除掺杂 Sn 之外, Ga_2O_3 还与其他材料形成多

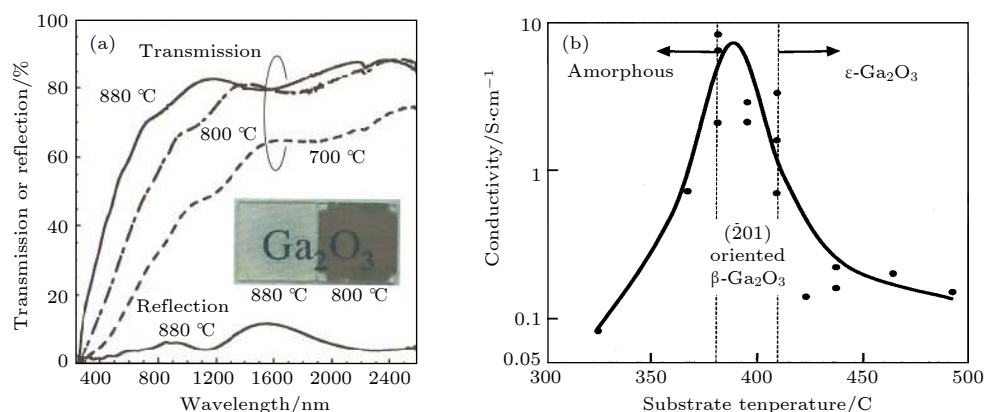


图 5 (a) 在不同温度下制备获得的 Sn 掺杂 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 薄膜的透过率^[75]; (b) Sn 掺杂 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 薄膜的导电率随沉积温度的变化关系^[24]

Fig. 5. (a) The transmittance of Sn-doped- Ga_2O_3 thin films prepared at different temperatures^[75]; (b) the relationship between the conductivity of Sn doped $\text{-Ga}_2\text{O}_3$ thin films and the deposition temperature^[24].

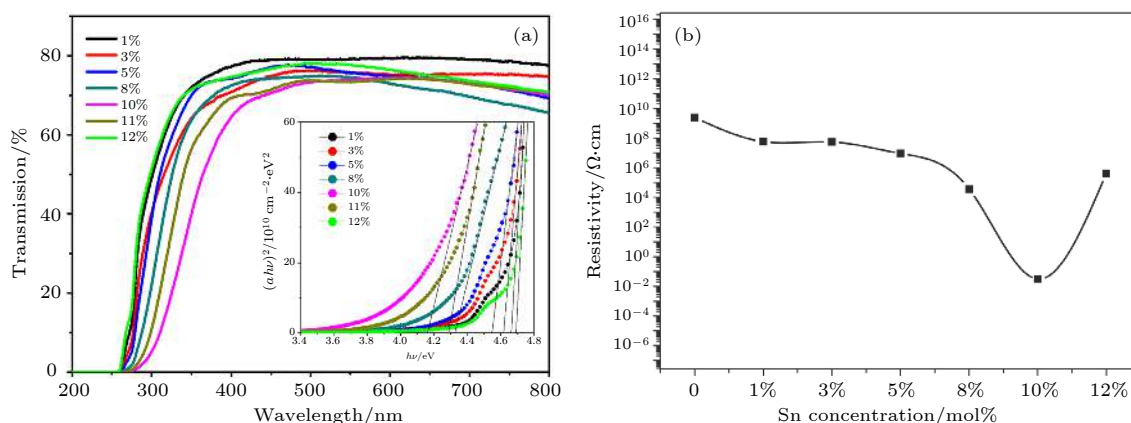


图 6 Sn 掺杂 Ga_2O_3 薄膜的透过率和带隙 (a)^[81] 及电阻率 (b)^[82] 随 Sn 掺杂浓度的变化关系

Fig. 6. The relationship of the transmittance (a)^[81], the band gap (a)^[81], the resistivity (b)^[82] with Sn different doping concentration in Sn-doped Ga_2O_3 thin films.

组分或多层结构用于透明导电电极，例如，1997 年，Minami 等^[83] 采用直流磁控溅射制备了 Ga/In 固溶体 $(\text{Ga}, \text{In})_2\text{O}_3$ 薄膜，其最小电阻率为 $5.8 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ ，最大载流子浓度可达 $5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ，可见光的透过率高达 95% 以上；2014 年，Kim 等^[84] 利用射频磁控溅射生长了 $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{ITO}$ 薄膜，并研究了不同气氛中 (H_2 , N_2 和空气) 不同温度下退火对该薄膜电学和光学性能的影响，实验结果表明 H_2 气氛中 700°C 下退火制备的薄膜表现出最佳的性能，其面电阻为 $164 \Omega/\text{sq}$ ，光学透过率高达 94%，跟 P 型 GaN 衬底形成 Ohmic 接触；2014 年，Kim 等^[85] 生长并对比了 ITO 和 $\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{ITO}$ 薄膜的性能，ITO 薄膜的面电阻为 $52 \Omega/\text{sq}$ ，对波长为 405 nm 紫外光的透过率为 84.4%，而 $\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{ITO}$ 薄膜的面电阻为 $49 \Omega/\text{sq}$ ，对 405 nm 的透过率增

加至 93.8%，将两者用于近紫外 LED 的透明电极时，以 $\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{ITO}$ 薄膜为上电极的器件的出射光强较 ITO 薄膜为上电极的器件高 55%，如图 7 所示。2014 年，Woo 等^[86] 报道了 Ag/ Ga_2O_3 双层薄膜在空气和 N_2 中 550°C 下退火 1 min 后会由退火前的非 Ohmic 接触转变到 Ohmic 接触，其接触电阻分别为 $3.06 \times 10^{-2} \sim 7.34 \times 10^{-2} \Omega/\text{cm}^2$ ，面电阻小于 $42 \Omega/\text{sq}$ ，波长为 380 nm 处的透过率约为 91%，该材料可作为近紫外 LED 的 P 型透明导电电极；2014 年，Zhuang 等^[87] 采用磁控溅射在柔性衬底 PET 上室温下生长了 $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Cu}/\text{ITO}$ 透明导电薄膜，并研究了 Ga_2O_3 和 Cu 层的厚度对该薄膜光学及电学性能的影响，在 Ga_2O_3 薄膜厚度为 15 nm、Cu 层厚度为 3.7 nm 时，该薄膜获得最大的透过率，为 86%，对应的面电阻为 $50 \Omega/\text{sq}$ 。

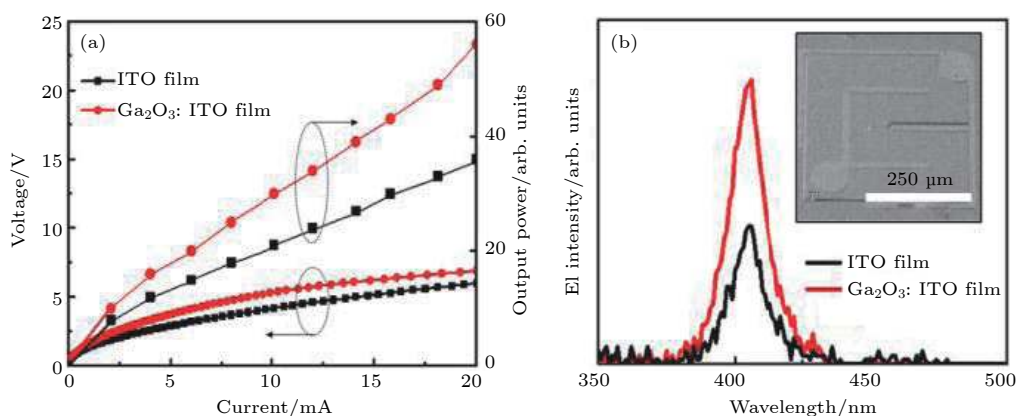


图 7 ITO 与 $\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{ITO}$ 薄膜性能对比 (a) 光输出功率-电流-电压特征曲线; (b) 近紫外 LED 的电致发光光谱^[85]

Fig. 7. (a) Current versus light output power and forward voltage (L - I - V) characteristic curves and (b) typical electroluminescence spectra measured for near-ultraviolet LEDs with $\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{ITO}$ and ITO transparent conducting electrodes; the inset shows top-view SEM image of near-ultraviolet^[85].

表 2 总结归纳了基于 Ga_2O_3 材料的透明导电电极的各项参数指标. 从表中可知, Minami 等 [83] 获得的 Ga/In 固溶体 $(\text{Ga}, \text{In})_2\text{O}_3$ 薄膜具有最大的电导率 (为 $1.72 \times 10^3 \text{ S/cm}$), 但其对光透过截止波长增大至 380 nm, 不再具有深紫外光透过的优势, 而掺 Sn 的 $\text{Sn}:\text{Ga}_2\text{O}_3$ 薄膜电导率可以达到

32.3 S/cm , 通过金属 Ag 层的复合可以获得 $42 \text{ } \Omega/\text{sq}$ 的面电阻; 通过 Sn, In 等施主杂质掺杂, 载流子浓度可控制在 10^{18} — 10^{20} cm^{-3} 的范围内; Sn 掺杂的 $\text{Sn}:\text{Ga}_2\text{O}_3$ 单晶具有最大的迁移率, 为 $64.7 \text{ cm}^2/\text{Vs}$; 所有电极的透过率均在 80% 以上, 最高可大于 95 %.

表 2 Ga_2O_3 基透明导电电极薄膜的各参数指标汇总
Table 2. Parameters and indicators of Ga_2O_3 -based transparent conductive electrode films.

薄膜类型	电导率/ $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	面电阻/ $\Omega\cdot\text{sq}^{-1}$	载流子浓度/ cm^{-3}	迁移率/ $\text{cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$	透过率/%	参考文献
Ga_2O_3 薄膜	7.6	-	-	-	85	[80]
$\text{Sn}:\text{Ga}_2\text{O}_3$ 薄膜	1	-	1.4×10^{19}	0.44	80	[78]
$\text{Sn}:\text{Ga}_2\text{O}_3$ 薄膜	8.2	-	-	<0.44	80	[24]
$\text{Sn}:\text{Ga}_2\text{O}_3$ 薄膜	8.3	-	-	12.03	85	[81]
$\text{Sn}:\text{Ga}_2\text{O}_3$ 薄膜	32.3	-	2.4×10^{20}	0.74	88	[82]
$\text{Sn}:\text{Ga}_2\text{O}_3$ 单晶	23.4	-	2.3×10^{18}	64.7	85	[79]
$(\text{Ga}, \text{In})_2\text{O}_3$ 薄膜	1.72×10^3	-	5×10^{20}	-	>95	[83]
$\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{ITO}$ 薄膜	-	164	-	-	>94	[84]
$\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{ITO}$ 薄膜	-	49	-	-	93.8	[85]
$\text{Ag}/\text{Ga}_2\text{O}_3$ 薄膜	-	42	-	-	91	[86]
$\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Cu}/\text{ITO}$	-	50	-	-	86	[87]

3.2 Ga_2O_3 在日盲紫外探测器方面的应用研究进展

由于臭氧层的吸收, 在地球表面几乎不存在波长介于 200—280 nm 的深紫外光, 该波段的光称为日盲紫外光, 针对该波段的信号探测被称为日盲紫外探测. 由于不受太阳光背景的影响, 日盲紫外光信号探测灵敏度极高, 工作在此波段的通信准确率也极高, 在军事及航天航空等方面有广泛的应用, 加之红外对抗技术日趋成熟, 红外制导导弹的命中精度已受到严重威胁, 紫外通信特别是日盲紫外通信俨然已经成为各国军事竞赛的重点目标. 相对于其他几种无线通信, 日盲紫外通信除了上述提到的准确率极高外, 还有以下几个方面的优势: 1) 非视距通信. 紫外通信依靠大气层的漫反射进行光信息的传输, 信号发射台和信号接收台无需在视距范围内, 是一种非视距通信; 2) 安全性高. 在紫外通信中, 紫外光信号发射出来后, 要在大气层中经历无数个漫反射才能达到接收台, 如此以来, 即使敌方探测到信号也很难定位发射台的位置, 无法找出并摧毁它, 因此日盲紫外通信的安全性极高; 3) 传播距离可控, 抗干扰、防窃听能力强. 大气层利用漫反射传输紫外光信号, 同时大气层对紫外光

的吸收也是极强的, 利用这一特性可以控制紫外通信的距离. 例如, 若想控制紫外通信的范围在 10 km 范围之内, 只要调节发射台的紫外光信号强度, 使其光信号覆盖在 10 km 范围之内; 若为了减少被敌方探测到的概率, 想控制紫外通信的范围在 1 km 范围之内, 则适当降低发射台的紫外光信号强度, 使其光信号覆盖在 1 km 范围之内即可. 因此, 紫外通信的传播距离是可以调控的, 抗干扰、防窃听能力较强; 4) 受环境影响很小, 可全天候工作. 由于日盲紫外通信工作在 200—280 nm 的日盲紫外区, 该波段在地球表面几乎不存在, 因此不管是白天还是黑夜, 日盲紫外通信可全天候工作, 不受可见光和红外光等其他波段光的影响. 表 3 给出了日盲紫外通信和其他几种无线通信的比较.

当然, 除了向日盲紫外通信中的应用之外, 日盲紫外光电探测器还有其他方面的应用, 如国防预警与跟踪、生命科学、高压线电晕、臭氧层检测、气体探测与分析、火焰传感等. 然而目前市场上的紫外探测器都为真空紫外探测器件, 与之相比, 基于半导体材料的固态紫外探测器件具有体积小、功耗低、量子效率高、便于集成等特点近年来, 已经成为科研人员的研究热点. 日盲紫外探测器核心材料的禁带宽度往往要大于 4.4 eV, 目前研究比较多的

表 3 几种无线通信的比较

Table 3. Comparison of several wireless communications.

通信类别	非视距通信	抗干扰、防窃听	相对运动信号接收	传播距离调控	受环境气候时间影响
无线电通信	是	易被干扰和窃听	是	很差	受环境影响
激光通信	否	抗干扰、防窃听	否	较差	受环境影响
红外通信	否	较易干扰、防窃听	否	较差	受环境时间影响
紫外通信	是	抗干扰、防窃听	是	很好	很小、全天候

材料集中在 AlGa₂N, ZnMgO 和金刚石上 [88–90]. 但 AlGa₂N 薄膜需要极高温生长并难以外延成膜, ZnMgO 在单晶纤维锌矿的结构下很难保持超过 4.5 eV 的带隙, 金刚石具有固定的 5.5 eV 的带隙, 对应波长 225 nm, 只占据日盲紫外波长的一小段. 而 Ga₂O₃ 的禁带宽度约为 4.9 eV, 对应波长 253 nm, 且易于与 Al₂O₃ 和 In₂O₃ 形成连续固溶体实现日盲区的完全覆盖 [90], 是一种天然的日盲紫外探测器材料. 以下将从 Ga₂O₃ 的不同型态 (纳米材料、单晶、薄膜) 以论文发表的时间顺序来叙述 Ga₂O₃ 基日盲探测器的最新研究进展.

3.2.1 基于纳米材料的 Ga₂O₃ 日盲紫外探测器

2006 年, 中国科学院物理研究所 Feng 等 [91] 采用蒸发法在表面有 10 nm Au 的 Si 衬底上以 N₂ 气为载体在 980 °C 下生长 1 h 获得 β-Ga₂O₃ 纳米线. 器件的制备过程如下: 先对 Si 衬底进行热氧化处理, 生长一层约 500 nm 厚的 SiO₂ 绝缘层, 再在其上沉积厚度约为 50 nm 的 Au 电极, 最后将单根纳米线放于两个 Au 电极之上, 构成 Au-Ga₂O₃-Au 光电探测器结构, 如图 8(a) 插图所示. 该器件的暗电流非常小, 为 pA 级别, 在 254 nm 紫外光

的光照下, 电导率有 3 个数量级的上升, 响应速度较快, 上升沿和下降沿的时间分别为 0.22 和 0.09 s, 如图 8 所示.

2010 年, Li 等 [88] 采用一步化学气相沉积法制备了 β-Ga₂O₃ 纳米线桥式结构, 具体过程如下: 在石英衬底上溅射一对间距为 100 μm, 厚度为 2 nm 的 Au 电极, 以 Ar 和 O₂ 混合气为载体, Ga₂O₃ 粉末和石墨为原材料, 在不同的衬底温度下生长并制备桥式结构的 β-Ga₂O₃ 纳米线探测器. 该探测器光暗比达 3 × 10⁴, 在 254 nm 光下的衰减时间 τ < 20 ms, 探测器的截止波长约 280 nm, 具有日盲区响应的特征, 如图 9 所示.

2010 年, Weng 等 [92] 通过气液固的方法直接氧化 GaN 薄膜得到多晶 Ga₂O₃ 纳米线, 过程如下: 先采用 MOCVD 的方法在蓝宝石衬底上沉积一层较厚的 GaN 薄膜, 用稀盐酸去除表面的自然氧化层, 采用电子束蒸发法蒸镀一层 3 nm 厚的 Au, 在 500 °C 处理使其形成 Au 纳米颗粒, 最后将其升温至 1100 °C, 在 O₂ 气氛中生长 2 h 获得直径约为 100 nm, 长度约为 10 μm 的 Ga₂O₃ 纳米线. 该探测器采用叉指电极结构, 纳米线与电极形成良好的欧姆接触, 在 10 V 偏压下暗电流为 2.44 × 10⁻¹⁰ A, 截止波长约为 255 nm, 响应度为 8.0 ×

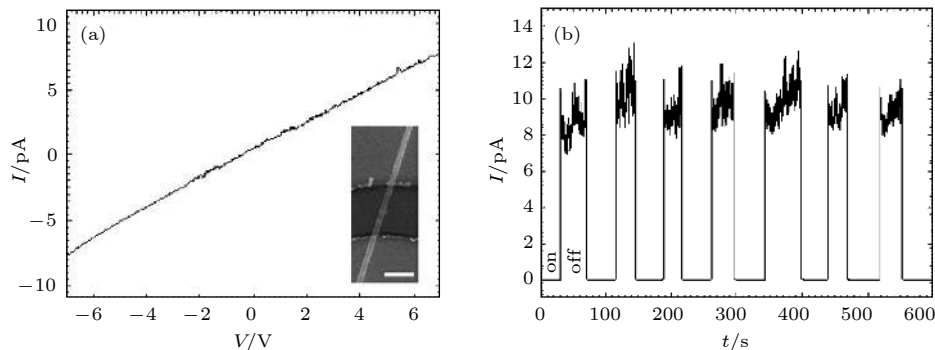


图 8 Au-Ga₂O₃ 纳米线-Au 光电探测器 (a) 黑暗情况下的 $I-V$ 特性曲线及其器件结构 SEM 图 (插图); (b) -8 V 偏压下对 254 nm 光的 $I-t$ 响应特性曲线 [91]

Fig. 8. Au-Ga₂O₃ nanowire-Au photodetector: (a) $I-V$ characteristic curve of the detector in dark. The inset of is a typical SEM image of the device, the scale bar: 200 nm; (b) real-time photoresponse of the detector to 254 nm light [91].

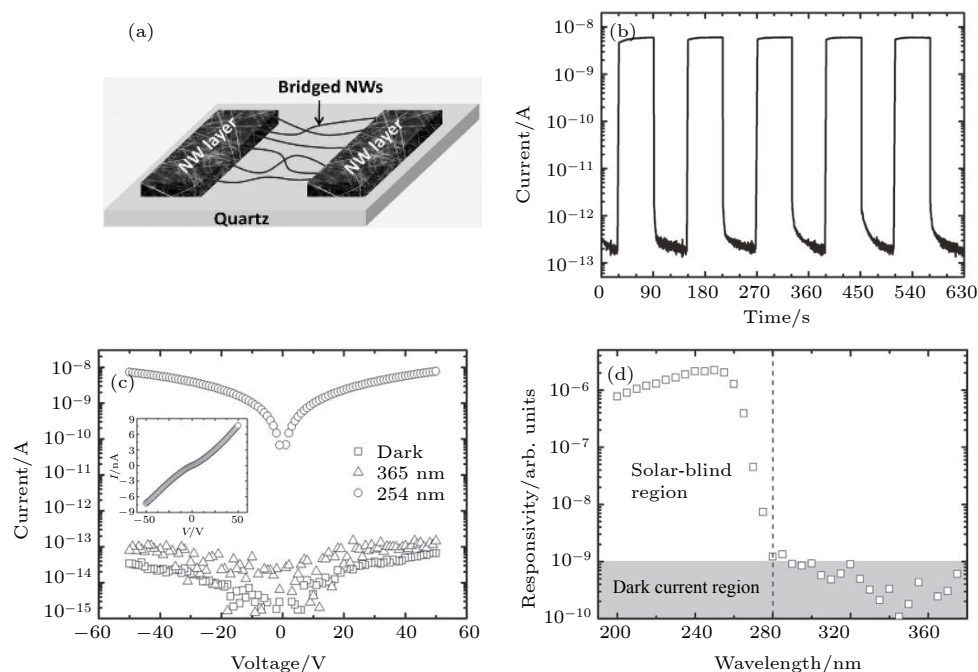


图 9 β - Ga_2O_3 纳米桥光电探测器的日盲光电性质 (a) 器件的结构示意图; (b) 50 V 偏压下对 254 nm 光的 $I-t$ 响应特性; (c) 黑暗及对 365 和 254 nm 光响应的 $I-V$ 特性曲线; (d) 不同波长的光谱响应特性^[88]

Fig. 9. Solar blind photoelectric properties of photodetector based on the bridged β - Ga_2O_3 nanowires: (a) Schematic diagram of the devices; (b) time-dependent photoresponse of the bridged β - Ga_2O_3 nanowires measured in dry air under UVC ($\sim 2 \text{ mW cm}^{-2}$ at 254 nm) illumination with a period of 60 s at a bias voltage of 50 V; (c) $I-V$ characteristics of the bridged β - Ga_2O_3 nanowires in dark (squares), under 365 nm light (triangles), and under 254 nm light (circles). The $I-V$ curve measured under 254 nm light is plotted on a linear scale in the inset; (d) spectral response of the bridged β - Ga_2O_3 nanowires revealing that the device is blind to solar light. The dashed line indicates the lowest wavelength of the solar spectrum on Earth^[88].

10^{-4} A/W , 如图 10(a) 所示. 2013 年, Wu 等^[93] 在指宽 $100 \mu\text{m}$, 指长 $530 \mu\text{m}$, 间距为 $5 \mu\text{m}$ 的 Cr/Au 电极上采用气相沉积法不同温度下生长 Ga_2O_3 纳米线 (见图 10(b)), 随着衬底温度的增加, 纳米线的平均直径、长度和密度均增加, 并比较了不同温度下生长的纳米线对 255 nm 光的 $I-t$ 响应 (见图 10(c)). 衬底温度为 $950 \text{ }^\circ\text{C}$ 的样品, 在 5 V 偏压下对 255 nm 波长的光响应为 $3.43 \times 10^{-3} \text{ A/W}$, 如图 10(d) 所示.

2011 年, Li 等^[94] 以 Au 溶胶为催化剂、金属 Ga 为原材料、 O_2 气氛为载体采用热蒸发的方法合成 Ga_2O_3 纳米带, 通过微加工制备了单条 Ga_2O_3 纳米带光电探测器, 如图 11(a) 所示. 该器件对波长为 250 nm 的深紫外光具有很强的光电灵敏性, 光暗比大于 4 个数量级, 光响应时间小于 0.3 s. 器件的参数如光电流、响应时间、量子效率等与光的强度、探测器所处的环境、纳米带的尺寸密切相关. 2012 年, Tian 等^[95] 以同样的方法合成了 In 掺杂的 Ga_2O_3 纳米带, 并对其材料进行了详细表征, In: Ga_2O_3 纳米带光电探测器展现出高的灵敏度

($9.99 \times 10^4 \%$), 高的光响应度 ($5.47 \times 10^2 \text{ A/W}$), 高的量子效率 ($2.72 \times 10^5 \%$), 快的响应时间 (上升沿和下降沿分别为 1 和 0.6 s), 比纯的 Ga_2O_3 纳米带光电探测器具有更好的光电性能, 如图 11(c) 和图 11(d) 所示.

2014 年, Feng 等^[96] 采用热氧化 GaSe 纳米片的方法制备了二维 Ga_2O_3 纳米片, 纳米片为多晶, 厚度小于 10 nm. 基于 Ga_2O_3 纳米片的光电探测器对 254 nm 的深紫外光具有快速的响应, 响应度为 3.3 A/W , 外量子效率为 1600%.

2014 年, Teng 等^[97] 采用水热法制备了亚稳相的 γ - Ga_2O_3 纳米花, γ 亚稳相的获得跟溶液中的 PH 值密切相关, 以 γ - Ga_2O_3 纳米花为材料的探测器展现出光暗比大、响应速度快等优异的日盲光电性能, 如图 12 所示.

2014 年, Zou 等^[98] 以 GaN 粉末为原材料合成了沿 (100) 晶面生长的多层 β - Ga_2O_3 纳米带, 制备的探测器具有极低的暗电流 (小于探测极限 10^{-14} A), 较高的光电流 ($> 21 \text{ nA}$), 快速的响应速度 ($< 0.3 \text{ s}$), 高的响应度 ($\approx 851 \text{ A/W}$), 高的外

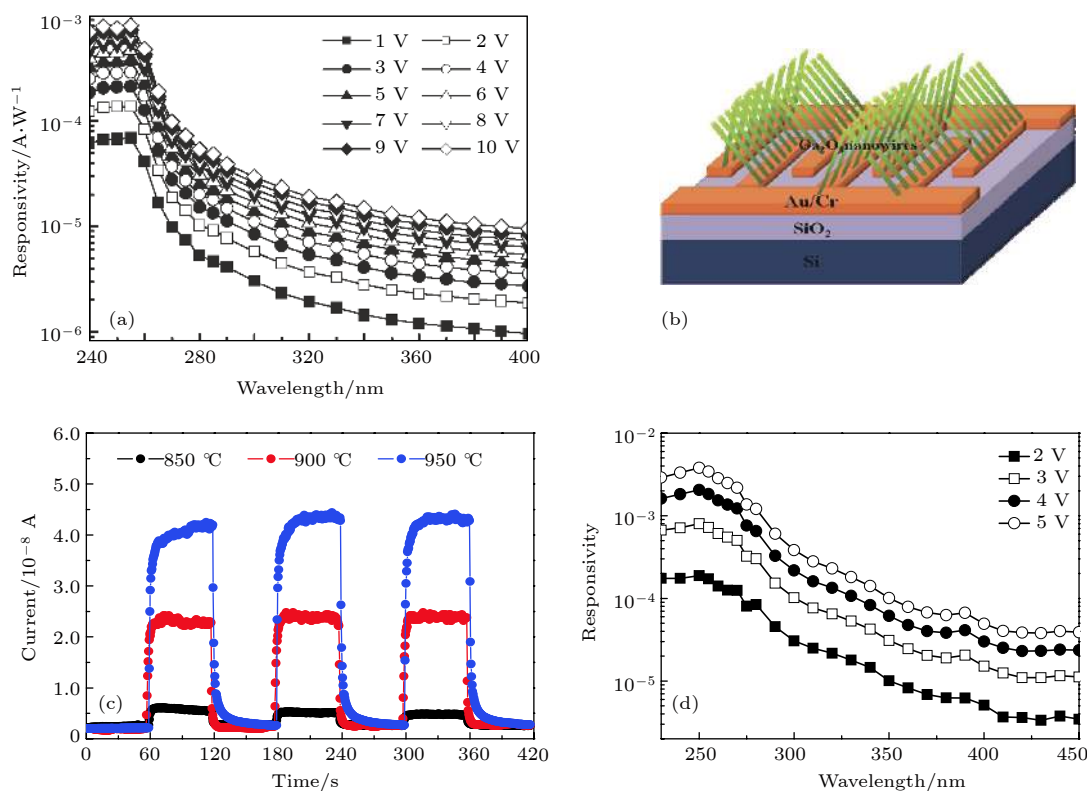


图 10 (a) Ga_2O_3 纳米线光电探测器在不同偏压下的光谱响应^[92]; (b) 在 Cr/Au 电极上生长获得的 Ga_2O_3 纳米线光电探测器结构^[93]; (c) 不同温度下生长的 Ga_2O_3 纳米线对 255 nm 光的 $I-t$ 响应曲线^[93]; (d) 不同偏压下的光谱响应^[93]

Fig. 10. (a) Room-temperature spectral responses of the Ga_2O_3 nanowires photodetector measured with different applied biases^[92]; (b) Ga_2O_3 nanowire photodetector with Cr/Au as electrodes^[93]; (c) transit responses measured from the three fabricated photodetectors grown at different temperatures^[93]; (d) room-temperature spectral responses of the photodetector under different bias^[93].

量子效率 ($\approx 4.2 \times 10^3$), 并能在 433 K 的高温下稳定工作.

2015 年, Zhong 等^[99] 采用 CVD 方法制备了单晶的 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 纳米带, 基于该纳米带的探测器对 254 nm 光的响应速度小于 20 ms, 响应度 19.31 A/W, 外量子效率为 9427 %.

2015 年, Zhao 等^[100] 采用 CVD 生长方法一步制备了以 ZnO 为核层、 Ga_2O_3 为壳层的 ZnO/ Ga_2O_3 核/壳结构微米线, 核层 ZnO 和壳层 Ga_2O_3 都为高质量的单晶, 两种材料的界面非常陡峭, 并没有发现明显界面缺陷和位错. 分别在 ZnO 上镀 In 及在 Ga_2O_3 上镀 Ti/Au 电极, 制备获得 ZnO/ Ga_2O_3 核/壳结构的日盲紫外探测器件, 如图 13(a) 所示. 器件的响应峰值在 254 nm, 响应截止边为 266 nm, 对日盲紫外光具有高灵敏度、高探测度、高量子效率和高速的响应. 在 -6 V 的电压驱动下, 器件的明暗电流比可以达到 10^6 以上 (见图 13(b)), 对 254 nm 的光响应度可达到 1.3×10^3 A/W (见图 13(c)), 探测率为 9.91×10^{14} $\text{cm}\cdot\text{Hz}^{1/2}/\text{W}$, 同时响应时间

小于 20 μs , 该器件具有明显的雪崩增益, 其增益高达 10^4 , 主要性能高于目前商业 Si 雪崩二极管. Zhao 等^[101] 于 2017 年报道了 ZnO/ Ga_2O_3 核/壳结构日盲紫外探测器的自供电特性, 在 0 V 偏压下该器件对 251 nm 日盲区深紫外光的光响应度为 9.7 mA/W (见图 13(d)), 光响应上升时间和衰减时间分别为 100 和 900 μs (见图 13(e)), 相比于之前报告的自供电日盲紫外探测器表现出更为优异的性能. 2016 年, Chen 等^[102] 以金属 Ga 为原材料采用简单的热氧化法生长 Ga_2O_3 纳米线阵列, 并在其上沉积一层约 20 nm 的 Au, 制备获得了 Au/ Ga_2O_3 纳米线肖特基型垂直结构的光电探测器, 如图 13(f) 所示. 该器件的光响应度截止波长约为 270 nm, 在 258 nm 左右取得最大光响应值, 在偏压为 -10 V 时对应的光响应度为 0.6 mA/W (见图 13(g)), 同时该器件具有较低的暗电流 (偏压在 -30 V 时的暗电流为 10 pA), 快速的响应时间 (光衰减时间约为 64 μs , 见图 13(h)), 并具有自供电的特性.

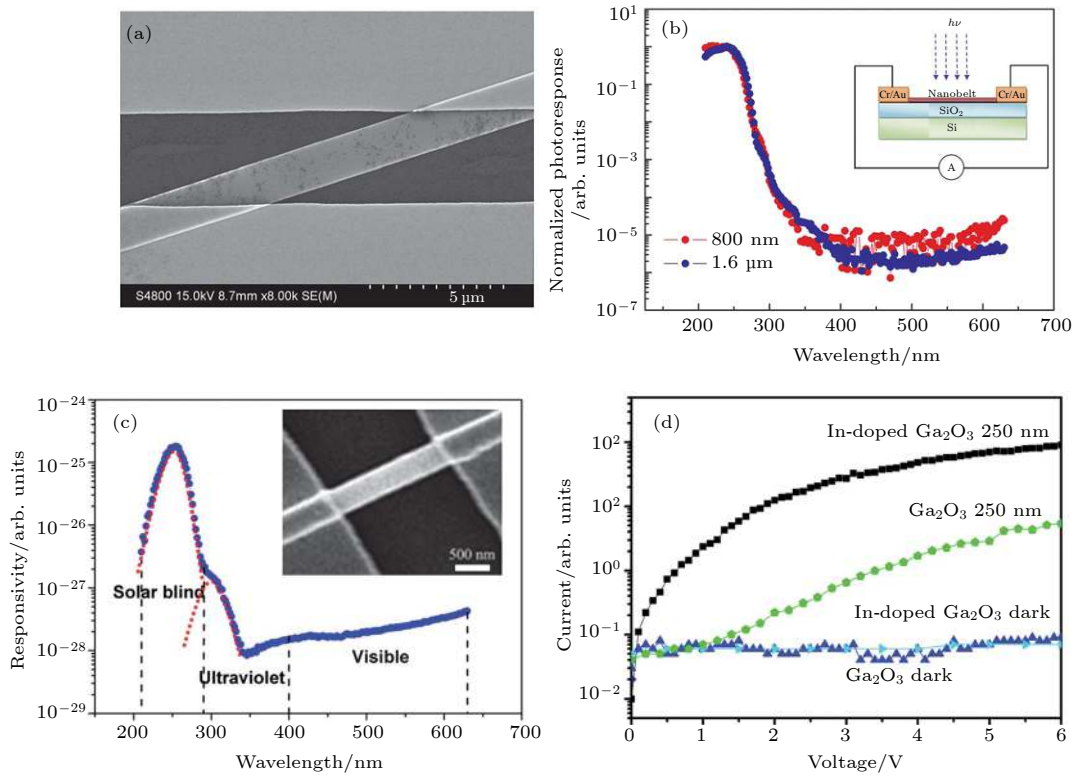


图 11 (a) 单条 Ga_2O_3 纳米带光电探测器的 SEM 图^[94]; (b) 不同带宽 Ga_2O_3 纳米带的光谱响应, 插图为探测器结构^[94]; (c) In 掺杂的 Ga_2O_3 单条纳米带光电探测器的光谱响应^[95]; (d) 纯 Ga_2O_3 和 In: Ga_2O_3 单条纳米带黑暗情况及在 250 nm 光照下的 $I-V$ 曲线^[95]

Fig. 11. (a) SEM image of a Ga_2O_3 individual-nanobelt device^[94]; (b) spectral response of the devices (nanobelts with different widths of 800 nm and 1.6 μm) measured at a bias of 15 V. The schematic configuration of a photoconductive measurement is inserted in the top-right corner^[94]; (c) spectral response of an individual In-doped Ga_2O_3 nanobelt photodetector. The inset is a typical SEM image of an individual In-doped Ga_2O_3 nanobelt device^[95]; (d) logarithmic plot of $I-V$ curves of the individual Ga_2O_3 and In-doped Ga_2O_3 nanobelt photodetector under illumination with the 250 nm wavelength light and in dark conditions^[95].

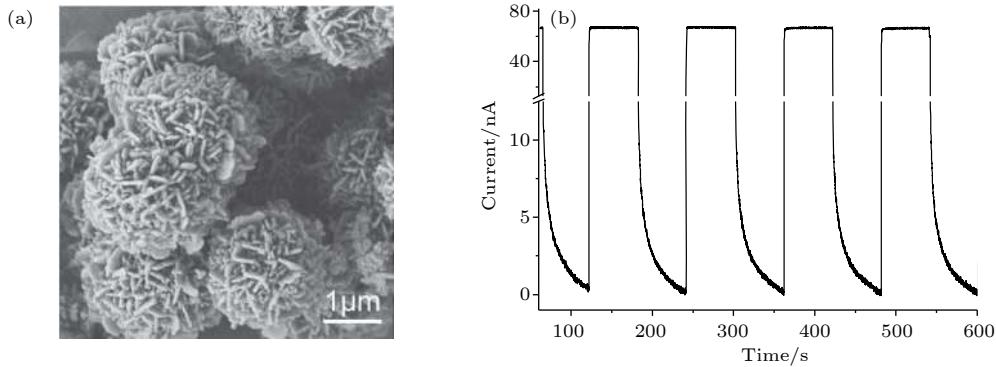


图 12 (a) Ga_2O_3 纳米花的 SEM 图; (b) Ga_2O_3 纳米花对 254 nm 光的 $I-t$ 响应曲线^[97]

Fig. 12. (a) SEM image of Ga_2O_3 nanoflowers; (b) $I-t$ response curve of Ga_2O_3 nanoflowers to 254 nm light^[97].

2016 年, Oh 等^[103] 通过机械剥离方式从 Ga_2O_3 晶体剥离获得准二维 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 小薄片 (厚度约为 400 nm), 并将其转移到 $\text{SiO}_2(300\text{ nm})/\text{p}^+\text{-Si}$ 衬底上蒸镀 Cr/Au (30 nm/70 nm) 电极, 获得背栅场效应光晶体管, 如图 14(a) 所示. 在 -30 V 栅电压作用下, 该器件对 254 nm 的光响应度高达

$1.8 \times 10^5 \text{ A/W}$, 在 0 V 情况下, 光响应度也能达到 $9.17 \times 10^4 \text{ A/W}$. 考虑到机械剥离下来的 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 薄片厚度较厚且厚度不可控, Kwon 等^[104] 采用反应离子刻蚀技术对其进行减薄 (见图 14(e)), 调控 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 薄片的厚度, 并在 Al_2O_3 衬底上蒸镀 Ti/Au 电极研究其日盲紫外光电特性. 同时,

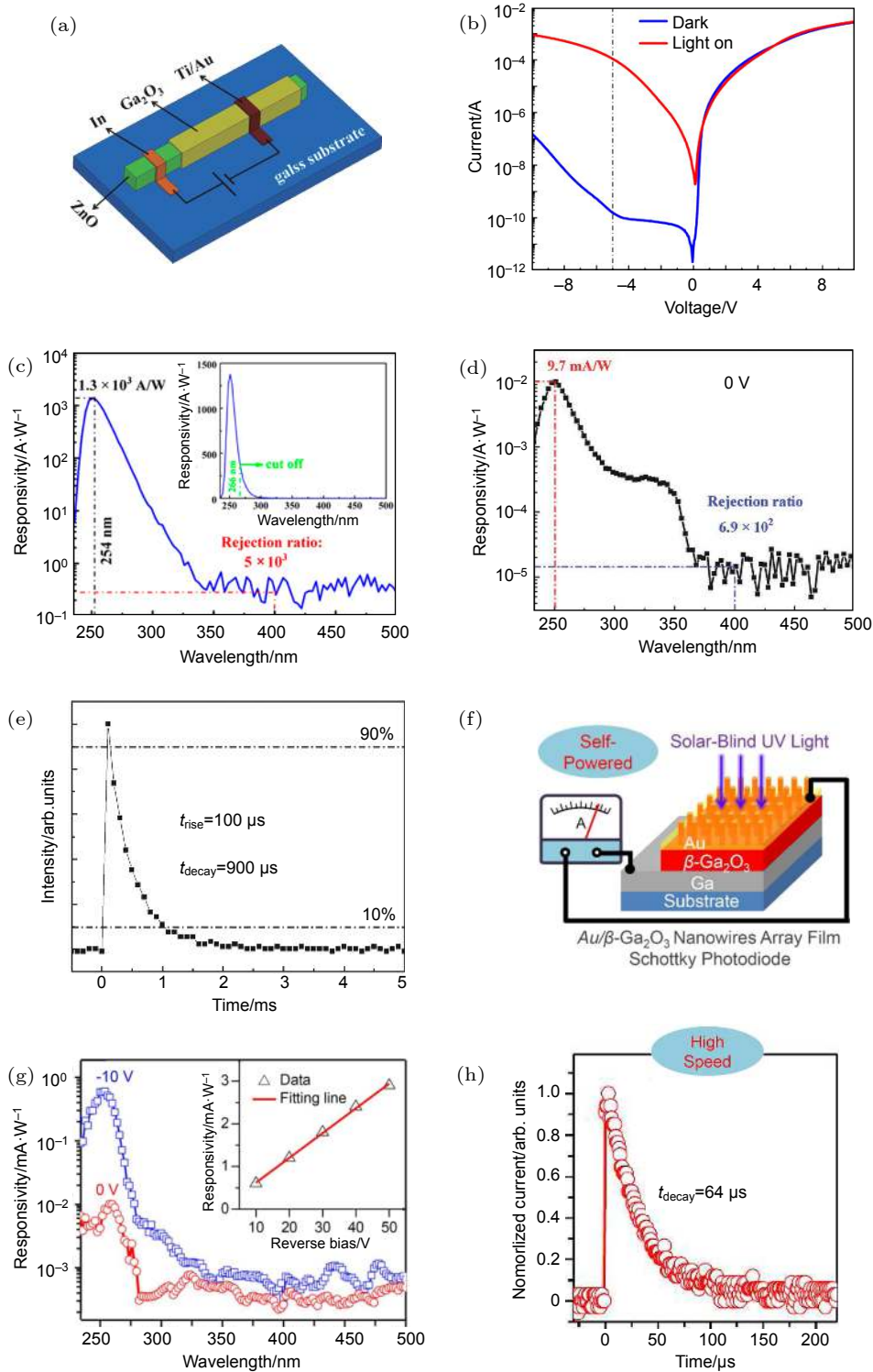


图 13 ZnO/Ga₂O₃ 核/壳结构的日盲紫外探测器 (a) 器件示意图; (b) 黑暗和 254 nm 光照下的 $I-V$ 特征曲线; (c) -6 V 偏压下的光谱响应^[100]; (d) 0 V 偏压下的光谱响应; (e) 光电流衰减^[101]. Au/Ga₂O₃ 纳米线 Schottky 型垂直结构的光电探测器 (f) 器件示意图; (g) 光谱响应; (h) 光电流衰减^[102]

Fig. 13. Solar-blind ultraviolet photodetector based on Single ZnO-Ga₂O₃ core-shell microwire ZnO/Ga₂O₃ core-shell: (a) Device schematic diagram; (b) $I-V$ characteristic curve in dark and under 254 nm light; (c) spectral response of the device at -6 V bias^[100]; (d) the photoresponse spectrum of the device at 0 V; (e) the time response under the excitation of 266 nm pulse laser at 0 V^[101]. Au/Ga₂O₃ nanowire Schottky vertical structure photodetector: (f) device schematic diagram; (g) spectral responses of the device at zero bias and under reverse bias of 10 V. Inset shows the responsivity of photodetectors at the wavelength of 254 nm as a function of reverse bias; (h) decay edge of the current response at reverse bias of 10 V^[102].

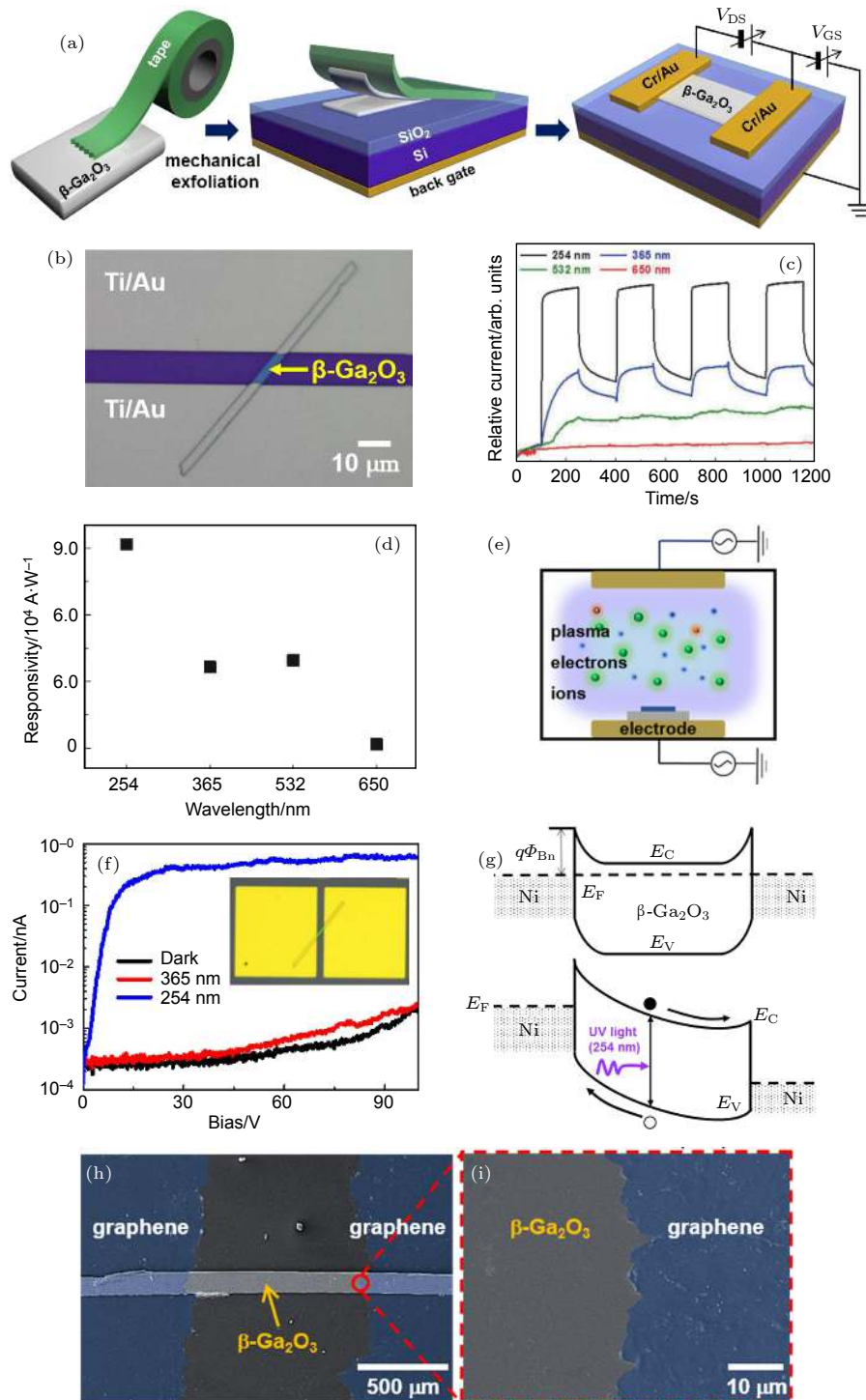


图 14 基于 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 薄片的日盲紫外探测器 (a) 机械剥离获得 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 微米薄片及器件制作流程示意图; (b) 器件的光学照片; (c) 不同波长光照下的器件的 $I-t$ 响应曲线; (d) 光谱响应曲线^[103]; (e) $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 微米薄片的反应离子刻蚀减薄^[104]; (f) Ni/Au 电极与 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 薄片构成的 MSM 结构肖特基结日盲紫外探测器在不用波长下的 $I-V$ 曲线; (g) 能带结构示意图^[105]; (h), (i) 石墨烯电极与 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 薄片构成的 MSM 结构日盲紫外探测器的 SEM 图^[106]

Fig. 14. Solar-blind ultraviolet photodetector based on $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ flake: (a) Schematic of the entire exfoliated $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ flake based photodetector fabrication process; (b) optical image of the fabricated photodetector; (c) time-dependent photoresponse of the fabricated photodetector under various illumination conditions (254, 365, 532 and 650 nm light exposure); (d) responsivity as a function of wavelength^[103]; (e) the reactive ion etching assisted thinning of a $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ flake^[104]; (f) the $I-V$ curve; (g) energy band structure diagram of the Schottky junction MSM structure solar-blind ultraviolet photodetector based on Ni/Au electrodes and $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ flake under different wavelengths^[105]; (h), (i) the SEM image of the MSM structure solar-blind ultraviolet photodetector based on graphene electrode and $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ flake^[106].

Oh 等^[105]采用 Ni/Au 电极与 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 薄片构成肖特基, 制作了 MSM 结构的日盲紫外探测器, 该器件的暗电流为 $2.8 \times 10^{-13}\text{A}$, 光暗比为 1.92×10^3 , 光响应度能达到 1.68 A/W , 如图 14(f) 和图 14(g) 所示. 最近, Oh 等^[106]改用紫外光透明的石墨烯替代传统金属做电极, 制成石墨烯/ $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 薄片/石墨烯 MSM 结构 (图 14(h) 和图 14(i)), 在 10 V 偏压下, 对 254 nm 的光响应度为 29.8 A/W , 光暗比为 10^4 , 对 254 和 365 nm 的光响应度抑制比 $R_{254\text{ nm}}/R_{365\text{ nm}}$ 为 9.5×10^3 , 探测率为 $1.45 \times 10^{12}\text{ J}$, 相比于采用 Ni/Au 电极, 光电性能大幅提升.

2016 年, Du 等^[107]采用 CVD 方法生长 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 纳米线并制备了纳米线日盲紫外探测器, 该器件的光响应截止波长为 270 nm , 并在 231 nm 波长处获得峰值, 对 231 和 290 nm 的响应抑制比 ($I_{231\text{ nm}}/I_{290\text{ nm}}$) 大于 3 个量级, 展现出较好的日盲光电特性.

2018 年, 中国科学院苏州纳米所 He 等^[108]在 1000°C 氧气气氛下通过热氧化法, 将 Si 衬底上的 GaN 纳米线阵列氧化获得 Ga_2O_3 纳米线阵列, 并

通过转移单层石墨烯作为上电极, 构成垂直结构的日盲紫外探测器, 该探测器在 -5 V 偏压下对 258 nm 的光响应度为 0.185 A/W , 对 258 和 365 nm 的光响应度抑制比 $R_{258\text{ nm}}/R_{365\text{ nm}}$ 为 3×10^4 , 对 254 nm 的光响应度为 8 ms .

3.2.2 基于单晶的 Ga_2O_3 日盲紫外探测器

2008 年, Oshima 等^[109]采用简单的热氧化 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 单晶和真空蒸镀电极的方法制备获得了垂直结构的 Ga_2O_3 单晶肖特基型日盲紫外探测器, 制备过程如图 15(a) 所示. 为了减小 Ga_2O_3 单晶表面的氧空位, 降低载流子浓度, 先将 Ga_2O_3 单晶在 1100°C 下氧气气氛中退火 6 h , 退火后表面变得光滑并在表面形成一层高阻层, 然后将衬底背面用低压等离子体处理, 减小接触电阻, 采用 Au/Ni 和 Au/Ti 电极分别与衬底的表面和背面形成肖特基和欧姆接触. 该器件在 $\pm 3\text{ V}$ 时的整流比为 10^6 , 在负向偏压下具有深紫外光电响应, 在 $200\text{--}260\text{ nm}$ 的光响应度为 $2.6\text{--}8.7\text{ A/W}$, 如图 15(b) 所示. 2009 年, Oshima 等^[89]采用透明导电电极 (聚苯乙烯磺酸, POEDT-PSS) 作为上电极, 与半

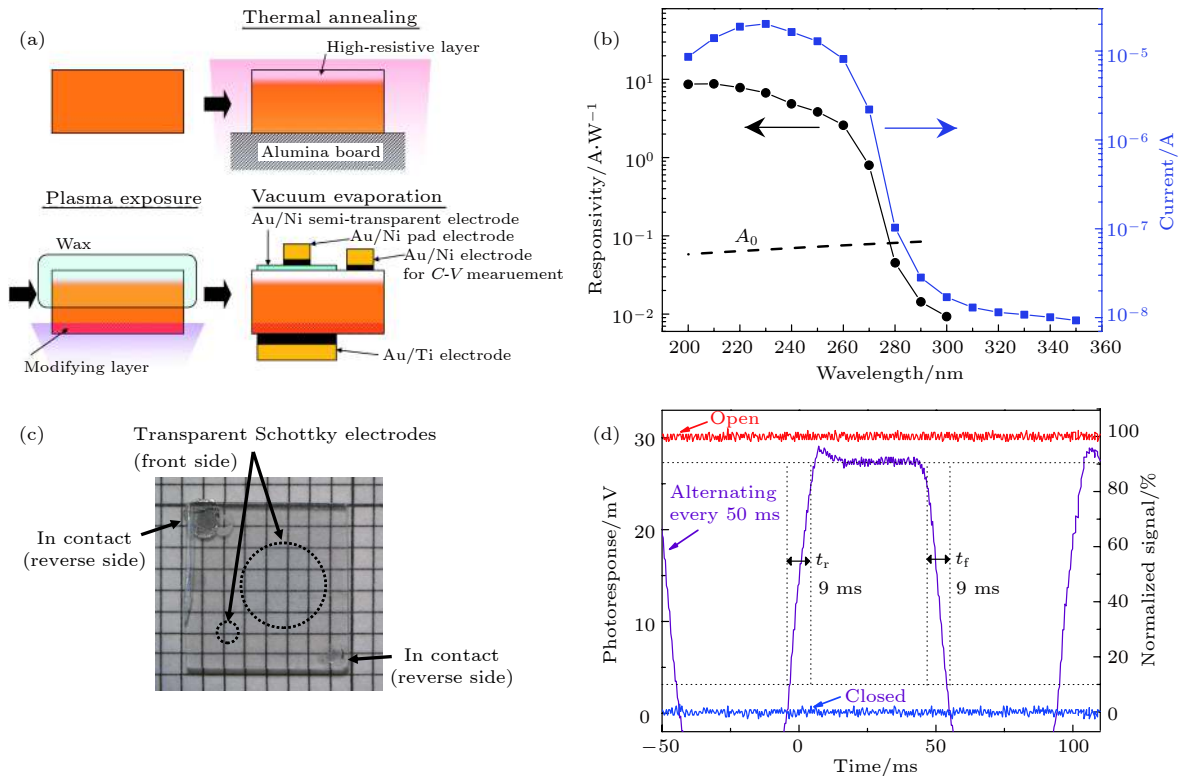


图 15 垂直结构肖特基型 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 单晶日盲紫外探测器 (a) 制作过程^[109]; (b) 光谱响应^[109]; (c) 实物图^[89]; (d) 瞬态光响应^[89]

Fig. 15. Vertical solar-blind deep-ultraviolet schottky photodetectors based on $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ substrates: (a) Fabrication process for photodetector^[109]; (b) spectral responder^[109]; (c) photograph of the flame detector. The dashed circles are on the edges of the transparent electrodes^[89]; (d) transient response of the detector^[89].

绝缘的 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 高阻层形成肖特基接触 (见图 15(c)), 构成的器件对 250 和 300 nm 的光响应度比值约为 1.5×10^4 , 展现出显著的日盲光电特性, 在 250 nm 的量子效率约为 18%, 具有快的光响应速度, 约为 9 ms, 如图 15(d) 所示。

2009 年, Suzuki 等 [110] 在单晶 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 衬底上沉积 Au 电极构成 Au/ $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 肖特基接触, 研究了在不同温度下退火处理该结构的电学及光学性质 (见图 16(a)), 在 400 °C 退火后器件的光响应相对于未退火样品提高了两个数量级, 该器件最大的光响应度为 10^3 A/W (见图 16(b)), 对 240 和 350 nm 的光响应度比值大于 6 个数量级. 2011 年, Suzuki 等 [111] 采用溶胶-凝胶方法在 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 单晶衬底上生长一层 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 高阻层并在其上镀 Au 电极形成了肖特基接触 (见图 16(c)), 覆盖有

$\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 高阻层的器件具有更大的开启电压, 该器件的光响应度为 4.3 A/W (见图 16(d)), 对 250 和 350 nm 的光响应度比值大于 5 个数量级。

2016 年, Kong 等 [112] 在单晶 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 衬底上转移石墨烯构成异质结结构, 该结构具有典型的整流及日盲紫外光电特性, 对 254 nm 光响应度为 39.3 A/W, 量子效率为 1.94×10^4 %, 如图 17 所示。

2017 年, 山东大学 Mu 等 [113] 采用优化的导模法生长高质量的 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 单晶, 通过一步机械剥离的方法获得 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 晶体片, 并蒸镀 Ti/Au 电极制作 MSM 结构日盲紫外探测器, 在 40 V 偏压下该探测器对 250 nm 光响应度为 3 mA/W, 光的衰减速度为 0.14 s。

2018 年, 大连理工大学 Yang 等 [114] 采用真空热蒸发法在商业化的单晶 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 衬底两头蒸镀

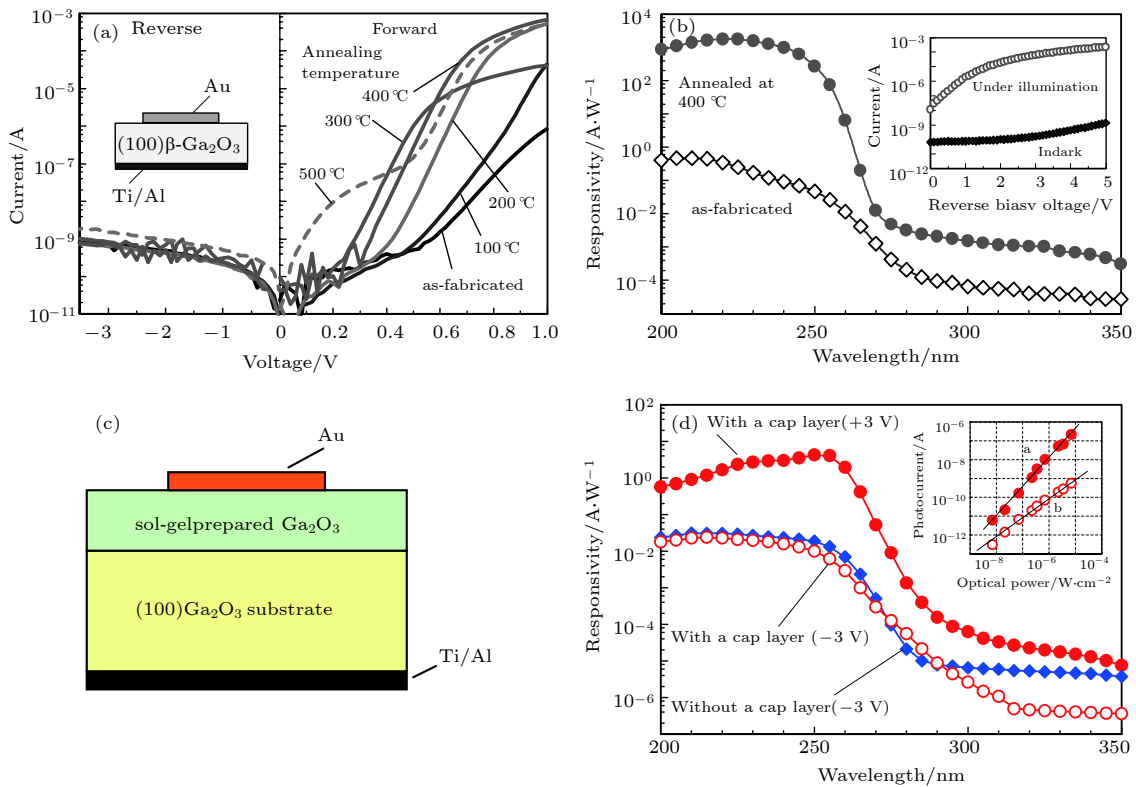


图 16 (a) $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 单晶与 Au 电极在不同温度下退火后的 $I-V$ 曲线 [110]; (b) 未退火和 400 °C 下退火后 Au/ $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 单晶肖特基型光电探测器的光谱响应 [110]; (c) 在 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 单晶上采用溶胶凝胶法制备高绝缘 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 薄膜并与 Au 电极构成的光电探测器 [111]; (d) 有无高绝缘 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 薄膜层的光谱响应对比图 [111]

Fig. 16. (a) Dark $I-V$ characteristics of the Au- Ga_2O_3 Schottky photodiode annealed at various temperatures. The inset shows the device configuration [110]; (b) spectral response of the Au- Ga_2O_3 Schottky photodiode before and after annealing at 400 °C. The inset shows the reverse $I-V$ characteristics of the photodiode annealed at 400 °C taken in dark and under illumination with 240 nm light [110]; (c) schematic structure of a photodiode composed of a Au Schottky contact and a $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ single-crystal substrate with a sol-gel prepared cap layer. [111]; (d) spectral response of Ga_2O_3 photodiodes with and without a cap layer at reverse and forward biases of 3 V. The inset shows the incident light intensity dependence of the photocurrent at forward and reverse biases of 3 V under illumination with 250 nm light [111].

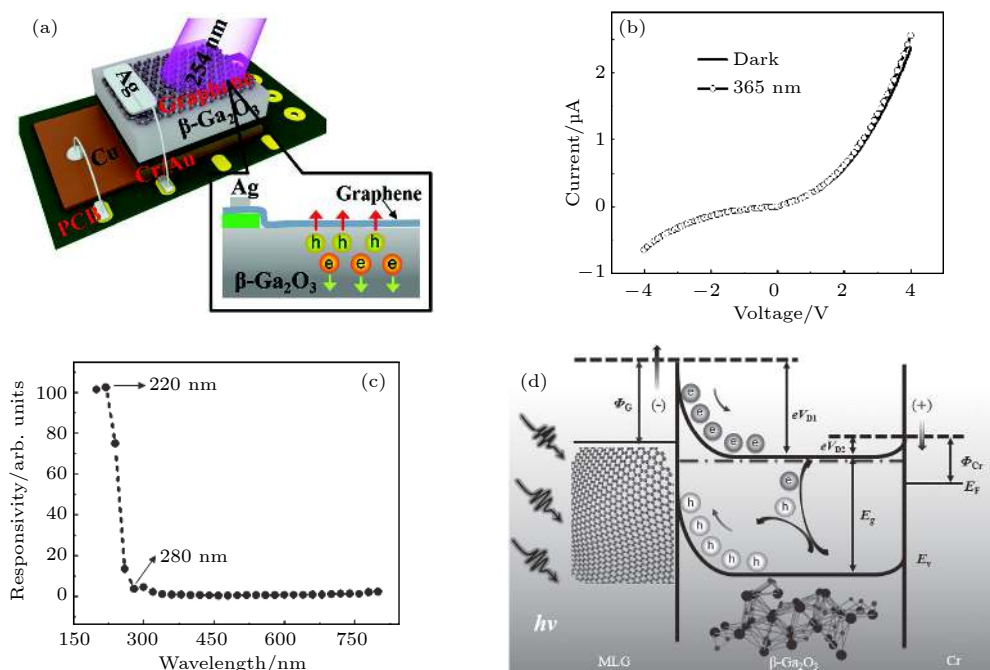


图 17 石墨烯/ β - Ga_2O_3 单晶日盲紫外探测器^[112] (a) 器件结构示意图; (b) 黑暗及 365 nm 光照下的 I - V 曲线; (c) 光谱响应; (d) 能带结构示意图

Fig. 17. Solar-blind ultraviolet photodetectors based on graphene/ β - Ga_2O_3 single crystal heterojunction^[112]: (a) Schematic diagram of device structure; (b) I - V characteristics of the photodetectors in dark and under 365 nm light irradiation; (c) normalized spectral selectivity; (d) energy band diagram at forward bias voltage.

Cu 和 Ti/Au 电极分别构成肖特基和欧姆接触, 制备了垂直结构的肖特基结日盲紫外探测器. 该器件在 ± 2 V 偏压的整流比为 5×10^7 , 探测器的截止波长为 256 nm, 光响应度峰值波长为 241 nm, 日盲/紫外光和日盲/可见光的抑制比分别为 200 和 1000, 同时该器件在 0 V 偏压下日盲波段具有明显的响应, 表现为自供电特性.

3.2.3 基于薄膜的 Ga_2O_3 日盲紫外探测器

2006 年, Ji 等^[115] 采用热喷雾的方法制备 Ga_2O_3 薄膜, 该薄膜对波长大于 275 nm 的光的透过率大于 80%, 在衬底温度为 800°C 时的带隙为 5.16 eV, 该薄膜对太阳光不敏感, 而对 254 nm 的光有明显的电阻变化, 表现出对日盲紫外光的光敏特性.

2007 年, Kokubun 等^[116] 采用溶胶凝胶方法在 c 面蓝宝石衬底上制备 Ga_2O_3 薄膜, 研究了不同温度下获得的 β - Ga_2O_3 薄膜光电探测器的光谱响应, 结果表明 β - Ga_2O_3 薄膜在深紫外波段有比较高的光电响应特性, 同时随着制备温度的升高, 探测器的截止波长逐渐变短, 这是因为当温度较高时蓝宝石衬底中的 Al 掺入到 β - Ga_2O_3 薄膜中, 禁带

宽度会增大.

2007 年, Oshima 等^[90] 采用等离子辅助分子束外延技术在 c 面蓝宝石衬底上生长沿 (201) 择优的 β - Ga_2O_3 薄膜, 尽管经过优化, 该薄膜还是会含有 α - Ga_2O_3 , 如图 18(a) 所示. 将该薄膜制成 MSM 器件, 在 10 V 时其暗电流只有 1.2 nA, 对应 6 G Ω 的高阻, 对低压汞灯具有明显的光响应 (见图 18(a)), 对 254 nm 紫外光的响应度为 0.037 A/W, 量子效率为 18%.

2011 年, Weng 等^[117] 利用热氧化 GaN 外延薄膜方法获得了 β - Ga_2O_3 薄膜, 并镀上叉指电极制备光电探测器, 如图 19(a) 和图 19(b) 所示. 在 5 V 偏压下, 暗电流只有 1.39×10^{-10} A, 在 260 nm 的紫外光照射下光电流增加至 2.03×10^{-5} A, 光响应度为 0.453 A/W, 量子效率大于 100%. 深紫外光与可见光的响应度比值大于 4 个数量级. 2013 年, Huang 等^[118] 采用类似的方法制备了 β - Ga_2O_3 /AlGa N /GaN 三段的光电探测器 (见图 19(c) 和图 19(d)), 用于探测不同波段的紫外光 [UV-A (315—400 nm), UV-B (280—315 nm), and UV-C (100—280 nm)]: 在偏压为 1 V 时, UV-C 与 UV-B 以及 UV-B 与 UV-A 的光响应度比值分别为

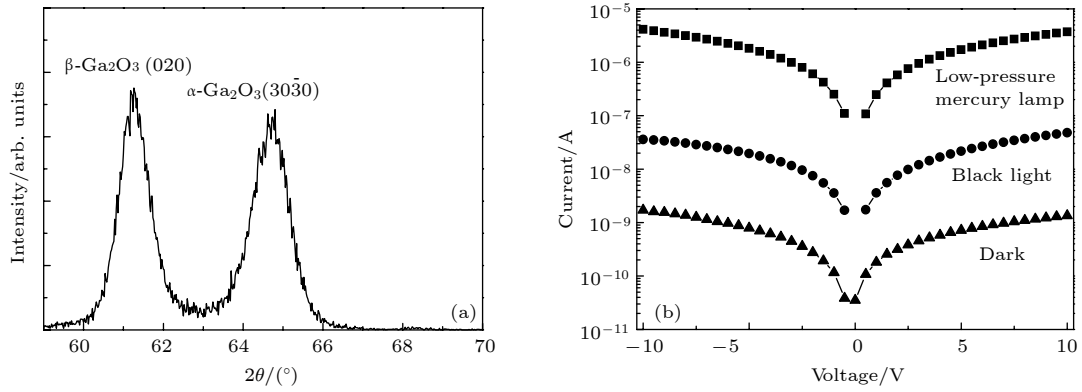


图 18 (a) Ga_2O_3 薄膜的面内 XRD 图; (b) Ga_2O_3 薄膜在黑暗及不同光照下的 I - V 曲线^[90]

Fig. 18. (a) In-plane XRD measurement results for the Ga_2O_3 film; (b) I - V characteristics of the Ga_2O_3 film photodetector in the dark, under black light irradiation, and under low-pressure mercury lamp irradiation^[90].

14.4 和 2157.9; 在偏压为 10 V 时, UV-A 与可见光的光响应度比值为 247.9, 展现出多波段紫外光探测的特性. 同时该组还研究了含 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 包覆层的 InGaN/GaN 多量子阱的光电探测器 (见图 19(e) 和图 19(f))^[119], 覆盖有 Au 纳米颗粒的 $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{GaN}$ 的 MSM 结构光电探测器 (见图 19(g) 和图 19(h))^[120].

2013 年, Nakagomi 等^[121] 在 P 型 6H-SiC 衬底上生长了约 200 nm 厚的 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 薄膜构成 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3/\text{SiC}$ 异质结 (见图 20), 该器件表现出良好的整流特性. 在负向电压下, 光电流随着紫外光强度的增加而增加, 在波长为 210—260 nm 范围内具有相对较高的光响应度 (接近 0.07 A/W), 并具有快速的光响应速度 (ms 量级).

2013 年, Ravadgar 等^[122] 采用 MOCVD 在蓝宝石衬底上生长 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 薄膜并分别在 700 $^\circ\text{C}$, 800 $^\circ\text{C}$ 和 900 $^\circ\text{C}$ 空气中退火 30 min, 实验结果表明光电探测器的光暗比由退火前的 1 个数量级上升至退火后的大于 4 个数量级. 在 700 $^\circ\text{C}$ 下退火的样品, 器件暗电流降低至 70 pA, 光暗比大于 5 个数量级.

从 2013 年开始, 我们课题组在 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 薄膜日盲紫外探测器方面做了大量工作. 采用激光分子束外延 (L-MBE) 技术在 (0001) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 衬底上不同条件下 (不同氧压不同衬底温度) 生长 Ga_2O_3 薄膜, 并在氧压为 5×10^{-3} Pa、衬底温度为 750 $^\circ\text{C}$ 时获得了单一取向且结晶性良好的 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 外延薄膜, 制备了基于 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 薄膜的 MSM 结构日盲紫外探测器 (见图 21(a) 所示), Au/Ti 电极与 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 薄膜形成欧姆接触, 该探测器对 254 nm 的光极为敏感, 而对 365 nm 的光几乎不响应^[123].

MSM 结构中 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 薄膜的厚度对探测器光电性能的影响明显, 当薄膜较薄时不足以吸收全部的日盲紫外光, 而当薄膜较厚时又将会影响光生载流子的有效分离. 实验结果表明, 随着 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 薄膜厚度的增加, 探测器的性能呈现先增加后减小的趋势, 并在厚度约为 303 nm 时取得最佳值^[124], 如图 21(b) 所示. 探测器阵列既可通过单元的串联或并联提高探测灵敏度, 又可用于成像, 应用前景非常广阔, 我们课题组首次制作了基于 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 薄膜的 32×32 , 16×16 , 8×8 , 4×4 日盲紫外探测器阵列 (见图 21(c) 和图 21(d) 所示), 单个探测单元在 -10 V 的偏压下对 250 nm 深紫外光响应度为 0.89 A/W^[125]. 另外, 考虑到肖特基结可控载流子的输运, 增加探测器的光电性能, 而 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 薄膜中较多的表面缺陷容易使金属电极 Ti 与 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 薄膜形成欧姆接触; 另一方面, $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 薄膜中存在的大量氧空位等缺陷降低了探测器的响应速度. 为此, 我们通过在氧气中原位退火处理的办法, 有效地减少了 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 薄膜中的氧空位, 使金属电极 Ti 与 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 薄膜的接触由欧姆型向肖特基型转变. 经过退火处理后制备的器件表现出更高的光暗比 (由退火前的 2.7 增加至 12.9), 更快的响应速度 (衰减时间由退火前的 $\tau_{d1}/\tau_{d2} = 2.16 \text{ s}/24.55 \text{ s}$ 减小至 0.83 s/8.14 s) (见图 21(e) 所示), 这主要归结于金-半界面处耗尽层宽度的变化, 调控了载流子的输运方式, 我们通过能带图对其机理进行了详细的解释^[126]. 同时, 还利用掺杂元素 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ 价态转变, 有效地抑制了 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 薄膜内部的滋生载流子, 减小了氧空位, 降低了暗电流, 提高了探测器的光暗比及响应速

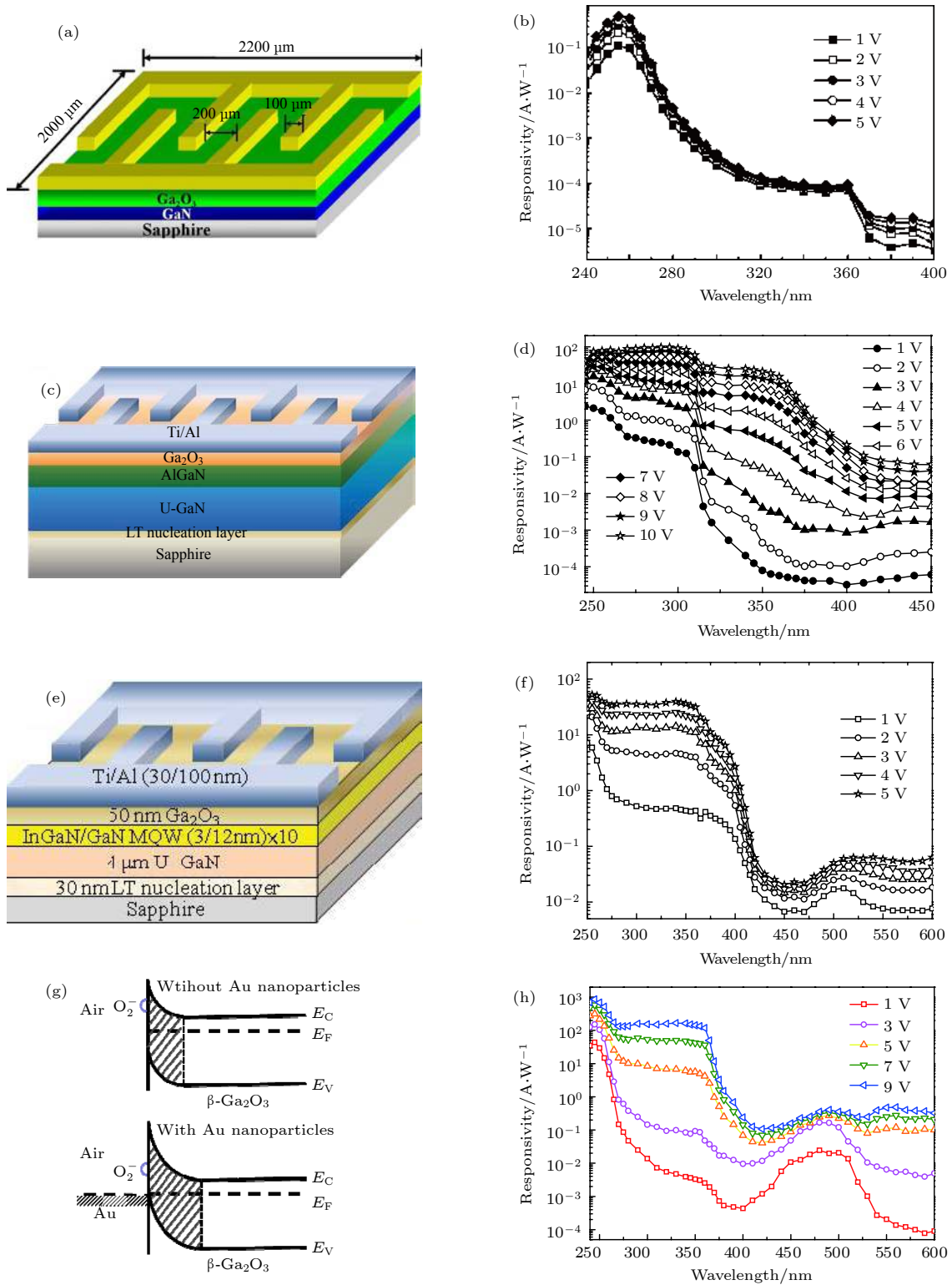


图 19 (a) $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{GaN}$ 光电探测器结构; (b) $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{GaN}$ 光电探测器在不同偏压下的光谱响应^[117]; (c) $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{AlGaIn}/\text{GaN}$ 光电探测器结构; (d) $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{AlGaIn}/\text{GaN}$ 光电探测器在不同偏压下的光谱响应^[118]; (e) $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{InGaIn}/\text{GaN}$ 光电探测器结构; (f) $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{InGaIn}/\text{GaN}$ 光电探测器在不同偏压下的光谱响应^[119]; (g) 有无 Au 纳米颗粒与 Ga_2O_3 界面形成的能带结构示意图; (h) Au 纳米颗粒/ Ga_2O_3 光电探测器在不同偏压下的光谱响应^[120]

Fig. 19. Schematic diagram (a) and spectral responses under different bias (b) of $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{GaN}$ photodetector^[117]; Schematic diagram (c) and spectral responses under different bias (d) of $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{AlGaIn}/\text{GaN}$ photodetector^[118]; Schematic diagram (e) and spectral responses under different bias (f) of $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{InGaIn}/\text{GaN}$ photodetector^[119]; Energy band diagram of area near the surface of $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ and Au in the dark (g), spectral responses under different bias of $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{GaN}$ -based metal-semiconductor-metal photodetectors covered with Au nanoparticles (h)^[120].

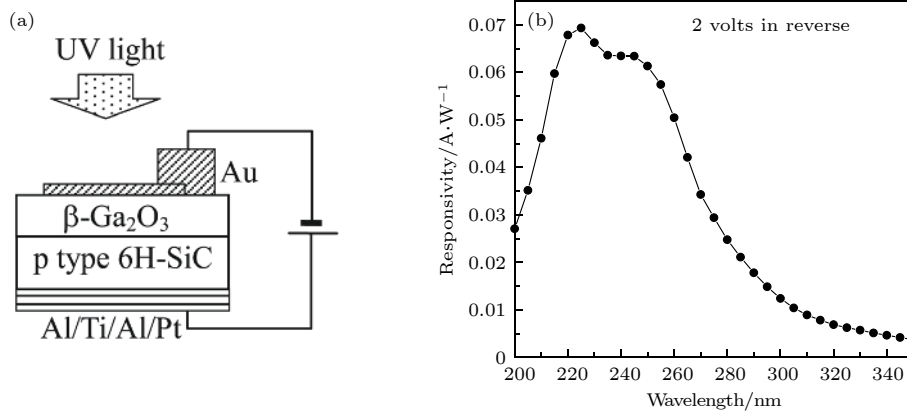


图 20 (a) Ga₂O₃/SiC 光电探测器结构; (b) Ga₂O₃/SiC 光电探测器在 2 V 反偏压下的光谱响应^[121]
 Fig. 20. Schematic diagram (a) and spectral responses under 2 V reverse bias (b) of SiC/Ga₂O₃ photodetector^[121].

度^[127](见图 21(g) 所示). 虽然经改善后的探测器性能有所提高, 但受限于 MSM 结构, 探测器的各性能指标都很低, Mn:Ga₂O₃ 薄膜探测器的光响应度仅为 7×10^{-2} A/W, 量子效率为 36%, 光暗比为 67, 响应时间为 0.28 s. 我们课题组^[128–137] 还研究了不同元素掺杂 (如 Mg, Sn, Zn, Er)、不同晶相 (如 α , β , ϵ) 对 Ga₂O₃ 薄膜日盲紫外探测器的影响, 器件性能总结在表 4 中. 同时, 考虑到 MSM 结构对光的利用率不高, Ai 等^[138] 采用对深紫外光具有高透过率的石墨烯作为上下电极, 构筑石墨烯/ β -Ga₂O₃/石墨烯垂直结构的日盲紫外探测器, 在 10 V 偏压下, 该器件对 254 nm 的光响应度达 9.66 A/W, 如图 22(a) 和图 22(b) 所示. 表面等离子激元对光具有共振吸收的特性, An 等^[139] 在 β -Ga₂O₃ 薄膜表面生长 Au 纳米颗粒, 附着有 Au 颗粒的薄膜除了对小于 250 nm 的深紫外光有强烈吸收之外, 还对 510 nm 附近的可见光具有宽的吸收峰 (见图 22(c) 所示), 可实现多波段的光探测, 同时 Au 纳米颗粒的引入还能降低探测器的暗电流, 提高光电性能. Cui 等^[140] 和 Huang 等^[141] 还通过引入 SiC, Al₂O₃ 层构成多层膜并制备日盲紫外探测器, Al₂O₃ 层的引入会获得 Ga₂O₃ 纳米线/薄膜复合结构^[140].

MSM 结构光电探测器往往具有持续光电导现象, 器件响应速度较慢, 并需要在外加电源下工作, 通过构建异质结、PN 结、肖特基结等引入结效应^[142–151], 利用内建电场实现光生载流子的快速有效分离, 可在 0 V 下工作, 无需外加偏压, 具有自供电的特性. Guo 等^[142] 在 N 型的 NSTO 衬底上生长 β -Ga₂O₃ 薄膜构筑 β -Ga₂O₃/NSTO 异质结, 在 254 nm 光照下, 该结构 I - V 曲线由黑暗情况下

的正向整流转变为负向整流, 如图 23(a)—图 23(c) 所示. 在 0 V 偏压下, 该器件的光暗比为 20, 衰减时间为 0.07 s, 在 -10 V 偏压下, 对 254 nm 深紫外光的响应度为 43.31 A/W, 外量子效率为 (2.1×10^4) %. 在商业化的 P 型 Si 衬底上构建 β -Ga₂O₃/Si 异质结 (见图 23(d)), 该结构具有显著的载流子倍增效应, 在 -3 V 偏压下, 器件对 254 nm 的光响应度达 370 A/W, 对应的外量子效率为 (1.8×10^5) %, 光暗比为 940, 光响应度及量子效率较 MSM 结构增加了近 4 个数量级^[143]. 同时, 我们还在 ZnO, Ga 掺杂的 ZnO 衬底上分别制备了 β -Ga₂O₃/ZnO^[144], β -Ga₂O₃/Ga:ZnO^[145] 异质结自供电紫外探测器 (见图 23(e) 和图 23(f)). 以生长在蓝宝石基底上的 P 型 GaN 厚膜为衬底沉积 N 型 β -Ga₂O₃ 薄膜构筑 PN 结^[146], 该结构对 254 和 365 nm 紫外光都有响应, 在 0 V 偏压下对 365 nm 的光响应度为 54.43 mA/W, 响应速度为 0.08 s, 光暗比 152, 探测率为 1.23×10^{11} cm²·Hz^{1/2}/W, 如图 23(g) 和图 23(h) 所示. 考虑到 Sn 掺杂可以增加电子浓度, 提高 N 型 β -Ga₂O₃ 费米能级的位置, 增加 P 型 GaN 厚膜与 N 型 β -Ga₂O₃ 薄膜间的能级势垒差, 促进光生载流子的分离, Guo 等^[147] 构建了 GaN/Sn:Ga₂O₃ PN 结及自供电紫外探测器, 在 0 V 偏压下对 254 nm 的光响应度为 3.05 A/W, 紫外与可见光的抑制比为 $R_{254 \text{ nm}}/R_{400 \text{ nm}} = 5.9 \times 10^3$, 该器件拥有低的暗电流 (1.8×10^{-11} A), 高的光暗比 ($I_{\text{光}}/I_{\text{暗}} = 10^4$), 响应速度为 18 ms, 探测率为 1.69×10^{13} cm²·Hz^{1/2}·W⁻¹, 如图 23(i) 和图 23(j) 所示. 同时 An 等^[148] 还在 PN 结中引入绝缘层构筑 PIN 结 (见图 23(k)), Qu 等^[149] 以石墨烯作为异质

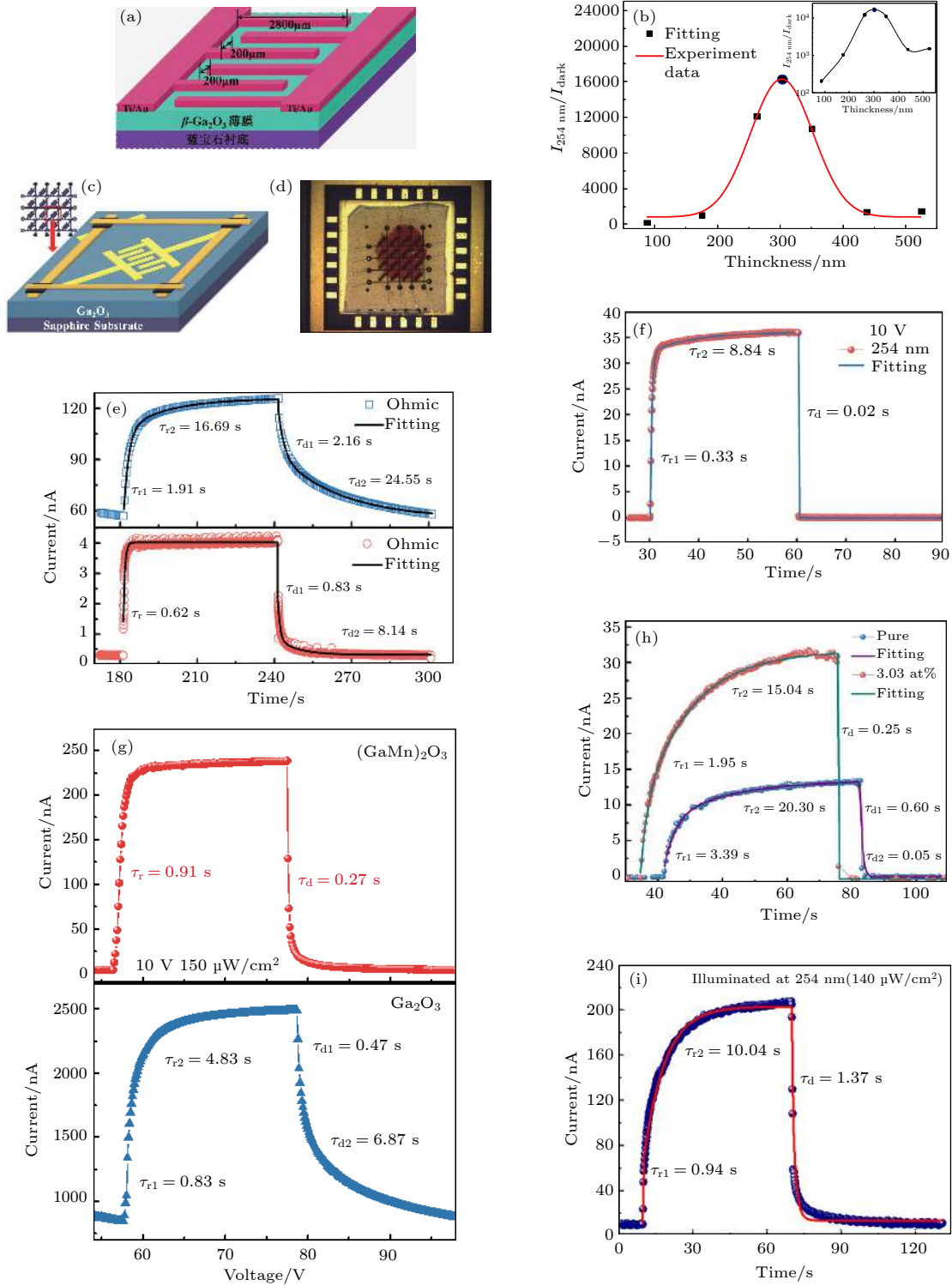


图 21 (a) Ga_2O_3 薄膜 MSM 结构日盲紫外探测器的结构示意图^[123]; (b) MSM 结构中 Ga_2O_3 薄膜厚度对探测器光暗比的影响^[124]; (c), (d) MSM 结构阵列探测器^[125]; (e) 氧气气氛退火处理构成的肖特基结与未退火欧姆接触 MSM 结构探测器的 I - t 曲线^[126]. 不同元素掺杂 Ga_2O_3 薄膜 MSM 结构探测器的 I - t 曲线 (f) Mg 掺杂^[128]; (g) Mn 掺杂^[127]; (h) Zn 掺杂^[129]; (i) Sn 掺杂^[130]

Fig. 21. (a) Schematic diagram of the β - Ga_2O_3 thin film MSM structure photodetector^[123]; (b) the effect of Ga_2O_3 film thickness on light-dark ratio of the MSM structure photodetector^[124]; (c), (d) MSM structure arrays photodetector^[125]; (e) I - t curves of the β - Ga_2O_3 thin films MSM structure photodetector with unannealed (Ohmic-type up) and annealed treatment in O_2 atmosphere (Schottky-type, down), respectively^[126]. I - t curves of the MSM structure photodetector based on β - Ga_2O_3 thin films doped with different element: (f) Mg doped^[128]; (g) Mn doped^[127]; (h) Zn doped^[129]; (i) Sn doped^[130].

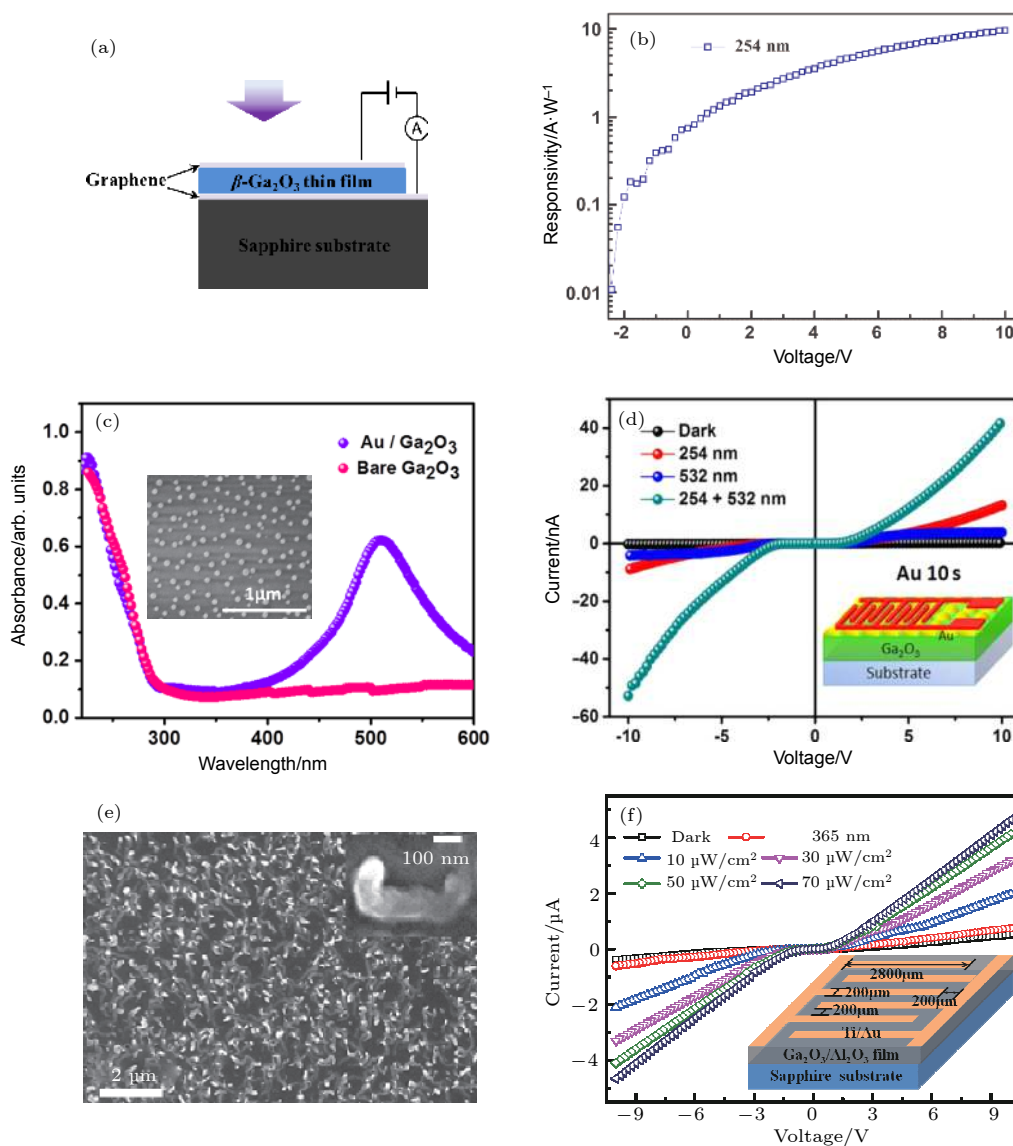


图 22 石墨烯/ Ga_2O_3 /石墨烯垂直结构日盲紫外探测器的结构示意图^[138](a) 及其不同偏压下对 254 nm 紫外光的响应度 (b)^[138]; 纯 Ga_2O_3 及表面附着有 Au 纳米颗粒 Ga_2O_3 薄膜的紫外可见吸收 (c)^[139] 和不同光照下的 $I-V$ 曲线 (d)^[139]; 引入 Al_2O_3 薄层生长获得的 Ga_2O_3 薄膜/纳米线 SEM 图 (e)^[140] 和不同光照下的 $I-V$ 曲线 (f)^[140]

Fig. 22. Schematic diagram (a)^[138] and photoresponses to 254 nm ultraviolet light under different bias (b)^[138] of graphene/ Ga_2O_3 /graphene vertical structure photodetector; UV-vis absorbance spectrum (c)^[139] and $I-V$ curves under the different wavelength light illumination (d)^[139] of the bare Ga_2O_3 thin film and Au nanoparticles/ Ga_2O_3 composite thin film; SEM image (e) and $I-V$ curves under the different wavelength light illumination (f)^[140] of Ga_2O_3 thin film/nanowire grown induced by Al_2O_3 thin layer^[140].

结器件的上电极来提高探测器性能 (见图 23(1)).

2014 年, Guo 等^[152] 在 c 面蓝宝石衬底上采用金属有机沉积方法研究了不同生长温度对 Ga_2O_3 薄膜结构、表面及光学性质的影响, 随着温度的增加 Ga_2O_3 薄膜的结晶性能增加, 晶粒尺寸增大, 表面粗糙度增加, 制备的 MSM 光电探测光响应度为 0.76 A/W, 响应速度达 50 ms.

2015 年, Hu 等^[153] 在 a 面蓝宝石衬底上采用 MOCVD 生长 Ga_2O_3 薄膜并镀上 Au 叉指电极, 构

成 Au/ Ga_2O_3 /Au 结构, 该结构展现出载流子倍增的效果, 截止波长为 260 nm, 对 255 nm 具有最大的光响应, 在偏压为 20 V 时的光响应度为 17 A/W, 量子效率为 8228 %.

2015 年, Sheng 等^[154] 采用分子束外延 (MBE) 技术生长了 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 薄膜并分别在不同气氛 (O_2 , N_2 , 真空) 不同温度下 (800°C, 900°C, 1000°C 和 1100°C) 退火, 研究它们的日盲光电特性.

2015 年, Yu 等^[155] 采用 PLD 技术在 c 面蓝宝石

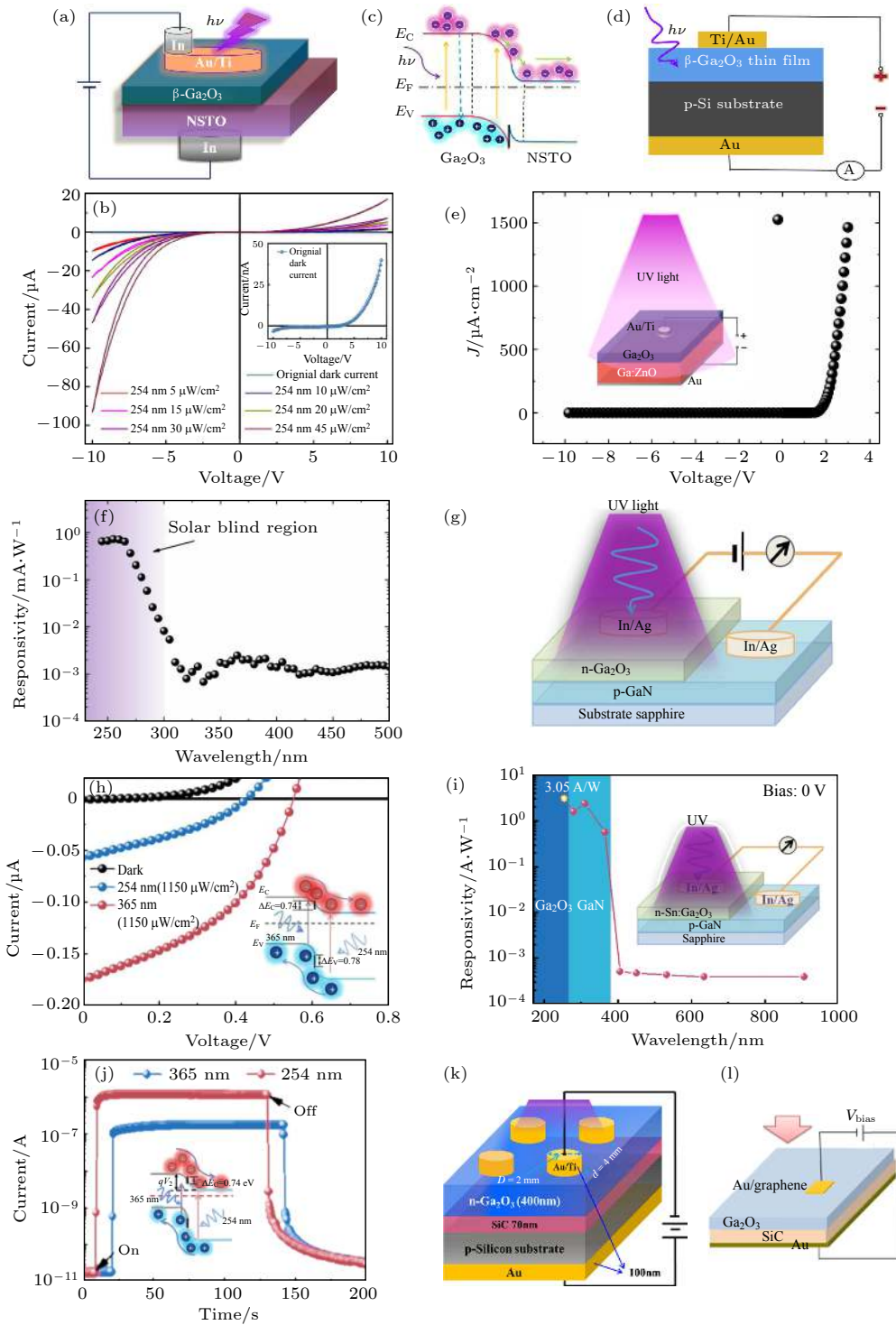


图 23 $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{NSTO}$ 异质结自供电探测器的结构示意图 (a)^[142]、黑暗及 254 nm 不同光强下的 $I-V$ 曲线 (b)^[142] 和异质结界面处光生载流子运输的能带结构示意图 (c)^[142]； $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{P-Si}$ PN 结探测器的结构示意图 (d)^[143]； $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Ga:ZnO}$ 异质结探测器的整流特性及结构示意图 (e)^[145] 和光谱响应 (f)^[145]； $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{GaN}$ PN 结探测器的结构示意图 (g)^[146] 和黑暗及不同波长光照下的 $I-V$ 曲线 (h)^[146]； $\text{Sn:Ga}_2\text{O}_3/\text{GaN}$ PN 结探测器的光谱响应 (i)^[144] 和不同波长光照下的 $I-t$ 曲线 (j)^[147]； $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{SiC}/\text{P-Si}$ PIN 结 (k)^[148] 和石墨烯/ $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{SiC}$ 探测器的结构示意图 (l)^[149]

Fig. 23. Schematic diagram (a)^[142], $I-V$ curves in dark and under 254 nm with different light intensity illumination (b)^[142], and schematic energy band diagrams (c)^[142] of the $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3/\text{NSTO}$ heterojunction self-powered photodetector; Schematic diagram of $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{P-Si}$ PN junction detector (d)^[143]; Rectifier features (e), schematic diagram (e) and spectral response (f)^[145] of the $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Ga:ZnO}$ heterojunction photodetector^[145]; Schematic diagram (g)^[145], $I-V$ curves in dark and under the different wavelength light illumination (h)^[146]; Spectral response (i) and $I-t$ curves under the different wavelength light illumination (j)^[147] of the $\text{Sn:Ga}_2\text{O}_3/\text{GaN}$ PN junction photodetector^[145]; Schematic diagram of $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{SiC}/\text{P-Si}$ PIN junction photodetector (k)^[148] and graphene/ $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{SiC}$ photodetector (l)^[149].

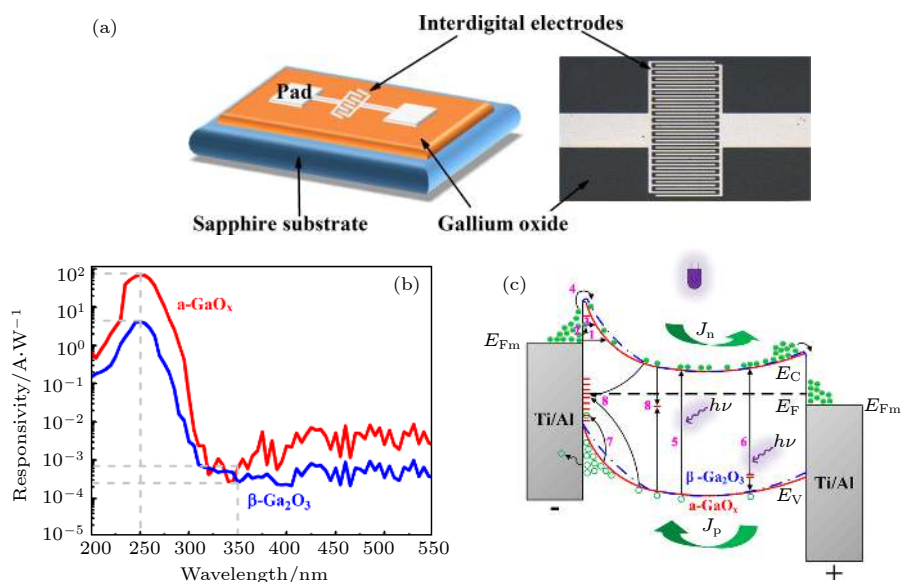

 图 24 a-GaO_x 非晶薄膜和 β-Ga₂O₃ 薄膜日盲紫外探测器^[159] (a) MSM 结构示意图; (b) 光谱响应; (c) 能带结构示意图

Fig. 24. Solar-blind ultraviolet photodetector based on a-GaO_x amorphous film and β-Ga₂O₃ film^[159]: (a) MSM structure diagram; (b) spectral response; (c) energy band structure diagram.

石衬底上, 不同温度下 (400—1000 °C) 沉积了 β-Ga₂O₃ 薄膜, 在 800 °C 生长样品获得器件的暗电流为 1.2×10^{-11} A, 光暗比约为 10^5 , 对 250 nm 的光响应度为 0.903 A/W.

2016 年, 电子科技大学 Liu 等^[156] 采用 MBE 技术研究了同质缓冲层对 β-Ga₂O₃ 薄膜探测器的影响, 他们发现同质缓冲层的引入可以提高器件性能, 器件的暗电流为 0.04 nA, 光暗比为 10^4 , 光响应度为 259 A/W, 外量子效率为 7.9×10^4 %。同时, Qian 等^[157] 还研究了四端日盲紫外探测器, Liu 等^[158] 在 Si 掺杂的 Ga₂O₃ 单晶上生长高绝缘的 β-Ga₂O₃ 薄膜层, 并蒸镀 Ni/Au 电极形成肖特基结, 研究其日盲紫外光电性能。2017 年, Qian 等^[159] 采用磁控溅射在低温 450 °C 生长获得高度非化学计量比的 a-GaO_x 非晶薄膜, 并制作了超高光响应度、快响应速度的日盲紫外探测器, 该器件在 10 V 偏压下对 250 nm 的光响应度可达 70.26 A/W, 截止波长为 265.5 nm, 对 250 和 350 nm 光响应度抑制比 $R_{250 \text{ nm}}/R_{350 \text{ nm}}$ 大于 10^5 , 探测率为 1.26×10^{14} J。同时, 该组对比基于 MBE 生长的 β-Ga₂O₃ 薄膜日盲探测器, 该器件在 10 V 偏压下对 250 nm 的光响应度为 4.21 A/W, $R_{250 \text{ nm}}/R_{350 \text{ nm}}$ 抑制比为 10^4 , 性能不如基于 a-GaO_x 非晶薄膜的探测器, 如图 24 所示。

2016 年, 西安电子科技大学 Feng 等^[160] 采用 L-MBE 技术在蓝宝石衬底上生长 β-Ga₂O₃ 薄膜制

备了 MSM 结构日盲紫外探测器, 并与 Ga₂O₃ 晶体材料进行对比, 发现基于体材料的 Ga₂O₃ 探测器展现出更为优异的性能, 其光响应峰值波长较薄膜探测器要短, 在 40 V 偏压下, 晶体 Ga₂O₃ 探测器对光响应峰值波长 252 nm 的光响应度为 0.05 A/W, 是薄膜探测器的 5.6 倍 (薄膜 Ga₂O₃ 探测器对光响应峰值波长 244 nm 的光响应度为 0.009 A/W)。Feng 等^[161] 和 Huang 等^[162] 还研究了生长氧压、后退火处理对 Ga₂O₃ 薄膜日盲紫外探测器光电性能的影响, 实验结果表明, 减少 Ga₂O₃ 薄膜内部的氧空位能有效地提高探测器性能。Zhang 等^[163] 和 Feng^[164] 等还通过 Al, In 掺杂有效调控探测器的光谱响应并提高光响应度, 如图 25 所示。2018 年, 西安电子科技大学 Xu 等^[165] 采用湿化学气相法生长 β-Ga₂O₃ 薄膜并制备 MSM 结构的日盲紫外探测器, 在 20 V 偏压下对 254 nm 的光响应度大于 150 A/W, 暗电流为 14 pA, 光暗比大于 10^5 , 量子效率超过 (7×10^4) %。

2016 年, Ahn 等^[166,167] 生长了 Si 掺杂的 β-Ga₂O₃ 薄膜并研究其日盲紫外光电性能。2017 年, Alema 等^[168] 获得了 Zn 掺杂的 β-Ga₂O₃ 外延薄膜并制备日盲紫外光电探测器。

2017 年, 中国科学院物理所 Cui 等^[169] 采用磁控溅射方法分别在石英和柔性衬底上常温下生长 Ga₂O₃ 非晶薄膜, 研究了不同氧压对探测器性能的

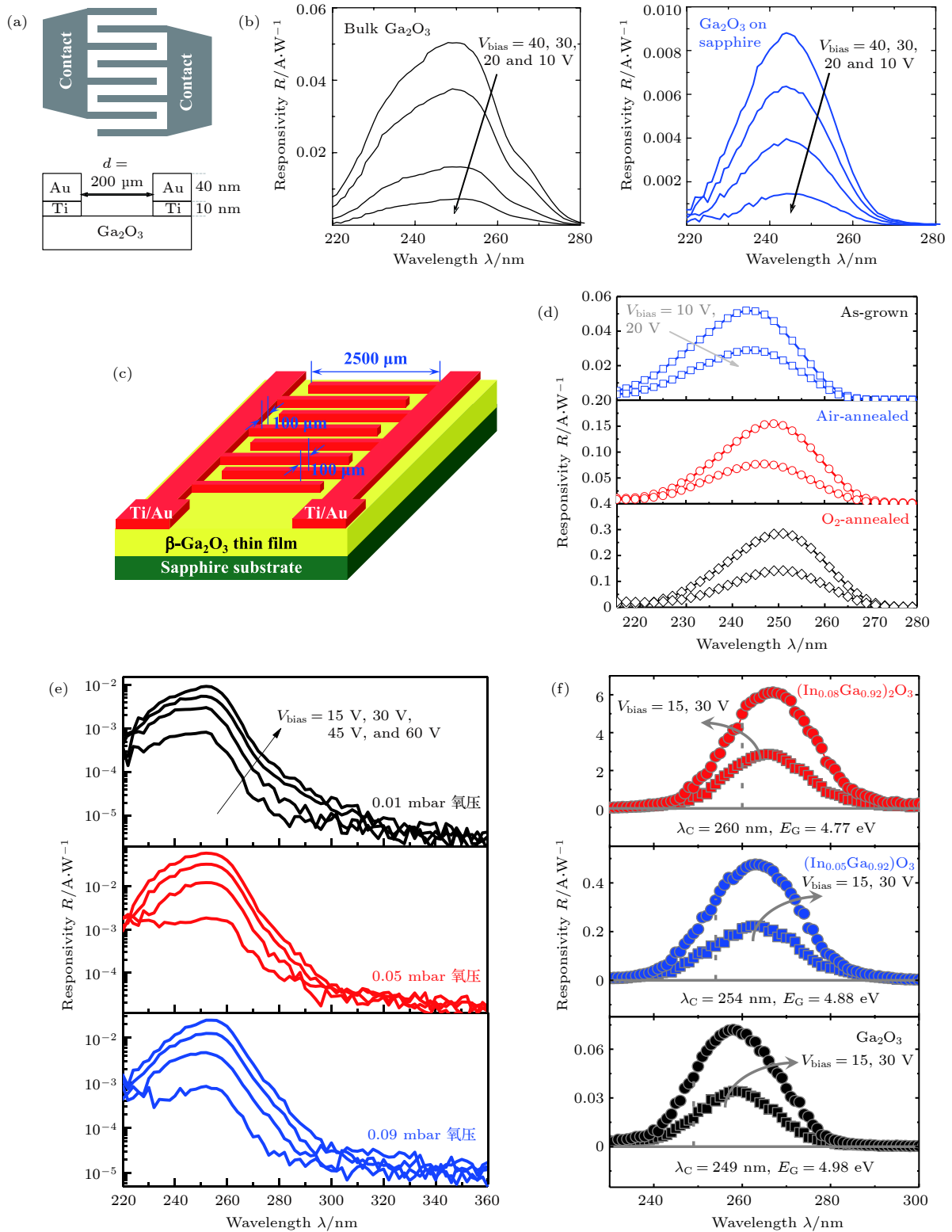


图 25 MSM 结构日盲紫外探测器 (a) MSM 结构示意图^[160]; (b) Ga_2O_3 单晶和薄膜的光谱响应对比^[160]; (c) MSM 结构^[162]; (d) Ga_2O_3 薄膜不同气氛退火的光谱响应对比^[161]; (e) 不同氧压下生长的 Ga_2O_3 薄膜的光谱响应对比^[162]; (f) 不同 In 掺杂的 Ga_2O_3 薄膜的光谱响应对比图^[163]

Fig. 25. MSM structure solar-blind ultraviolet photodetector: (a) Schematic diagram of MSM structure^[160]; (b) spectral response comparison of Ga_2O_3 single crystal and thin film^[160]; (c) MSM structure^[162]; (d) spectral response comparison of Ga_2O_3 thin films annealed in different atmospheres^[161]; (e) spectral response comparison of Ga_2O_3 thin films grown under different oxygen pressures^[162]; (f) spectral response comparison of Ga_2O_3 thin films doped with different concentrations of In elements^[163].

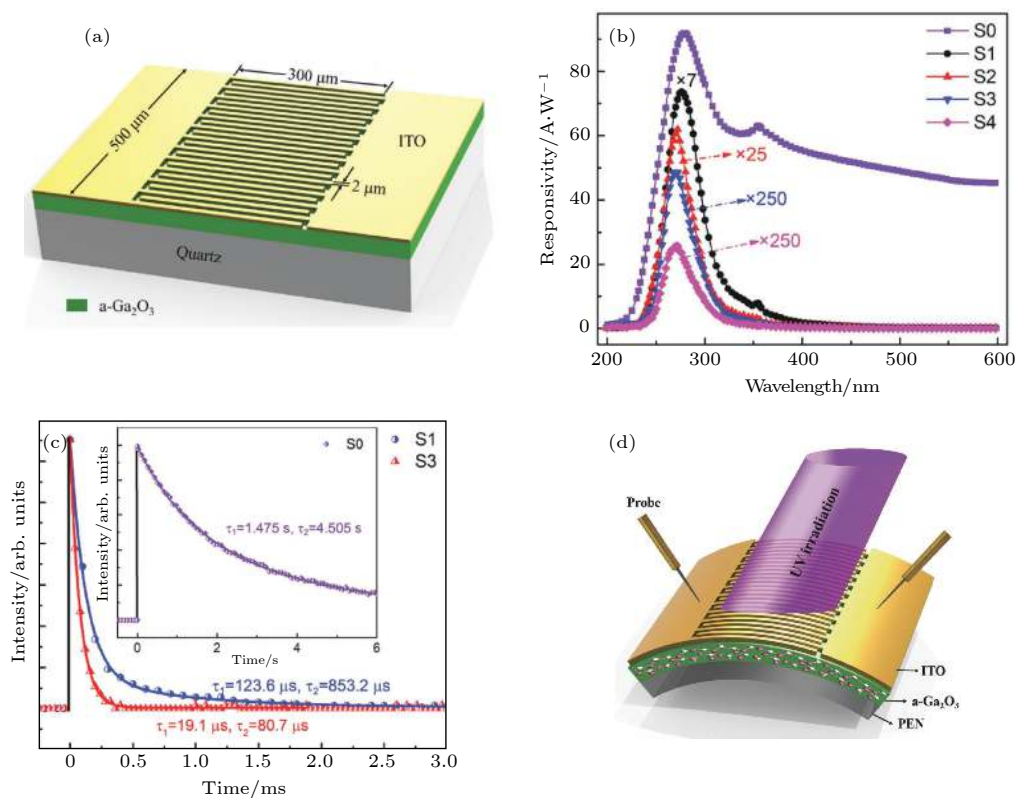


图 26 α - Ga_2O_3 非晶薄膜日盲紫外探测器^[169] (a) 以石英为衬底的器件结构示意图; (b) 光谱响应; (c) 光衰减测试; (d) 以柔性为衬底的器件结构示意图

Fig. 26. Solar-blind ultraviolet photodetector based on α - Ga_2O_3 amorphous film^[169]: (a) Schematic diagram of device structure with quartz substrate; (b) spectral response; (c) the decay of photoresponse; (d) schematic diagram of device structure with flexible substrate.

影响, 该器件具有快速的响应速度, 光响应衰减时间仅为 $19.1 \mu\text{s}$, 光响应度为 0.19 A/W , 光暗比大于 10^4 , 如图 26 所示. 2018 年, Cui 等^[170] 通过预埋金属 Ga 层并进行后退火处理制备 $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Ga}/\text{Ga}_2\text{O}_3$ 多层薄膜, 并制作成日盲探测器. 随着 Ga 层厚度的增加, 探测器的光电流及光响应度先增加后减小, 在 Ga 层厚度为 20 nm 时, 器件展现出最佳的性能, 在 -10 V 偏压下的暗电流为 8.52 pA , 光暗比为 8×10^5 , 在 -15 V 偏压下其光响应度为 2.85 A/W , 相比于纯 Ga_2O_3 薄膜, 光响应度增加了 220 倍.

2017 年, Lee 等^[171] 采用原子层沉积法在玻璃和柔性衬底聚酰亚胺上较低温度下 ($< 250 \text{ }^\circ\text{C}$) 沉积超薄 α - GaO_x 非晶薄膜并制作日盲紫外探测器, 基于 30 nm 的 α - GaO_x 非晶薄膜探测器对 253 nm 的光响应度为 45.11 A/W , 光截止波长为 300 nm , 10 V 偏压下的暗电流为 200 pA , 光暗比大于 10^4 , 光响应速度为 $2.97 \mu\text{s}$, 如图 27 所示.

2017 年, 南京大学 Chen 等^[172] 采用 L-MBE 技术在非极性的 ZnO (11 $\bar{2}$ 0) 晶面上外延生长单晶

α - Ga_2O_3 薄膜, 并制备了基于 $\text{Au}/\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ 异质结结构的高性能肖特基势垒雪崩二极管. 该器件具有自供电的特性, 0 V 偏压下暗电流为 pA 级别, 对紫外/可见光的光响应度抑制比为 10^3 , 探测率为 $9.66 \times 10^{12} \text{ cm}\cdot\text{Hz}^{1/2}\cdot\text{W}^{-1}$; 在 -5 V 偏压下, 该探测器为双波段响应器件, 光响应度峰值波长位于 255 nm 和 365 nm 处, 对应的光响应度分别为 0.50 和 0.071 A/W ; 在 -40 V 偏压下, 该器件表现为高的雪崩增益, 对 254 nm 的深紫外光的光响应度高达 $1.1 \times 10^4 \text{ A/W}$, 总增益超过 10^5 , 如图 28 所示.

2017 年, Patil-Chaudhari 等^[173] 通过高温氧化的方式将 Si 掺杂的 GaAs 晶圆片在 $1050 \text{ }^\circ\text{C}$ 下热处理, 使其表面形成 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 薄膜制备日盲紫外探测器, 该器件对 270 nm 的光响应度为 0.29 A/W , 光暗比为 1.6×10^3 , 外量子效率为 1.34% .

2017 年, Rafique 等^[174] 采用低压化学气相沉积法在 c 面蓝宝石衬底上生长 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 薄膜并研究了热退火对其日盲紫外光电性能的影响, 实验结果表明, 在氧气氛中 $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ 下退火 1 h 有效地减

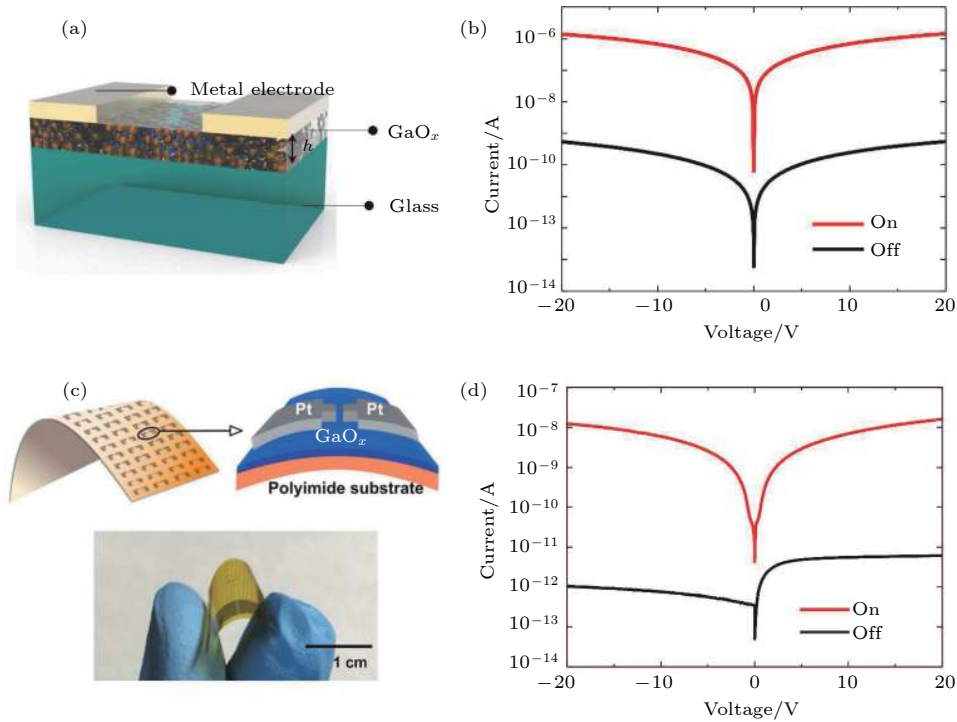


图 27 a-GaO_x 非晶薄膜日盲紫外探测器^[171] (a) 以玻璃为衬底的器件结构示意图; (b) 黑暗和 253 nm 光照下的 $I-V$ 曲线; 以聚酰亚胺为衬底的器件结构示意图 (c) 及黑暗和 253 nm 光照下的 $I-V$ 曲线 (d)

Fig. 27. Solar-blind ultraviolet photodetector based on a-Ga₂O₃ amorphous film^[171]: Schematic diagram of device structure with glass substrate (a) and $I-V$ curves in dark and under the illumination of 253 nm light (b); Schematic diagram of device structure with polyimide substrate (c) and $I-V$ curves in dark and under the illumination of 253 nm light (d).

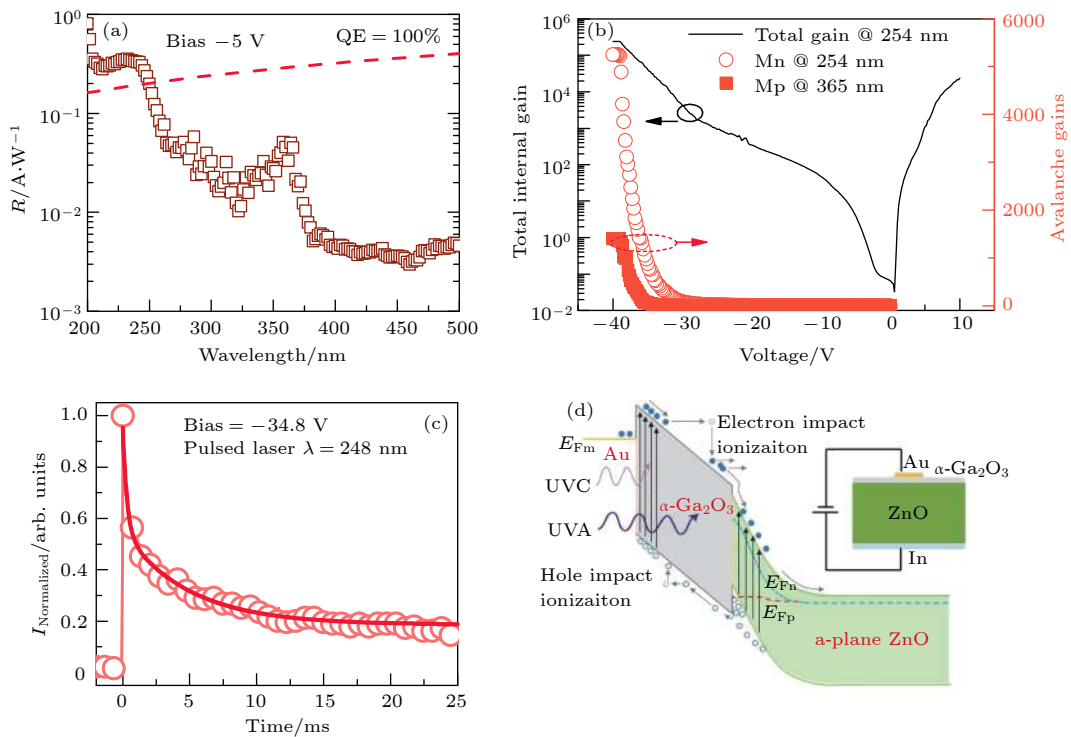


图 28 α -Ga₂O₃/ZnO 异质结日盲紫外探测器^[172] (a) 光谱响应; (b) 增益随偏压的变化; (c) 瞬态光响应特性; (d) 能带结构及器件结构示意图

Fig. 28. Solar-blind ultraviolet photodetector based on α -Ga₂O₃/ZnO heterojunction^[172]: (a) Spectral response; (b) variation of gain with bias; (c) transient photoresponse characteristics; (d) schematic diagram of energy band structure and device structure.

少了氧空位,提高了光电性能,对 250 nm 深紫外波长的光暗比和光响应度分别由退火前的 3.5×10^3 和 0.11 A/W 提高至退火后的 1.44×10^6 和 0.14 A/W,对 250 和 405 nm 的光响应度抑制比 $R_{250\text{ nm}}/R_{405\text{ nm}}$ 由退火前的 4.47×10^2 提升至退火后的 4.4×10^5 .

2017 年,Pratiyush 等^[175]采用等离子体辅助分子束外延技术在 *c* 面蓝宝石衬底上外延生长 β - Ga_2O_3 薄膜并采用电子束蒸发技术蒸镀 Ni/Au 叉指电极构筑肖特基接触,在 4 V 偏压下对 236—240 nm 的光响应度为 1.5 A/W,紫外/可见抑制

比 $> 10^5$,在 20 V 偏压下暗电流小于 10 nA,光暗比 $> 10^3$.

2018 年,中山大学 Zhang 等^[176]通过改进的 MOCVD 法采用弱氧化性的 N_2O 替代传统 O_2 作为反应气体生长 β - Ga_2O_3 薄膜并制作日盲紫外探测器,该器件在 10 V 偏压下,对 255 nm 的光响应度为 26.1 A/W,光暗比为 10^4 ,响应速度为 0.18 s,相比于在 O_2 气氛生长的 β - Ga_2O_3 薄膜,光电性能有大幅提升.2018 年,Lin 等^[177]在 P-GaN 衬底上生长 β - Ga_2O_3 薄膜并转移石墨烯作为上电极制作垂直结构的日盲紫外探测器,在 -6 V 偏压下对

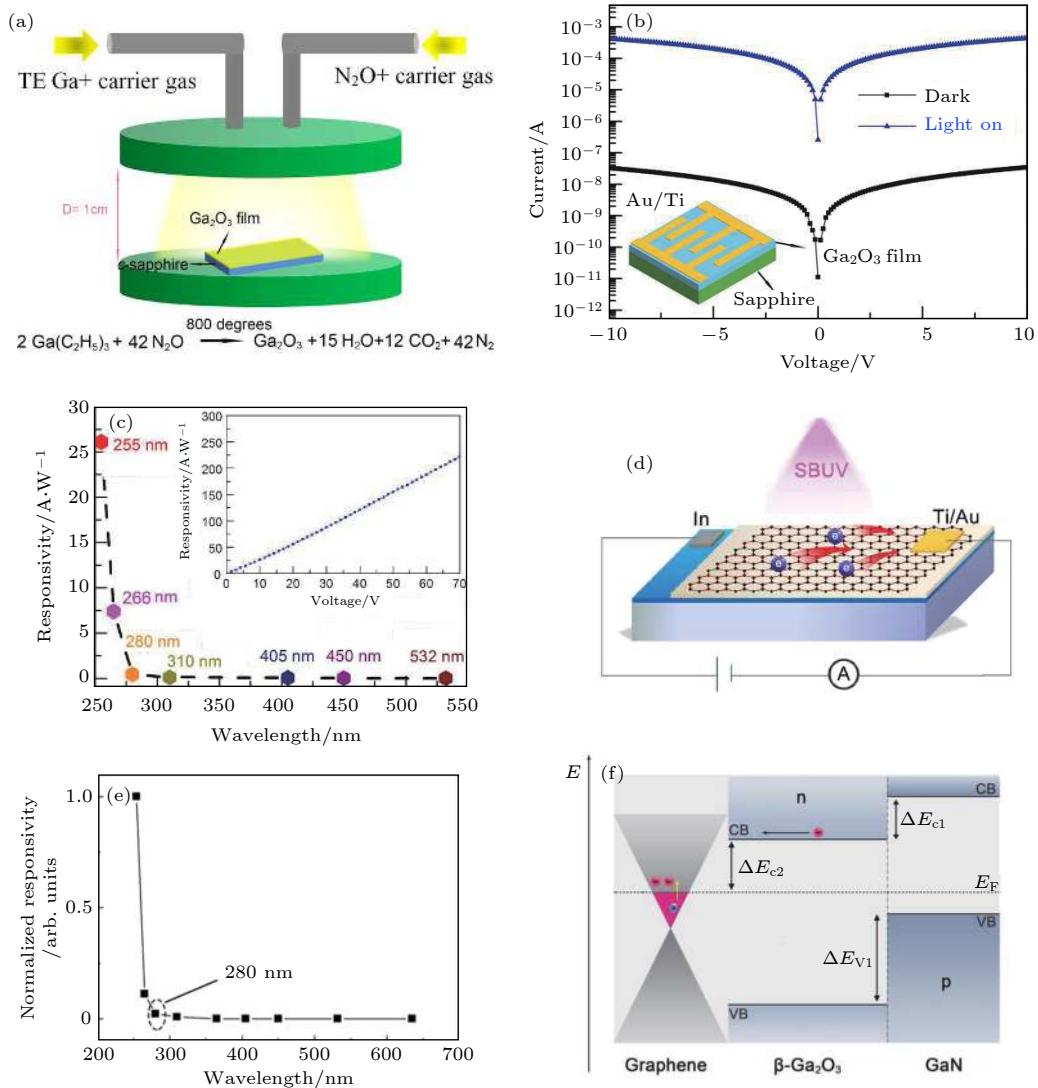


图 29 以 N_2O 为反应气体获得的 β - Ga_2O_3 薄膜日盲紫外探测器 (a) 生长原理示意图^[176]; (b) 黑暗和 255 nm 光照下的 *I*-*V* 曲线及 MSM 结构示意图^[176]; (c) 光谱响应及不同偏压下的光响应度^[176]; (d) 石墨烯/ β - Ga_2O_3 /GaN 器件结构示意图^[177]; (e) 光谱响应^[177]; (f) 能带结构示意图^[177]

Fig. 29. Solar-blind ultraviolet photodetector based on β - Ga_2O_3 thin film grown using N_2O as the reaction gas: (a) Schematic diagram of growth principle^[176]; (b) *I*-*V* curves in dark and under 255 nm light illumination, and schematic diagram of MSM structure^[176]; (c) spectral response and photoresponsivity under different bias^[176]; (d) schematic diagram of graphene/ β - Ga_2O_3 /GaN devices^[177]; (e) spectral response^[177]; (f) energy band structure diagram^[177].

254 nm 的光响应度为 12.8 A/W, 探测率为 1.3×10^{13} , 响应速度为 2 ms, 如图 29 所示.

2018 年, Jaiswal 等 [178] 采用微波辐射技术在 GaN 衬底上原位生长 Ga₂O₃ 薄膜, 并蒸镀 Ni/Au 电极制作 MSM 结构的探测器, 该器件的光响应峰值波长为 236 nm, 在 22 V 的光响应度为 0.1 A/W, 对 230 和 400 nm 的光响应度抑制比 $R_{230\text{ nm}}/R_{400\text{ nm}} > 10^3$.

2018 年, 郑州大学 Chen 等 [179] 采用等离子体增强化学气相沉积方法在金刚石衬底上生长 β -Ga₂O₃ 薄膜, 构筑金刚石/ β -Ga₂O₃ 异质结光电探测器, 该器件可工作在 0 V 偏压下, 具有自供电的特性, 截止波长为 270 nm, 光暗比为 37, 对峰值波长 244 nm 的光响应度为 0.2 mA/W, 紫外/可见光响应度抑制比为 $R_{244\text{ nm}}/R_{400\text{ nm}} = 1.4 \times 10^2$.

2018 年, Arora 等 [180] 采用磁控溅射方法在商业化的 Si 衬底上生长 β -Ga₂O₃ 薄膜并通过引入 Ga₂O₃ 种子层提高日盲光电特性, 该器件结构具有自供电的特性, 在 0 V 偏压下对 254 nm 的光暗比 $> 10^3$, 暗电流为 1.43 pA, 探测器具有很好的稳定性和很高的重复性; 在 5 V 偏压下, 对 250 nm 的光响应度为 96.13 A/W, 外量子效率为 4.76×10^4 .

2018 年, Shen 等 [181] 采用廉价的溶胶凝胶法生长 Ga₂O₃ 薄膜, 当退火温度超过 700°C 时将获得纯相的 β -Ga₂O₃ 薄膜, 基于该薄膜的探测器光暗比为 18.34, 响应速度为 0.1 s.

表 4 总结了基于 Ga₂O₃ 材料 (形式包括纳米、单晶、薄膜) 日盲紫外探测器的各参数指标, 从表中可知, 从单晶体材料上机械剥离下来的准二维 β -Ga₂O₃ 微米小薄片所构成的日盲紫外探测器具有最高光响应度 (为 1.8×10^5 A/W)^[103], 其次是与 ZnO 构成异质结的 α -Ga₂O₃/ZnO 异质结 (为 1.1×10^4 A/W)^[172] 及 ZnO/ β -Ga₂O₃ 核/壳结构微米线探测器 (为 1.3×10^3 A/W)^[100], 以及与 Au 电极构成 Schottky 结的 Au/ β -Ga₂O₃ 单晶光电探测器 (为 10^3 A/W)^[99]; 形成异质结或 Schottky 结的器件往往具有很高的增益^[99,100]; 准二维 β -Ga₂O₃ 的微米小薄片具有最高的量子效率 (达 $(8.8 \times 10^5)\%$)^[103], 其次是掺 In 的 Ga₂O₃ 纳米带 (为 $(2.72 \times 10^5)\%$)^[95]; 相比于单晶和薄膜材料, 纳米 Ga₂O₃ 往往具有更低的暗电流, 可低至零点几个 pA^[94,95,98,105]; 基于纳米、单晶、薄膜类型的 Ga₂O₃ 光电探测器的光暗比都可以达到 10^6 ^[99,100,152,169]; 而对于光的响应时间, 基于非晶 Ga₂O₃ 薄膜的探测器具有最快的响应时间 (仅为 2.97 μ s)^[171], 同时从表中总结可知异质结或肖特基结器件往往具有更快的响应速度, 如 ZnO/Ga₂O₃ 核/壳结构微米线探测器的响应时间仅为 20 μ s^[100], Au/Ga₂O₃ 纳米线肖特基型垂直结构光电探测器的响应速度也能达到 64 μ s^[102], 而基于 Ga₂O₃/SiC 异质结探测器及其响应速度可以达到 9 ms^[121].

表 4 Ga₂O₃ 基日盲紫外探测器的各参数指标汇总

Table 4. Summary of parameters and indicators of Ga₂O₃ based solar-blind ultraviolet photodetector.

光电探测器类型	光响应度/A·W ⁻¹	量子效率/%	暗电流/A	光暗比	响应时间/s	参考文献
Ga ₂ O ₃ 纳米线	-	-	10^{-12}	$\approx 2 \times 10^3$	2.2×10^{-1}	[91]
Ga ₂ O ₃ 纳米线	-	-	$<10^{-12}$	3×10^4	$<2 \times 10^{-2}$	[88]
Ga ₂ O ₃ 纳米线	8.0×10^{-4}	0.39	2.4×10^{-10}	$\approx 10^2$	-	[92]
Ga ₂ O ₃ 纳米线	3.4×10^{-3}	1.37	-	$\approx 10^2$	-	[93]
ZnO/Ga ₂ O ₃ 核壳微米线	$1.3 \times 10^3(-6\text{ V})$	-	10^{-10}	$\approx 10^6$	2×10^{-5}	[100]
ZnO/Ga ₂ O ₃ 核壳微米线	$9.7 \times 10^{-3}(0\text{ V})$	-	10^{-10}	$\approx 7 \times 10^2$	10^{-4}	[101]
Ga ₂ O ₃ 纳米线	6×10^{-4}	-	10^{-11}	$\approx 10^2$	6.4×10^{-5}	[102]
Ga ₂ O ₃ 纳米线	3.77×10^2	2.0×10^5	10^{-11}	10^3	0.21	[107]
石墨烯/Ga ₂ O ₃ 纳米线	1.85×10^{-1}	-	10^{-5}	-	8×10^{-3}	[108]
Ga ₂ O ₃ 纳米片	3.3	1.6×10^3	10^{-9}	10	3×10^{-2}	[96]
Ga ₂ O ₃ 纳米花(γ)	-	-	10^{-9}	2.2×10^2	10^{-1}	[97]
Ga ₂ O ₃ 纳米带	3.37×10^1	1.67×10^4	10^{-13}	4.0×10^2	8.6×10^1	[94]
Ga ₂ O ₃ 纳米带	8.51×10^2	4.2×10^3	10^{-13}	$\approx 10^3$	$<3 \times 10^{-1}$	[98]
Ga ₂ O ₃ 纳米带	1.93×10^1	9.4×10^3	10^{-10}	$\approx 10^4$	$<2 \times 10^{-2}$	[99]

表 4 (续) Ga₂O₃ 基日盲紫外探测器的各参数指标汇总
Table 4 (continued). Summary of parameters and indicators of Ga₂O₃ based solar-blind ultraviolet photodetector.

光电探测器类型	光响应度/A·W ⁻¹	量子效率/%	暗电流/A	光暗比	响应时间/s	参考文献
In:Ga ₂ O ₃ 纳米带	5.47 × 10 ²	2.72 × 10 ⁵	10 ⁻¹³	9.1 × 10 ²	1	[95]
Ga ₂ O ₃ 微米带	1.8 × 10 ⁵ (-30 V)	8.8 × 10 ⁵	10 ⁻⁶	2.57	0.67	[103]
Ga ₂ O ₃ 微米带	-	-	10 ⁻⁴	-	1.4	[104]
Ga ₂ O ₃ 微米带	1.68	-	10 ⁻¹³	1.9 × 10 ³	0.53	[105]
石墨烯/Ga ₂ O ₃ 微米带	2.98 × 10 ¹	-	10 ⁻¹³	≈ 10 ⁴	-	[106]
Ga ₂ O ₃ 单晶	2.6—8.7	-	10 ⁻¹⁰	≈ 10 ³	-	[109]
Ga ₂ O ₃ 单晶	3.7 × 10 ⁻²	1.8 × 10 ¹	10 ⁻¹⁰	1.5 × 10 ⁴	9 × 10 ⁻³	[89]
Ga ₂ O ₃ 单晶	10 ³	-	10 ⁻¹⁰	≈ 10 ⁶	-	[110]
Ga ₂ O ₃ 单晶	4.3	2.1 × 10 ¹	10 ⁻¹¹	10 ⁵	-	[111]
石墨烯/Ga ₂ O ₃ 单晶	3.93 × 10 ¹	1.96 × 10 ⁴	10 ⁻⁶	10 ³	2.2 × 10 ²	[112]
Ga ₂ O ₃ 单晶	5 × 10 ⁻²	-	10 ⁻⁵	10 ²	2.4 × 10 ⁻¹	[160]
Ga ₂ O ₃ 单晶	3 × 10 ⁻³	-	10 ⁻⁸	10 ¹	1.4 × 10 ⁻¹	[113]
Ga ₂ O ₃ 薄膜	8 × 10 ⁻⁵	-	-	-	-	[116]
Ga ₂ O ₃ 薄膜	3.7 × 10 ⁻²	1.8 × 10 ¹	10 ⁻⁹	-	-	[90]
Ga ₂ O ₃ 薄膜	4.53 × 10 ⁻¹	>10 ²	10 ⁻¹⁰	10 ⁵	-	[117]
Ga ₂ O ₃ 薄膜	≈ 10 ¹	-	10 ⁻¹⁰	10 ³	-	[118]
Ga ₂ O ₃ 薄膜	≈ 10 ¹	-	10 ⁻⁷	10 ³	-	[119]
Ga ₂ O ₃ 薄膜	≈ 10 ²	-	10 ⁻¹⁰	10 ²	-	[120]
Ga ₂ O ₃ 薄膜	-	-	10 ⁻¹¹	10 ⁵	-	[122]
Ga ₂ O ₃ 薄膜	7.6 × 10 ⁻¹	-	10 ⁻¹⁰	6	5 × 10 ⁻²	[152]
Ga ₂ O ₃ 薄膜	1.7 × 10 ¹	8.2 × 10 ³	10 ⁻⁹	8.5 × 10 ⁶	-	[153]
Ga ₂ O ₃ 薄膜	-	-	10 ⁻¹¹	10 ²	8 × 10 ⁻¹	[154]
Ga ₂ O ₃ 薄膜	9.03 × 10 ⁻¹	-	10 ⁻¹¹	10 ⁵	-	[155]
Ga ₂ O ₃ 薄膜	2.59 × 10 ²	7.9 × 10 ⁴	10 ⁻¹⁰	10 ⁴	4 × 10 ⁻¹	[156]
Ga ₂ O ₃ 薄膜	-	-	10 ⁻⁷	15	-	[157]
Ga ₂ O ₃ 薄膜/晶体	1.8	8.7 × 10 ²	10 ⁻⁶	36.9	-	[158]
a-GaO _x 非晶薄膜	7.0 × 10 ¹	-	10 ⁻¹⁰	1.2 × 10 ⁵	2 × 10 ⁻²	[159]
Ga ₂ O ₃ 薄膜	4.2	-	10 ⁻¹¹	1.6 × 10 ⁴	4 × 10 ⁻²	[159]
Ga ₂ O ₃ 薄膜	9 × 10 ⁻³	-	10 ⁻⁵	10 ¹	1.8 × 10 ⁻¹	[160]
Al:Ga ₂ O ₃ 薄膜	1.5	7.8 × 10 ²	-	-	-	[164]
Si:Ga ₂ O ₃ 薄膜	6 × 10 ¹	3 × 10 ⁴	-	9	-	[166]
Si:Ga ₂ O ₃ 薄膜	3.6 × 10 ¹	1.75 × 10 ⁴	-	9	-	[167]
Zn:Ga ₂ O ₃ 薄膜	2.1 × 10 ²	-	10 ⁻¹¹	5 × 10 ⁴	1.4	[168]
Ga ₂ O ₃ 非晶薄膜	1.9 × 10 ⁻¹	-	10 ⁻¹²	10 ⁶	1.9 × 10 ⁻⁵	[169]
Ga ₂ O ₃ 非晶薄膜	4.5 × 10 ¹	-	10 ⁻¹⁰	10 ⁴	2.97 × 10 ⁻⁶	[171]
Ga ₂ O ₃ 薄膜	1.5	-	10 ⁻⁹	10 ³	-	[175]
Ga ₂ O ₃ 薄膜	0.29	1.34	10 ⁻⁸	1.6 × 10 ³	0.1	[173]
Ga ₂ O ₃ 薄膜	0.11	-	10 ⁻⁹	3.5 × 10 ³	0.45	[174]
Ga ₂ O ₃ 薄膜	0.14	-	10 ⁻¹¹	1.4 × 10 ⁶	0.2	[174]
Ga ₂ O ₃ 薄膜	1.5	-	10 ⁻⁸	10 ³	-	[173]
Ga ₂ O ₃ 薄膜	2.6 × 10 ¹	-	10 ⁻⁸	10 ⁴	0.18	[176]
石墨烯/Ga ₂ O ₃ 薄膜	1.28 × 10 ¹	-	10 ⁻⁸	-	2 × 10 ⁻³	[177]
Ga ₂ O ₃ 薄膜	9.6 × 10 ¹	4.76 × 10 ⁴	10 ⁻⁶	-	-	[180]

表 4 (续) Ga₂O₃ 基日盲紫外探测器的各参数指标汇总
Table 4 (continued). Summary of parameters and indicators of Ga₂O₃ based solar-blind ultraviolet photodetector.

光电探测器类型	光响应度/A·W ⁻¹	量子效率/%	暗电流/A	光暗比	响应时间/s	参考文献
Ga ₂ O ₃ 薄膜	5.86 × 10 ⁻⁵	-	10 ⁻⁹	1.8 × 10 ¹	0.1	[181]
Ga ₂ O ₃ 薄膜	1.5 × 10 ²	7 × 10 ⁴	10 ⁻¹¹	10 ⁵	1.3	[165]
Ga ₂ O ₃ 薄膜	1 × 10 ⁻¹	-	10 ⁻⁸	-	-	[178]
Ga ₂ O ₃ 薄膜	-	-	10 ⁻⁸	6	8.6 × 10 ⁻¹	[123]
Ga ₂ O ₃ 薄膜	-	-	10 ⁻⁹	1.3 × 10 ¹	6.2 × 10 ⁻¹	[126]
Ga ₂ O ₃ /Ga/Ga ₂ O ₃ 薄膜	2.854	-	10 ⁻¹¹	8 × 10 ⁵	-	[170]
Mn:Ga ₂ O ₃ 薄膜	7 × 10 ⁻²	3.6 × 10 ¹	10 ⁻⁹	6.7 × 10 ¹	2.8 × 10 ⁻¹	[127]
α-Ga ₂ O ₃ 薄膜	1.5 × 10 ⁻²	7.39	10 ⁻⁹	3 × 10 ¹	-	[137]
α-Sn:Ga ₂ O ₃ 薄膜	9.6 × 10 ⁻²	-	10 ⁻⁹	1.4 × 10 ²	1.08	[132]
α-Sn:Ga ₂ O ₃ 薄膜	-	-	10 ⁻⁷	4	8.73	[131]
ε-Sn:Ga ₂ O ₃ 薄膜	6.05 × 10 ⁻³	3.02	10 ⁻⁹	46.46	-	[133]
β-Sn:Ga ₂ O ₃ 薄膜	3.61 × 10 ⁻²	-	10 ⁻⁸	19	1.37	[166]
Zn:Ga ₂ O ₃ 薄膜	-	-	10 ⁻⁹	2	1.23	[134]
Er:Ga ₂ O ₃ 薄膜	-	-	10 ⁻⁹	2.5	1.6 × 10 ⁻¹	[76]
Au NPs/Ga ₂ O ₃ 薄膜	10 ²	-	10 ⁻⁶	>2 × 10 ²	-	[139]
Ga ₂ O ₃ /p-Si异质结	3.7 × 10 ²	1.8 × 10 ⁵	10 ⁻⁸	9.4 × 10 ²	1.8	[143]
Ga ₂ O ₃ /ZnO异质结	3.5 × 10 ⁻¹	1.7 × 10 ²	10 ⁻¹⁰	1.5 × 10 ¹	6.2 × 10 ⁻¹	[144]
Ga ₂ O ₃ /NSTO异质结	4.3 × 10 ¹	2.1 × 10 ⁴	10 ⁻⁶	2 × 10 ¹	7 × 10 ⁻²	[142]
Ga ₂ O ₃ /Ga:ZnO异质结	7.6 × 10 ⁻⁴	-	10 ⁻⁹	2.6 × 10 ²	2.7 × 10 ⁻¹	[145]
p-Si/ <i>z</i> -SiC/n-Ga ₂ O ₃	-	-	10 ⁻⁸	5.4 × 10 ³	-	[148]
石墨烯/Ga ₂ O ₃ /SiC	1.8 × 10 ⁻¹	-	10 ⁻⁵	6.3 × 10 ¹	1.7	[149]
石墨烯/Ga ₂ O ₃ /石墨烯	9.66	-	10 ⁻⁹	8.3 × 10 ¹	0.96	[138]
Ga ₂ O ₃ /SiC/Al ₂ O ₃	-	-	10 ⁻⁹	7.7	-	[141]
Ga ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃	1.4	-	10 ⁻⁷	9.04	1.26	[140]
Ga ₂ O ₃ /SiC异质结	7 × 10 ⁻²	-	10 ⁻¹⁰	-	9 × 10 ⁻³	[121]
Ga ₂ O ₃ /GaN异质结	5.4 × 10 ⁻²	-	10 ⁻⁶	1.5 × 10 ²	8 × 10 ⁻²	[146]
Sn:Ga ₂ O ₃ /GaN异质结	3.05	-	10 ⁻¹¹	10 ⁴	1.8 × 10 ⁻²	[147]
α-Ga ₂ O ₃ /ZnO异质结	1.1 × 10 ⁴ (-40 V)	-	10 ⁻¹²	-	2.4 × 10 ⁻⁴	[172]
Ga ₂ O ₃ /金刚石异质结	2 × 10 ⁻⁴	-	10 ⁻⁹	3.7 × 10 ¹	-	[179]

4 结论与展望

β-Ga₂O₃ 的禁带宽度为 4.9 eV, 该带隙对应的波长为 253 nm, 为日盲波段的核心区, 可以说 β-Ga₂O₃ 是一种天然的日盲深紫外探测和紫外可见光透明材料. 本综述介绍了 Ga₂O₃ 的晶体结构和基本物性, 并综述了 β-Ga₂O₃ 在紫外透明导电电极和日盲紫外探测器应用中的研究进展. 在紫外透明导电电极方面, Sn 掺杂的 Ga₂O₃ 薄膜电导率可到 32.3 S/cm, 透过率大于 88%. 商业化的透明导电电极要求薄膜电导率大于 10⁴ S/cm, 对紫外可见光的透过率超过 85%. 使 Ga₂O₃ 薄膜的电导率达

到商业化值并保持其带隙不变是关键, 通过四价元素掺杂 (如 Sn 或 Si 等) 并不断改善薄膜生长工艺, 必将能引来 Ga₂O₃ 基紫外可见光透明电极的产业化. 同时, 本文从纳米、单晶、薄膜三种材料形态按时间顺序叙述了 Ga₂O₃ 基日盲紫外探测器的发展历程. 从材料形态上来看, 基于单根纳米材料的探测器展现出最高的光响应度, ZnO/Ga₂O₃ 核/壳微米线的探测器具有最佳的综合性能, 其对 254 nm 深紫外光的光响应度为 1.3 × 10³ A/W, 响应时间为 20 μs. 但单根纳米材料的面积积极小, 对应的光响应度会较大, 但实际上光照是一大片的, 不仅仅只照射到纳米材料上. 同时, 基于纳米材料的探测

器制作过程复杂,不利于产业化.单晶虽然也有很高的光响应度,但单晶衬底价格昂贵.薄膜是 Ga₂O₃ 日盲紫外探测器产业化最有前景的材料形态,通过 MOCVD, LPCVD, 磁控溅射等方式可以在 4 英寸的蓝宝石衬底上生长 β-Ga₂O₃ 外延薄膜,蒸镀电极并制作成可商业化的探测器,整个流程在工艺界已相对成熟,目前 MSM 结构的 Ga₂O₃ 日盲紫外探测器性能已经达到商业化参数.另一方面,基于肖特基结、异质结、PN 结结构的 Ga₂O₃ 基紫外探测器展现出自供电的特性,在无需外加电源的情况下也能正常工作,在特殊场合、极端条件下具有重要应用.我们期盼 Ga₂O₃ 基日盲紫外探测器能早日应用于导弹预警跟踪、紫外通讯、港口破雾导航等军用及臭氧空洞监测、消毒杀菌紫外线强度监测、高压电晕检测、森林防火紫外监测等民用领域. Ga₂O₃ 的 P 型掺杂一直是其难点,也是 Ga₂O₃ 在电子器件领域产业化的关键点,目前几乎没有可靠的 P 型掺杂的报道,这可能会是一个影响其应用的根本问题.理论计算表明,由于 Ga₂O₃ 的迁移率低,在 Ga₂O₃ 中易发生空穴自陷,这会降低有效的 P 型导电性.同时,所有的受体掺杂剂都会产生深的受主能级,而不能产生 P 型导电性.一种可能的解决方式是将 N 型 Ga₂O₃ 与其他具有 P 型导电性的半导体材料(如碘化铜,氧化铜和氧化镍)结合.

参考文献

- Cheng Y 2013 *Ph. D. Dissertation* (Dalian: Dalian University of Technology) (in Chinese) [程轶 2013 博士学位论文(大连:大连理工大学)]
- Ma H L, Su Q 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 116701 (in Chinese) [马海林, 苏庆 2014 物理学报 **63** 116701]
- Pan H P, Cheng F F, Li L, Hong R H, Yao S D 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 048801 (in Chinese) [潘惠平, 成枫锋, 李琳, 洪瑞华, 姚淑德 2013 物理学报 **62** 048801]
- Roy R, Hill V G, Osborn E F 1952 *J. Am. Chem. Soc.* **74** 719
- Kaneko K, Nomura T, Kakeya I, Fujita S 2009 *Appl. Phys. Express* **2** 075501
- Fujita S, Kaneko K 2014 *J. Cryst. Growth* **401** 588
- Shinohara D, Fujita S 2008 *Jpn. J. Appl. Phys.* **47** 7311
- Schewski R, Wagner G, Baldini M, Gogova D, Galazka Z, Schulz T, Remmele T, Markurt T, Wenckstern H V, Grundmann M, Bierwagen O, Vogt P, Albrecht M 2015 *Appl. Phys. Express* **8** 011101
- Lee S D, Akaiwa K, Fujita S 2013 *Phys. Status Solidi C* **10** 1592
- Lee S D, Ito Y, Kaneko K, Fujita S 2015 *Jpn. J. Appl. Phys.* **54** 030301
- Kaneko K, Nomura T, Fujita S 2010 *Phys. Status Solidi C* **7** 2467
- Kaneko K, Kakeya I, Komori S, Fujita S 2013 *J. Appl. Phys.* **113** 233901
- Mitome M, Kohiki S, Nagai T, Kurashima K, Kimoto K, Bando Y 2013 *Cryst. Growth Des.* **13** 3577
- Wang T, Farvid S S, Abulikemu M, Radovanovic P V 2010 *J. Am. Chem. Soc.* **132** 9250
- Playford H Y, Hamon A C, Tucker M G, Dawson D M, Ashbrook S E, Kastiban R J, Sloan J, Walton R I 2014 *J. Phys. Chem. C* **118** 16188
- Lorenzi R, Paleari A, Golubev N V, Ignat'eva E S, Sigaev V N, Niederberger M, Lauria A 2015 *J. Mater. Chem. C* **3** 41
- Takahashi M, Nakatani T, Iwamoto S, Watanabe T, Inoue M 2006 *J. Phys. Condens Matter* **18** 5745
- Oshima Y, Villora E G, Matsushita Y, Yamamoto S, Shimamura K 2015 *J. Appl. Phys.* **118** 085301
- Ge S X, Zheng Z 2009 *Solid State Sci.* **11** 1592
- Tsuchiya T, Yusa H, Tsuchiya J 2007 *Phys. Rev. B* **76** 174108
- Bermudez V M 2006 *Chem. Phys.* **323** 193
- Yamaga M, Villora E G, Shimamura K, Ichinose N, Honda M 2003 *Phys. Rev. B* **68** 155207
- Zacherle T, Schmidt P C, Martin M 2013 *Phys. Rev. B* **87** 235206
- Orita M, Hiramatsu H, Ohta H, Hirano M, Hosono H 2002 *Thin Solid Films* **411** 134
- Higashiwaki M, Sasaki K, Kuramata A, Masui T, Yamakoshi S 2012 *Appl. Phys. Lett.* **100** 013504
- Dong L, Jia R, Xin B, Zhang Y 2016 *J. Vac. Sci. Technol., A* **34** 060602
- Dong L, Jia R, Xin B, Peng B, Zhang Y 2017 *Sci. Rep.* **7** 40160
- Tao X T 2019 *J. Semicond.* **40** 010401
- Fu B, Jia Z T, Mu W X, Yin Y R, Zhang J, Tao X T 2019 *J. Semicond.* **40** 011804
- Mohamed H F, Xia C T, Sai Q L, Cui H Y, Pan M Y, Qi H J 2019 *J. Semicond.* **40** 011801
- Higashiwaki M, Sasaki K, Murakami H, Kumagai Y, Koukitu A, Kuramata A, Masui T, Yamakoshi S 2016 *Semicond. Sci. Technol.* **31** 034001
- Razeghi M 2002 *Proc. IEEE* **90** 1006
- Du X, Mei Z, Liu Z, Guo Y, Zhang T, Hou Y, Zhang Z, Xue Q, Kuznetsov A Y 2009 *Adv. Mater.* **21** 4625
- Higashiwaki M, Sasaki K, Kuramata A, Masui T, Yamakoshi S 2014 *Phys. Status Solidi A* **211** 21
- Higashiwaki M, Jessen G H 2018 *Appl. Phys. Lett.* **112** 060401
- Villora E G, Arjoca S, Shimamura K, Inomata D, Aoki K 2014 *Proc. of SPIE* **8987** 1
- Wellenius P, Suresh A, Foreman J V, Everitt H O, Muth J F 2008 *Mater. Sci. Eng. B* **146** 252
- Wellenius P, Suresh A, Muth J F 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 021111
- Vanithakumari S C, Nanda K K 2009 *Adv. Mater.* **21** 3581
- Lin C F, Chen K T, Huang K P 2010 *IEEE Electron Device Lett.* **31** 1431
- Choi S E, Oh Y T, Ham H K, Kim T W, Heo G S, Park J W, Choi B H, Shin D C 2011 *Curr. Appl. Phys.* **11** S255
- Iizuka K, Morishima Y, Kuramata A, Shen Y J, Tsai C Y, Su Y Y, Liu G, Hsu T C, Yeh J H 2015 *Proc. of SPIE* **9363** 1
- Schwebel T, Fleischer M, Meixner H, Kohl C D 1998 *Sens.*

- Actuators B* **49** 46
- [44] Kohl D, Ochs T, Geyer W, Fleischer M, Meixner H 1999 *Sens. Actuators B* **59** 140
- [45] Ogita M, Saika N, Nakanishi Y, Hatanaka Y 1999 *Appl. Surf. Sci.* **142** 188
- [46] Schwebel T, Fleischer M, Meixner H 2000 *Sens. Actuators B* **65** 176
- [47] Baban C, Toyoda Y, Ogita M 2005 *Thin Solid Films* **484** 369
- [48] Bartic M, Toyoda Y, Baban C I, Ogita M 2006 *Jpn. J. Appl. Phys., Part1* **45** 5186
- [49] Feng P, Xue X Y, Liu Y G, Wan Q, Wang T H 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 112114
- [50] Bartic M, Baban C I, Suzuki H, Ogita M, Isai M 2007 *J. Am. Ceram. Soc.* **90** 2879
- [51] Liu Z F, Yamazaki T, Shen Y, Kikuta T, Nakatani N, Li Y 2008 *Sens. Actuators B* **129** 666
- [52] Arnold S P, Prokes S M, Perkins F K, Zaghoul M E 2009 *Appl. Phys. Lett.* **95** 103102
- [53] Lee C T, Yan J T 2010 *Sens. Actuators B* **147** 723
- [54] Hou Y, Jayatissa A H 2014 *Sens. Actuators B* **204** 310
- [55] Bartic M 2015 *Phys. Status Solidi A* **211** 40
- [56] Hayashi H, Huang R, Ikeno H, Oba F, Yoshioka S, Tanaka I, Sonoda S 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 181903
- [57] Pei G, Xia C, Dong Y, Wu B, Wang T, Xu J 2008 *Scr. Mater.* **58** 943
- [58] Guo D Y, Wu Z P, An Y H, Li X J, Guo X C, Chu X L, Sun C L, Lei M, Li L H, Cao L X, Li P G, Tang W H 2015 *J. Mater. Chem. C* **3** 1830
- [59] Guo D Y, Wu Z P, Li P G, Wang Q J, Lei M, Li L H, Tang W H 2015 *RSC Adv.* **5** 12894
- [60] Guo D Y, An Y H, Cui W, Zhi Y S, Zhao X L, Lei M, Li L H, Li P G, Wu Z P, Tang W H 2016 *Sci. Rep.* **6** 25166
- [61] Gao X, Xia Y, Ji J, Xu H, Su Y, Li H, Yang C, Guo H, Yin J, Liu Z 2010 *Appl. Phys. Lett.* **97** 193501
- [62] Yang J B, Chang T C, Huang J J, Chen S C, Yang P C, Chen Y T, Tseng H C, Sze S M, Chu A K, Tsai M J 2013 *Thin Solid Films* **529** 200
- [63] Aoki Y, Wiemann C, Feyer V, Kim H S, Schneider C M, Ill-Yoo H, Martin M 2014 *Nat. Commun.* **5** 3473
- [64] Hsu C W, Chou L J 2012 *Nano Lett.* **12** 4247
- [65] Lee D Y, Tseng T Y 2011 *J. Appl. Phys.* **110** 114117
- [66] Huang J J, Chang T C, Yang J B, Chen S C, Yang P C, Chen Y T, Tseng H C, Sze S M, Chu A K, Tsai M J 2012 *IEEE Electron Device Lett.* **33** 1387
- [67] Yang J B, Chang T C, Huang J J, Chen Y T, Yang P C, Tseng H C, Chu A K, Sze S M, Tsai M J 2013 *Thin Solid Films* **528** 26
- [68] Guo D Y, Wu Z P, An Y H, Li P G, Wang P C, Chu X L, Guo X C, Zhi Y S, Lei M, Li L H, Tang W H 2015 *Appl. Phys. Lett.* **106** 042105
- [69] Guo D Y, Wu Z P, Zhang L J, Yang T, Hu Q R, Lei M, Li P G, Li L H, Tang W H 2015 *Appl. Phys. Lett.* **107** 032104
- [70] Guo D Y, Qian Y P, Su Y L, Shi H Z, Li P G, Wu J T, Wang S L, Cui C, Tang W H 2017 *AIP Adv.* **7** 065312
- [71] Wang P C, Li P G, Zhi Y S, Guo D Y, Pan A Q, Zhan J M, Liu H, Shen J Q, Tang W H 2015 *Appl. Phys. Lett.* **107** 262110
- [72] Gollakota P, Dhawan A, Wellenius P, Lunardi L M, Muth J F, Saripalli Y N 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 221906
- [73] Sawada K, Adachi S 2014 *ECS J. Solid State Sci.* **3** R238
- [74] Kang B K, Mang S R, Lim H D, Song K M, Song Y H, Go D H, Jung M K, Senthil K, Yoon D H 2014 *Mater. Chem. Phys.* **147** 178
- [75] Wu Z, Bai G, Hu Q, Guo D, Sun C, Ji L, Lei M, Li L, Li P, Hao J, Tang W 2015 *Appl. Phys. Lett.* **106** 171910
- [76] Wu Z, Bai G, Qu Y, Guo D, Li L, Li P, Hao J, Tang W 2016 *Appl. Phys. Lett.* **108** 211903
- [77] Li W, Peng Y, Wang C, Zhao X, Zhi Y, Yan H, Li L, Li P, Yang H, Wu Z, Tang W 2017 *J. Alloys Compd.* **697** 388
- [78] Orita M, Ohta H, Hirano M, Hosono H 2000 *Appl. Phys. Lett.* **77** 4166
- [79] Suzuki N, Ohira S, Tanaka M, Sugawara T, Nakajima K, Shishido T 2007 *Phys. Status Solidi C* **4** 2310
- [80] Ou S L, Wu D S, Fu Y C, Liu S P, Horng R H, Liu L, Feng Z C 2012 *Mater. Chem. Phys.* **133** 700
- [81] Du X J, Li Z, Luan C N, Wang W G, Wang M X, Feng X J, Xiao H D, Ma J 2015 *J. Mater. Sci.* **50** 3252
- [82] Mi W, Li Z, Luan C N, Xiao H D, Zhao C S, Ma J 2015 *Ceram. Int.* **41** 2572
- [83] Minami T, Takeda Y, Kakumu T, Takata S, Fukuda I 1997 *J. Vac. Sci. Technol., A* **15** 958
- [84] Kim S, Kim S J, Kim K H, Kim H D, Kim T G 2014 *Phys. Status Solidi A* **211** 2569
- [85] Kim S J, Park S Y, Kim K H, Kim S W, Kim T G 2014 *IEEE Electron Device Lett.* **35** 232
- [86] Woo K Y, Lee J H, Kim K H, Kim S J, Kim T G 2014 *Phys. Status Solidi A* **211** 1760
- [87] Zhuang H H, Yan J L, Xu C Y, Meng D L 2014 *Appl. Surf. Sci.* **307** 241
- [88] Li Y, Tokizono T, Liao M, Zhong M, Koide Y, Yamada I, Delaunay J J 2010 *Adv. Funct. Mater.* **20** 3972
- [89] Oshima T, Okuno T, Arai N, Suzuki N, Hino H, Fujita S 2009 *Jpn. J. Appl. Phys.* **48** 011605
- [90] Oshima T, Okuno T, Fujita S 2007 *Jpn. J. Appl. Phys.* **46** 7217
- [91] Feng P, Zhang J Y, Li Q H, Wang T H 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 153107
- [92] Weng W Y, Hsueh T J, Chang S J, Huang G J, Chang S P 2010 *IEEE Photonics Technol. Lett.* **22** 709
- [93] Wu Y L, Chang S J, Weng W Y, Liu C H, Tsai T Y, Hsu C L, Chen K C 2013 *IEEE Sens. J.* **13** 2368
- [94] Li L, Auer E, Liao M, Fang X, Zhai T, Gautam U K, Lugstein A, Koide Y, Bando Y, Golberg D 2011 *Nanoscale* **3** 1120
- [95] Tian W, Zhi C, Zhai T, Chen S M, Wang X, Liao M Y, Golberg D, Bando Y 2012 *J. Mater. Chem.* **22** 17984
- [96] Feng W, Wang X N, Zhang J, Wang L, Zheng W, Hu P, Cao W, Yang B 2014 *J. Mater. Chem. C* **2** 3254
- [97] Teng Y, Song L X, Ponchel A, Yang Z K, Xia J 2014 *Adv. Mater.* **26** 6238
- [98] Zou R J, Zhang Z Y, Liu Q, Hu J Q, Sang L W, Liao M Y, Zhang W J 2014 *Small* **10** 1848
- [99] Zhong M Z, Wei Z M, Meng X Q, Wu F, Li J 2015 *J. Alloys Compd.* **619** 572
- [100] Zhao B, Wang F, Chen H Y, Wang Y P, Jiang M M, Fang X S, Zhao D X 2015 *Nano Lett.* **15** 3988
- [101] Zhao B, Wang F, Chen H, Zheng L, Su L, Zhao D, Fang X 2017 *Adv. Funct. Mater.* **27** 1700264
- [102] Chen X, Liu K, Zhang Z, Wang C, Li B, Zhao H, Zhao D, Shen D 2016 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8** 4185
- [103] Oh S, Kim J, Ren F, Pearton S J, Kim J 2016 *J. Mater. Chem. C* **4** 9245
- [104] Kwon Y, Lee G, Oh S, Kim J, Pearton S J, Ren F 2017 *Appl. Phys. Lett.* **110** 131901
- [105] Oh S, Mastro M A, Tadjer M J, Kim J 2017 *ECS J. Solid State Sci.* **6** Q79

- [106] Oh S, Kim C K, Kim J 2017 *ACS Photonics* **5** 1123
- [107] Du J, Xing J, Ge C, Liu H, Liu P, Hao H, Dong J, Zheng Z, Gao H 2016 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **49** 425105
- [108] He T, Zhao Y, Zhang X, Lin W, Fu K, Sun C, Shi F, Ding X, Yu G, Zhang K, Lu S, Zhang X, Zhang B 2018 *Nanophotonics* **7** 1557
- [109] Oshima T, Okuno T, Arai N, Suzuki N, Ohira S, Fujita S 2008 *Appl. Phys. Express* **1** 011202
- [110] Suzuki R, Nakagomi S, Kokubun Y, Arai N, Ohira S 2009 *Appl. Phys. Lett.* **94** 222102
- [111] Suzuki R, Nakagomi S, Kokubun Y 2011 *Appl. Phys. Lett.* **98** 131114
- [112] Kong W Y, Wu G A, Wang K Y, Zhang T F, Zou Y F, Wang D D, Luo L B 2016 *Adv. Mater.* **28** 10725
- [113] Mu W, Jia Z, Yin Y, Hu Q, Zhang J, Feng Q, Hao Y, Tao X 2017 *CrystEngComm* **19** 5122
- [114] Yang C, Liang H, Zhang Z, Xia X, Tao P, Chen Y, Zhang H, Shen R, Luo Y, Du G 2018 *RSC Adv.* **8** 6341
- [115] Ji Z, Du J, Fan J, Wang W 2006 *Opt. Mater.* **28** 415
- [116] Kokubun Y, Miura K, Endo F, Nakagomi S 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 031912
- [117] Weng W Y, Hsueh T J, Chang S J, Huang G J, Hsueh H T 2011 *IEEE Sens. J.* **11** 999
- [118] Huang Z D, Weng W Y, Chang S J, Chiu C, Wu S, Hsueh T 2013 *IEEE Sens. J.* **13** 3462
- [119] Huang Z D, Weng W Y, Chang S J, Hua Y F, Chiu C J, Hsueh T J, Wu S L 2013 *IEEE Sens. J.* **13** 1187
- [120] Huang Z D, Weng W Y, Chang S J, Hua Y F, Chiu C J, Tsai T Y 2013 *IEEE Photonics Technol. Lett.* **25** 809
- [121] Nakagomi S, Momo T, Takahashi S, Kokubun Y 2013 *Appl. Phys. Lett.* **103** 072105
- [122] Ravadgar P, Horng R H, Yao S D, Lee H Y, Wu R, Ou S L, Tu L W 2013 *Opt. Express* **21** 24599
- [123] Guo D Y, Wu Z P, Li P G, An Y H, Liu H, Guo X C, Yan H, Wang G F, Sun C L, Li L H, Tang W H 2014 *Opt. Mater. Express* **4** 1067
- [124] Wang X, Chen Z W, Guo D Y, Zhang X, Wu Z P, Li P G, Tang W H 2018 *Opt. Mater. Express* **8** 2918
- [125] Peng Y K, Zhang Y, Chen Z W, Guo D Y, Zhang X, Li P G, Wu Z P, Tang W H 2018 *IEEE Photonics Technol. Lett.* **30** 993
- [126] Guo D Y, Wu Z P, An Y H, Guo X C, Chu X L, Sun C L, Li L H, Li P G, Tang W H 2014 *Appl. Phys. Lett.* **105** 023507
- [127] Guo D Y, Li P G, Wu Z P, Cui W, Zhao X L, Lei M, Li L H, Tang W H 2016 *Sci. Rep.* **6** 24190
- [128] Qian Y P, Guo D Y, Chu X L, Shi H Z, Zhu W K, Wang K, Wang S L, Li P G, Zhang X H, Tang W H 2017 *Mater. Lett.* **209** 558
- [129] Guo D Y, Qin X Y, Lv M, Shi H Z, Su Y L, Yao G S, Wang S L, Li C R, Li P G, Tang W H 2017 *Electron. Mater. Lett.* **13** 483
- [130] Zhao X L, Cui W, Wu Z P, Guo D Y, Li P G, An Y H, Li L H, Tang W H 2017 *J. Electron. Mater.* **46** 2366
- [131] Zhao X L, Wu Z P, Cui W, Zhi Y S, Guo D Y, Li L H, Tang W H 2017 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9** 983
- [132] Zhao X L, Wu Z P, Guo D Y, Cui W, Li P G, An Y H, Li L H, Tang W H 2016 *Semicond. Sci. Technol.* **31** 065010
- [133] Zhao X L, Zhi Y S, Cui W, Guo D Y, Wu Z P, Li P G, Li L H, Tang W H 2016 *Opt. Mater.* **62** 651
- [134] Zhao X L, Wu Z P, Zhi Y S, An Y H, Cui W, Li L H, Tang W H 2017 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **50** 085102
- [135] Zhang M, Liu G H, Gu X H, Zhou J R 2014 *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* **14** 3827
- [136] Li W H, Zhao X L, Zhi Y S, Zhang X H, Chen Z W, Chu X L, Yang H J, Wu Z P, Tang W H 2018 *Appl. Opt.* **57** 538
- [137] Guo D Y, Zhao X L, Zhi Y S, Cui W, Huang Y Q, An Y H, Li P G, Wu Z P, Tang W H 2016 *Mater. Lett.* **164** 364
- [138] Ai M L, Guo D Y, Qu Y Y, Cui W, Wu Z P, Li P G, Li L H, Tang W H 2017 *J. Alloys Compd.* **692** 634
- [139] An H Y, Chu X L, Huang Y Q, Zhi Y S, Guo D Y, Li P G, Wu Z P, Tang W H 2016 *Prog. Nat. Sci.* **26** 65
- [140] Cui W, Guo D Y, Zhao X L, Wu Z P, Li P G, Li L H, Cui C, Tang W H 2016 *RSC Adv.* **6** 100683
- [141] Huang Y Q, An Y H, Wu Z P, Guo D Y, Zhi Y S, Cui W, Zhao X L, Tang W H 2017 *J. Alloys Compd.* **717** 8
- [142] Guo D Y, Liu H, Li P G, Wu Z P, Wang S L, Cui C, Li C R, Tang W H 2017 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9** 1619
- [143] Guo X C, Hao N H, Guo D Y, Wu Z P, An Y H, Chu X L, Li L H, Li P G, Lei M, Tang W H 2016 *J. Alloys Compd.* **660** 136
- [144] Guo D Y, Shi H Z, Qian Y P, Lv M, Li P G, Su Y L, Liu Q, Chen K, Wang S L, Cui C, Li C R, Tang W H 2017 *Semicond. Sci. Technol.* **32** 03LT1
- [145] Wu Z P, Jiao L, Wang X L, Guo D Y, Li W H, Li L H, Huang F, Tang W H 2017 *J. Mater. Chem. C* **5** 8688
- [146] Li P G, Shi H Z, Chen K, Guo D Y, Cui W, Zhi Y S, Wang S L, Wu Z P, Chen Z W, Tang W H 2017 *J. Mater. Chem. C* **5** 10562
- [147] Guo D Y, Su Y L, Shi H Z, Li P G, Zhao N, Ye J H, Wang S L, Liu A P, Chen Z W, Li C R, Tang W H 2018 *ACS Nano* **12** 12827
- [148] An H Y, Zhi Y S, Wu Z P, Cui W, Zhao X L, Guo D Y, Li P G, Tang W H 2016 *Appl. Phys. A* **122** 1036
- [149] Qu Y Y, Wu Z P, Ai M L, Guo D Y, An Y H, Yang H J, Li L H, Tang W H 2016 *J. Alloys Compd.* **680** 247
- [150] An Y H, Guo D Y, Li S Y, Wu Z P, Huang Y Q, Li P G, Li L H, Tang W H 2016 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **49** 285111
- [151] Cui W, Zhao X L, An Y H, Guo D Y, Qing X Y, Wu Z P, Li P G, Li L H, Cui C, Tang W H 2017 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **50** 135109
- [152] Guo P, Xiong J, Zhao X H, Sheng T, Yue C, Tao B W, Liu X Z 2014 *J. Mater. Sci.* **25** 3629
- [153] Hu G C, Shan C X, Zhang N, Jiang M M, Wang S P, Shen D Z 2015 *Opt. Express* **23** 13554
- [154] Sheng T, Liu X Z, Qian L X, Xu B, Zhang Y Y 2015 *Rare Met.*
- [155] Yu F P, Ou S L, Wu D S 2015 *Opt. Mater. Express* **5** 1240
- [156] Liu X Z, Guo P, Sheng T, Qian L X, Zhang W L, Li Y R 2016 *Opt. Mater.* **51** 203
- [157] Qian L X, Liu X Z, Sheng T, Zhang W L, Li Y R, Lai P T 2016 *AIP Adv.* **6** 045009
- [158] Liu X Z, Yue C, Xia C T, Zhang W L 2016 *Chin. Phys. B* **25** 017201
- [159] Qian L X, Wu Z H, Zhang Y Y, Lai P T, Liu X Z, Li Y R 2017 *ACS Photonics* **4** 2203
- [160] Feng Q, Huang L, Han G, Li F, Li X, Fang L, Xing X, Zhang J, Mu W, Jia Z, Guo D, Tang W, Tao X, Hao Y 2016 *IEEE Trans. Electron Devices* **63** 3578
- [161] Feng Z Q, Huang L, Feng Q, Li X, Zhang H, Tang W H, Zhang J C, Hao Y 2018 *Opt. Mater. Express* **8** 2229
- [162] Huang L, Feng Q, Han G Q, Li F G, Li X, Fang L W, Xing X Y, Zhang J C, Hao Y 2017 *IEEE Photonics J.* **9** 6803708
- [163] Zhang K, Feng Q, Huang L, Hu Z Z, Feng Z Q, Li A, Zhou H, Lu X L, Zhang C F, Zhang J C, Hao Y 2018 *IEEE Photonics J.* **10** 6802508

- [164] Feng Q, Li X, Han G, Huang L, Li F, Tang W, Zhang J, Hao Y 2017 *Opt. Mater. Express* **7** 1240
- [165] Xu Y, An Z Y, Zhang L X, Feng Q, Zhang J C, Zhang C F, Hao Y 2018 *Opt. Mater. Express* **8** 2941
- [166] Ahn S, Lin Y H, Ren F, Oh S, Jung Y, Yang G, Kim J, Mastro M A, Hite J K, Eddy C R, Pearton S J 2016 *J. Vac. Sci. Technol. B* **34** 041213
- [167] Ahn S, Ren F, Oh S, Jung Y, Kim J, Mastro M A, Hite J K, Eddy C R, Pearton S J 2016 *J. Vac. Sci. Technol. B* **34** 041207
- [168] Alema F, Hertog B, Ledyev O, Volovik D, Thoma G, Miller R, Osinsky A, Mukhopadhyay P, Bakhshi S, Ali H, Schoenfeld W V 2017 *Phys. Status Solidi A* **1** 1600688
- [169] Cui S, Mei Z, Zhang Y, Liang H, Du X 2017 *Adv. Opt. Mater.* **17** 00454
- [170] Cui S J, Mei Z. X, Hou Y N, Chen Q S, Liang H L, Zhang Y H, Huo W X, Du X L 2018 *Chin. Phys. B* **27** 067301
- [171] Lee S H, Kim S B, Moon Y J, Kim S M, Jung H J, Seo M S, Lee K M, Kim S K, Lee S W 2017 *ACS Photonics* **4** 2937
- [172] Chen X H, Xu Y, Zhou D, Yang S, Ren F F, Lu H, Tang K, Gu S L, Zhang R, Zheng Y D, Ye J D 2017 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9** 36997
- [173] Patil-Chaudhari D, Ombaba M, Oh J Y, Mao H, Montgomery K H, Lange A, Mahajan S, Woodall J M, Islam M S 2017 *IEEE Photonics J.* **9** 2300207
- [174] Rafique S, Han L, Zhao H P 2017 *Phys. Status Solidi A* **214** 1700063
- [175] Pratiyush A S, Krishnamoorth S, Solanke S V, Xia Z B, Muralidharan R, Rajan S, Nath D N 2017 *Appl. Phys. Lett.* **110** 221107
- [176] Zhang D, Zheng W, Lin R C, Li T T, Zhang Z J, Huang F 2018 *J. Alloys Compd.* **735** 150
- [177] Lin R C, Zheng W, Zhang D, Zhang Z, Liao Q, Yang L, Huang F 2018 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10** 22419
- [178] Jaiswal P, Muazzam U U, Pratiyush A S, Mohan N, Raghavan S, Muralidharan R, Shivashankar S A, Nath D N 2018 *Appl. Phys. Lett.* **112** 021105
- [179] Chen Y C, Lu Y J, Lin C N, Tian Y Z, Gao C J, Dong L, Shan C X 2018 *J. Mater. Chem. C* **6** 5727
- [180] Arora K, Goel N, Kumar M, Kumar M 2018 *ACS Photonics* **5** 2391
- [181] Shen H, Yin Y, Tian K, Baskaran K, Duan L, Zhao X, Tiwari A 2018 *J. Alloys Compd.* **766** 601

REVIEW

Ultra-wide bandgap semiconductor of β -Ga₂O₃ and its research progress of deep ultraviolet transparent electrode and solar-blind photodetector*Guo Dao-You¹⁾ Li Pei-Gang²⁾³⁾ Chen Zheng-Wei²⁾
Wu Zhen-Ping²⁾ Tang Wei-Hua^{2)3)†}1) (*Center for Optoelectronics Materials and Devices, Department of Physics, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China*)2) (*Laboratory of Information Functional Materials and Devices, School of Science, Beijing University of Posts and Telecommunications, Beijing 100876, China*)3) (*State Key Laboratory of Information Photonics and Optical Communications, Beijing University of Posts and Telecommunications, Beijing 100876, China*)

(Received 15 October 2018; revised manuscript received 30 January 2019)

Abstract

Gallium oxide (Ga₂O₃), with a bandgap of about 4.9 eV, is a new type of ultra-wide bandgap semiconductor material. The Ga₂O₃ can crystallize into five different phases, i.e. α , β , γ , δ , and ε -phase. Among them, the monoclinic β -Ga₂O₃ (space group: C2/m) with the lattice parameters of $a = 12.23 \text{ \AA}$, $b = 3.04 \text{ \AA}$, $c = 5.80 \text{ \AA}$, and $\beta = 103.7^\circ$ has been recognized as the most stable phase. The β -Ga₂O₃ can be grown in bulk form from edge-defined film-fed growth with a low-cost method. With a high theoretical breakdown electrical field (8 MV/cm) and large Baliga's figure of merit, the β -Ga₂O₃ is a potential candidate material for next-generation high-power electronics (including diode and field effect transistor) and extreme environment electronics [high temperature, high radiation, and high voltage (low power) switching]. Due to a high transmittance to the deep ultraviolet-visible light with a wavelength longer than 253 nm, the β -Ga₂O₃ is a natural material for solar-blind ultraviolet detection and deep-ultraviolet transparent conductive electrode. In this paper, the crystal structure, physical properties and device applications of Ga₂O₃ material are introduced. And the latest research progress of β -Ga₂O₃ in deep ultraviolet transparent conductive electrode and solar-blind ultraviolet photodetector are reviewed. Although Sn doped Ga₂O₃ thin film has a conductivity of up to 32.3 S/cm and a transmittance greater than 88%, there is still a long way to go for commercial transparent conductive electrode. At the same time, the development history of β -Ga₂O₃ solar-blind ultraviolet photodetectors based on material type (nanometer, single crystal and thin film) is described in chronological order. The photodetector based on quasi-two-dimensional β -Ga₂O₃ flakes shows the highest responsivity ($1.8 \times 10^5 \text{ A/W}$). The photodetector based on ZnO/Ga₂O₃ core/shell micron-wire has a best comprehensive performance, which exhibits a responsivity of $1.3 \times 10^3 \text{ A/W}$ and a response time ranging from 20 μs to 254 nm light at -6 V . We look forward to applying the β -Ga₂O₃ based solar-blind ultraviolet photodetectors to military (such as: missile early warning and tracking, ultraviolet communication, harbor fog navigation, and so on) and civilian fields (such as ozone hole monitoring, disinfection and sterilization ultraviolet intensity monitoring, high voltage corona detection, forest fire ultraviolet monitoring, and so on).

Keywords: gallium oxide, ultra-wide bandgap semiconductor, solar-blind photodetector, ultraviolet transparent electrode**PACS:** 85.30.-z, 85.60.Gz, 78.66.-w, 42.70.Qs**DOI:** 10.7498/aps.68.20181845

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 61704153, 51572241, 61774019, 51572033) and Beijing Municipal Commission of Science and Technology, China (Grant No. SX2018-04).

† Corresponding author. E-mail: whtang@bupt.edu.cn