

物理学报 Acta Physica Sinica



Chinese Physical Society



Institute of Physics, CAS

# N 掺杂对 $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜日盲紫外探测器性能的影响\*

周树仁 张红<sup>†</sup> 莫慧兰 刘浩文 熊元强  
李泓霖 孔春阳 叶利娟<sup>‡</sup> 李万俊<sup>††</sup>

(重庆师范大学物理与电子工程学院, 重庆市光电功能材料重点实验室, 重庆 401331)

(2021 年 3 月 6 日收到; 2021 年 4 月 22 日收到修改稿)

单斜氧化镓 ( $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 材料因其独特而优异的光电特性在日盲紫外探测领域具有广阔的应用前景, 受到国内外研究者的广泛关注. 本研究工作采用射频磁控溅射技术, 在 *c* 面蓝宝石衬底上制备了未掺杂和氮 (N) 掺杂  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜, 研究了 N 掺杂对  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜结构及光学特性的影响; 在此基础上, 构筑了未掺杂和 N 掺杂  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜基金属-半导体-金属 (metal-semiconductor-metal, MSM) 型日盲紫外探测器, 并讨论了 N 掺杂影响器件性能的物理机制. 结果表明, N 掺杂会导致  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜表面形貌变得相对粗糙, 且会促使  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜由直接带隙向间接带隙转变. 所有器件均表现出较高的稳定性和日盲特性, 相比之下, N 掺杂  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜器件能展现出较低的暗电流和更快的光响应速度 (响应时间和恢复时间分别为 40 和 8 ms), 与氧空位相关缺陷的抑制密切相关. 本研究对开发新型的高性能日盲紫外探测器具有一定的借鉴意义.

**关键词:**  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜, N 掺杂, 日盲紫外探测器, 快速响应

**PACS:** 85.30.-z, 85.60.Gz, 78.66.-w, 61.82.Fk

**DOI:** 10.7498/aps.70.20210434

## 1 引言

日盲紫外光 (200—280 nm) 在进入大气层时会被臭氧层吸收, 故地球表面几乎不存在该波段的光. 因此, 日盲紫外光电探测器具有较高的灵敏度和准确率<sup>[1,2]</sup>, 在导弹跟踪、安全通信, 臭氧空洞检测、火灾探测等军事和民用领域有较大的应用前景<sup>[3,4]</sup>. 一般而言, 日盲紫外探测器选用禁带宽度大于 4.4 eV 的半导体材料, 目前主要集中在 Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N<sup>[5]</sup>, ZnMgO<sup>[6]</sup>, 金刚石<sup>[7]</sup> 和单斜氧化镓 ( $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sup>[8]</sup> 上. 作为一种新型超宽禁带半导体材料,  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

较宽的本征禁带宽度 (4.9 eV) 可以避免复杂的合金化过程, 同时因具有较高的热稳定性、化学稳定性和较高的临界击穿场 (~8 MV/cm) 等优点, 被认为是天然的日盲紫外探测材料<sup>[1,9]</sup>.  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 材料有单晶<sup>[10]</sup>、纳米结构<sup>[11]</sup>、薄膜<sup>[12]</sup> 等形态, 且基于不同形态的日盲紫外探测器已得到证实<sup>[8,13]</sup>. 薄膜型光电探测器, 因具有重复性好、制备简单、便于实际应用等优点而备受关注. 在常见薄膜型光电探测器结构中, 金属-半导体-金属 (metal-semiconductor-metal, MSM) 结构的光电探测器具有制作方法简单和器件性能相对高的优势<sup>[13]</sup>. 然而,  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的生长过程中往往会形成一定量的氧空位 (V<sub>O</sub>) 相关

\* 国家自然科学基金 (批准号: 11904041)、重庆市自然科学基金 (批准号: cstc2020jcyj-msxmX0557, cstc2020jcyj-msxmX0533) 和重庆市教育委员会科学技术研究项目 (批准号: KJQN202000511, KJQN201900542) 资助的课题.

<sup>†</sup> 通信作者. E-mail: zhh\_2016@163.com

<sup>‡</sup> 通信作者. E-mail: ylj2592924@163.com

<sup>††</sup> 通信作者. E-mail: liwj@cqu.edu.cn

缺陷<sup>[14]</sup>, 其作为载流子俘获中心往往导致器件表现出低响应速度, 高暗电流, 这极大限制了器件的探测性能<sup>[15]</sup>. 因此, 如何减少  $V_O$  相关缺陷对改善器件性能是非常有必要的. 事实上, 除了控制生长工艺和后期氧氛围下的热处理之外<sup>[16,17]</sup>, 受主杂质掺杂已被证明是减少异质外延氧化物薄膜中  $V_O$  的有效方法<sup>[18-21]</sup>. 例如, Guo 等<sup>[18]</sup> 发现, 在 Zn 掺杂  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  中,  $V_O$  浓度随着 Zn 掺杂浓度升高而降低, 从而导致 Zn 掺杂器件的暗电流更低, 光暗比更高, 光响应速度更快. Chen 等<sup>[19]</sup> 利用 Mg 掺杂  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  有效减少了薄膜内部的  $V_O$  浓度, 掺杂后器件的暗电流明显减小. 类似地, Yao 等<sup>[20]</sup> 通过 N 掺杂 ZnO 薄膜, 使薄膜内部  $V_O$  大量减少. Balasubramaniam 等<sup>[21]</sup> 发现, 通过 Al-N 共掺 ZnO 可以降低  $V_O$  相关缺陷, 使器件光暗比大幅度提高, 光响应速度加快. 此外,  $N^3$  的离子半径和电子结构接近  $O^{2-}$ , 被认为是一种有效的受主掺杂剂<sup>[22]</sup>. 早在 2011 年, Chang 等<sup>[23]</sup> 通过 N 掺杂实现了高导电的 p 型  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  纳米线. 然而, 基于 N 掺杂  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  薄膜日盲紫外探测器方面的研究却鲜有报道<sup>[24]</sup>. 理论研究发现, N 掺杂容易进入  $V_O$  相关缺陷, 并表现出较强的光吸收和明显的电子、空穴迁移率差异<sup>[22]</sup>, 可能有助于提升器件光电性能.

为此, 本文报道了利用射频磁控溅射技术在 *c* 面蓝宝石衬底上外延生长未掺杂和 N 掺杂  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  薄膜, 以及 MSM 结构光电探测器的制备和表征; 研究了 N 掺杂对  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  薄膜结构和光学特性、以及薄膜中缺陷种类和含量的影响, 并详细讨论了 N 掺杂对器件光电性能的影响机制. 结果表明, 引入 N 杂质使  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  薄膜的光电特性能得到有效提升, 成为一种极具应用前景的快速响应日盲紫外光电探测器.

## 2 实验过程

### 2.1 材料和器件的制备

本实验结合射频磁控溅射技术和后期热处理工艺, 在 *c* 面 (0001) 蓝宝石衬底上沉积了未掺杂和 N 掺杂  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  薄膜. 溅射靶材选用商业化的  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  陶瓷靶 (99.99%). 沉积前, 衬底先后在酒精和丙酮中进行 10 min 的超声清洗; 经去离子水漂洗后, 放置于流动的高纯  $N_2$  氛围下干燥. 在薄膜生长过程中, 通过调节 Ar: $N_2$  流量比 (Ar: $N_2$  = 40:0,

32:8, 28:12, 24:16, 总流量为 40 sccm) 实现不同浓度的 N 掺杂  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  薄膜. 腔体本底真空度为  $5.0 \times 10^{-4}$  Pa, 溅射功率、气压及时间分别为 150 W, 2 Pa 和 1.5 h. 随后, 将所有样品放置于管式退火炉中进行 900 °C, 2 h 退火, 退火氛围为 Ar. 最后, 利用金属掩膜板在  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  薄膜表面上溅射沉积三对 Ti/Au 叉指电极 (指间距均为 200  $\mu\text{m}$ ), 制备出 MSM 结构型  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  日盲紫外探测器件.

### 2.2 样品表征与器件性能检测

采用 FEI Inspect F50 型扫描电子显微镜表征薄膜形貌. 通过 Bruker D8ADVANCE A25X 型 X-射线衍射仪 (Cu  $K_{\alpha 1}$ ,  $\lambda = 0.1540598$  nm) 分析薄膜晶体结构. 使用 LabRAM HR Evolution 型激光共聚焦拉曼光谱仪采集拉曼散射光谱和光致发光光谱, 激发光源分别为 532 和 325 nm 激光器. 采用 U-4100 型紫外-可见-近红外分光光度计采集薄膜的透射谱和吸收谱. 采用 Keithley 2450 源表测试基于  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  薄膜光电探测器的伏安 (*I-V*) 及光响应特征 (*I-t*) 曲线. 上述所有测试均在室温下进行.

## 3 结果分析

图 1(a)—(d) 给出了不同浓度 N 掺杂  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  薄膜的 SEM 图. 从图 1(a) 中可以看出, 未掺杂  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  薄膜 (样品 A) 表面由尺度均匀的小颗粒构成且较为平坦. 相比之下, N 掺杂  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  薄膜的表面较为粗糙, 如图 1(b)—(d) 所示. 其中, 样品 C (Ar: $N_2$ =28:12) 的表面形貌较平滑, 而样品 B (Ar: $N_2$  = 32:8) 和 D (Ar: $N_2$  = 24:16) 的表面出现了尺度不一的大颗粒. SEM 测试结果表明,  $N_2$  流量占比过低或过高均不利于获得表面平整的 N 掺杂  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  薄膜, 类似现象也被 Luan 等<sup>[25]</sup> 所报道. 图 1(e) 显示了不同浓度 N 掺杂  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  薄膜的 XRD 图谱. 所有样品在  $18^\circ$ ,  $38^\circ$  和  $58^\circ$  附近都呈现出明显的衍射峰, 分别对应  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  晶体的 (-201), (-402) 和 (-603) 晶面<sup>[26]</sup>, 另外, 样品 A 还出现了 (-313), (-113), (-801), (-020) 晶面衍射峰, 与  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  标准卡 (JCDPS # 43-1012) 的位置一致, 表明通过磁控溅射和后期退火工艺制备的薄膜均为  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  薄膜. 进一步发现, N 元素的引入会导致所有特征峰的强度大幅度削弱, 且随着  $N_2$  流量占比增加, N 掺杂  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  薄膜的 (-201), (-402) 和

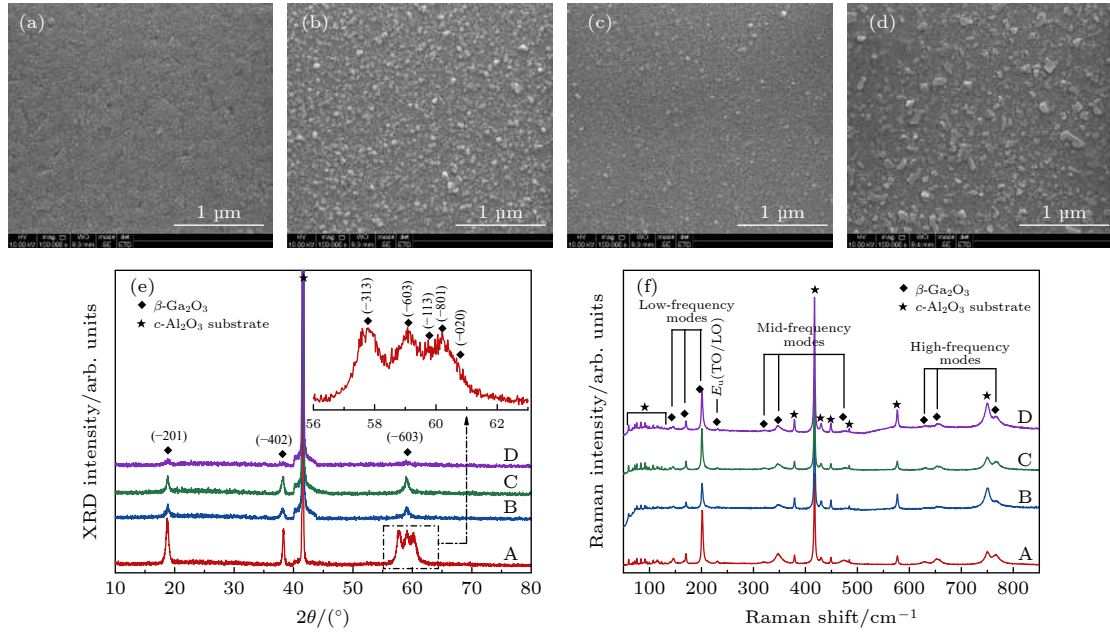


图 1 N 掺杂  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  薄膜的表面形貌和晶体结构 (a)–(d) SEM 图; (e) XRD 图谱; (f) Raman 光谱  
 Fig. 1. Surface morphology and crystal structure of N-doped  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  films: (a)–(d) SEM; (e) XRD; (f) Raman spectra.

(-603) 晶面衍射峰强度和半高宽 (full width at half maximum, FWHM) 大小分别呈现先增大后减小、先减小后增大的变化趋势 (图 1(e)). 图 1(f) 为相应 N 掺杂  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  薄膜的拉曼光谱. 除衬底峰外, 仅观察到  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  预期的 15 种振动模式中的 9 种, 分别位于 145.7, 170, 201.4, 319.2, 347.9, 474.4, 630.3, 653.1, 768.4  $\text{cm}^{-1}$  处 [27], 进一步证实制备的薄膜为单相  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  薄膜. 其峰位大致可分为三类: 低频峰、中频峰、高频峰, 低频峰 (低于 200  $\text{cm}^{-1}$ ) 归因于  $\text{GaO}_4$  四面体/ $\text{Ga}_2\text{O}_4$  八面体链的平移与振动, 中频峰 (300—500  $\text{cm}^{-1}$ ) 与  $\text{Ga}_2\text{O}_4$  八面体的变形有关, 高频峰 (500—800  $\text{cm}^{-1}$ ) 源于  $\text{GaO}_4$  四面体的弯曲和拉伸 [27]. 另外, 在 230.7  $\text{cm}^{-1}$  处的振动模式对应于红外振动模式  $E_u(\text{TO}/\text{LO})$  [28]. 对比图 1(e) 和图 1(f) 可以看出, 随  $\text{N}_2$  流量占比的增加, N 掺杂  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  薄膜的 201.4  $\text{cm}^{-1}$  拉曼特征峰强度和 FWHM 大小都与 XRD (-201) 衍射峰的变化规律一致, 具体值可参见表 1. 从以上分析可知, N 元素的引入影响了  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  的晶格, 影响了薄膜晶体质量, 并且随  $\text{N}_2$  流量占比增加, N 掺杂  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  薄膜结晶质量呈现先变好再变差的规律 (样品 C 的结晶质量最优).

图 2(a) 为不同浓度 N 掺杂  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  样品的透射谱. 在可见光区域, 样品均具有较高的透射率 (平均透射率 > 95%); 在紫外光区域, 所有样品在

表 1 不同 N 掺杂浓度  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  薄膜的 (-201) 衍射峰和 201.4  $\text{cm}^{-1}$  拉曼特征峰的半高宽

Table 1. Full width at half maximum (FWHM) of XRD diffraction peak and Raman peak.

Sample	FWHM of (-201) peak/(°)	FWHM of 201.4 $\text{cm}^{-1}$ peak/ $\text{cm}^{-1}$
A	0.38	2.6
B	0.51	3.08
C	0.39	2.9
D	0.58	3.14

250 nm 左右均有一个陡峭的吸收边. 随着掺杂 N 浓度的增加,  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  薄膜的吸收边发生轻微蓝移. 众所周知, 半导体材料的光学带隙与吸收系数之间满足 Tauc 关系式 [29]:

$$(\alpha h\nu) = b(h\nu - E_g)^n, \quad (1)$$

其中,  $\alpha$  为吸收系数,  $h\nu$  为光子能量,  $b$  是常量,  $E_g$  为光学带隙. 当  $n = 1/2$  时, 该关系式对应直接光学带隙材料; 当  $n = 2$  时, 该关系式对应间接光学带隙材料. 利用  $h\nu$  和  $\alpha$  之间的 Tauc 关系式, 通过外推法可估算出薄膜的光学带隙 ( $E_g$ ). 鉴于未掺杂  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  为直接带隙, 公式 (1) 中的  $n$  应取值为 1/2, 估算出样品 A 的光学带隙为 4.86 eV, 符合先前报道的结果 [30]. 类似地, 可估算出 N 掺杂  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  薄膜的光学带隙在 5.00 eV 左右 (图 2(b)). 值得注意的是, 从合金的角度考虑, GaN 的带隙小于  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  的带隙, 所以  $\text{GaO}_{1-x}\text{N}_x$  薄膜的带隙理应

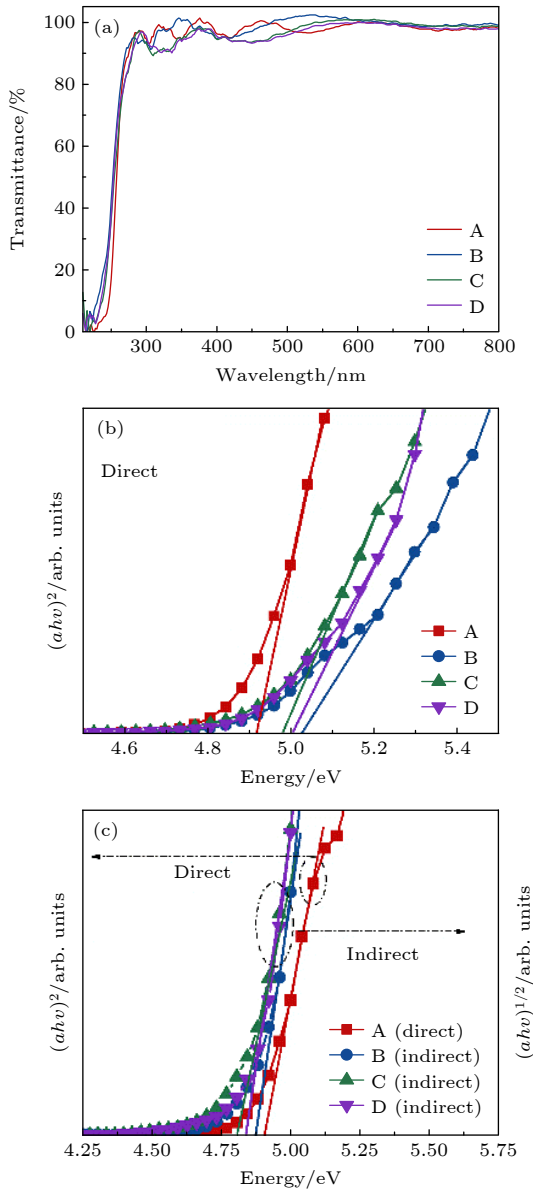


图 2 (a) 不同浓度 N 掺杂  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  薄膜的透射光谱; (b), (c) 在直接和间接带隙下利用 Tauc 公式外推光学带隙图  
 Fig. 2. (a) Transmission spectra of  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  films doped with different N concentrations; (b), (c) Tauc plots for samples under assumptions of an indirect bandgap and a direct bandgap.

小于未掺杂  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  薄膜的带隙<sup>[31]</sup>. 而且, 大量文献报道其他元素 Ge<sup>[32]</sup>, In<sup>[33]</sup>, Mg<sup>[34]</sup> 等掺杂  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  后, 其光学带隙均变小, 与图 2(b) 中观察到的现象不一致. 在理论研究方面, Dong 等<sup>[22]</sup> 发现, N 占据 O 位后,  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  透射光谱会发生红移现象, 暗示其光学带隙减小; 最近, Zhao 等<sup>[35]</sup> 借助第一性原理计算揭示, N 占据 Ga 位将导致  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  由直接带隙变为间接带隙, 类似转变现象也出现在 Al 掺杂 GaAs 中<sup>[36]</sup>. 为此, 绘制了间接带隙下 N 掺杂

$\text{Ga}_2\text{O}_3$  的光学带隙图 (图 2(c)), 估算的 N 掺杂  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  薄膜光学带隙在 4.62 eV 附近, 小于未掺杂  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  的光学带隙 (4.86 eV), 符合掺杂后带隙减小的普遍规律. 基于上述讨论, 本研究小组认为 N 掺杂后  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  样品可能会转变为间接带隙材料, 且 N 可能同时占据 Ga 和 O 位.

光致发光 (photoluminescence, PL) 谱测试可用于进一步揭示 N 掺杂对  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  薄膜中缺陷的影响. 图 3(a) 为样品 A—D 在 350—800 nm 的室温光致发光谱. 对于未掺杂样品, 一个较宽的绿色发射带 (500 nm 附近) 主导了整个 PL 谱, 源于镓氧空位对 ( $V_{\text{Ga}}-V_{\text{O}}$ ) 和镓空位 ( $V_{\text{Ga}}$ ) 缺陷捕获电子<sup>[37]</sup>. 对 N 掺杂  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  薄膜而言, 所有 PL 谱呈现出相似的线型, 但绿色发射带几乎消失, 表明 N 掺杂能有效抑制  $V_{\text{Ga}}-V_{\text{O}}$  和  $V_{\text{Ga}}$  缺陷. 图 3(b) 为局部放大的 PL 谱. 所有样品的发光光谱中均可以观察到不同位置的特征峰, 分别位于 ~387, ~426, ~445 和 ~467 nm. 其中, 蓝色发射 (440—480 nm) 已被归因于氧空位缺陷 ( $V_{\text{O}}$ ) 提供的电子和空穴之间的复合<sup>[38]</sup>; 紫色发射 (380—440 nm) 与自陷激子的重组密切相关<sup>[39]</sup>, 源于跃迁到导带的电子和空穴通过自捕获机制复合产生紫外光子. 有趣的是, N 掺杂后蓝色发射和紫色发射都大幅度消弱, 表明  $V_{\text{O}}$  相关缺陷 ( $V_{\text{O}}$ ,  $V_{\text{Ga}}-V_{\text{O}}$ ) 得到有效抑制. 但样品发光强度并没有随着 N 掺杂浓度持续减弱, 属于浓度猝灭现象<sup>[32]</sup>. PL 测试结果揭示, 杂质 N 可能同时占据 Ga 和 O 位, 有力佐证了 N 掺杂后  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  薄膜转变为间接带隙<sup>[35]</sup>.

为探究 N 掺杂对  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  薄膜日盲紫外光电探测性能的影响, 本研究小组构筑了基于样品 A 和 C 的 MSM 结构光电探测器 (记为器件 A 和器件 C), 并进行了一系列电流-电压 ( $I$ - $V$ ) 和电流-时间 ( $I$ - $t$ ) 测试. 图 4(a), (b) 为两种器件在暗态、365 和 254 nm 光照下的  $I$ - $V$  特性曲线. 在 10 V 偏压下, 相比于未掺杂器件 A 的暗电流 ( $5.1 \times 10^{-10}$  A), N 掺杂器件 C 表现出更低的暗电流 ( $1.08 \times 10^{-11}$  A). 当施加光照强度为  $500 \mu\text{W}/\text{cm}^2$  的 254 nm 紫外光时, 器件 A/C 都展示出较高的响应率 ( $R$ ) 和探测度 ( $D^*$ ), 分别为 28 mA/W, 13 mA/W 和  $3.7 \times 10^{11}$ ,  $6.1 \times 10^{10}$  Jones. 在不同光照强度下, 器件 A 的  $I$ - $V$  曲线明显呈非线性关系 (图 4(a)), 即金属电极与半导体薄膜为背对背肖特基接触<sup>[26]</sup>; 相反, 器件 C 的  $I$ - $V$  曲线呈现较好的线性关系 (图 4(b)),

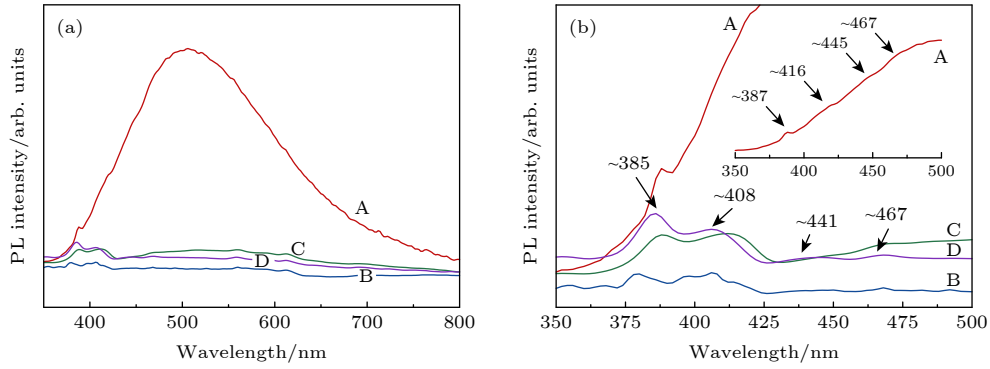


图 3 (a) 不同浓度 N 掺杂  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  薄膜的室温光致发光谱; (b) 局部放大图 (350—500 nm)

Fig. 3. (a) Room temperature PL spectra of N-doped  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  films; (b) local enlarged view ranging from 350 to 500 nm.

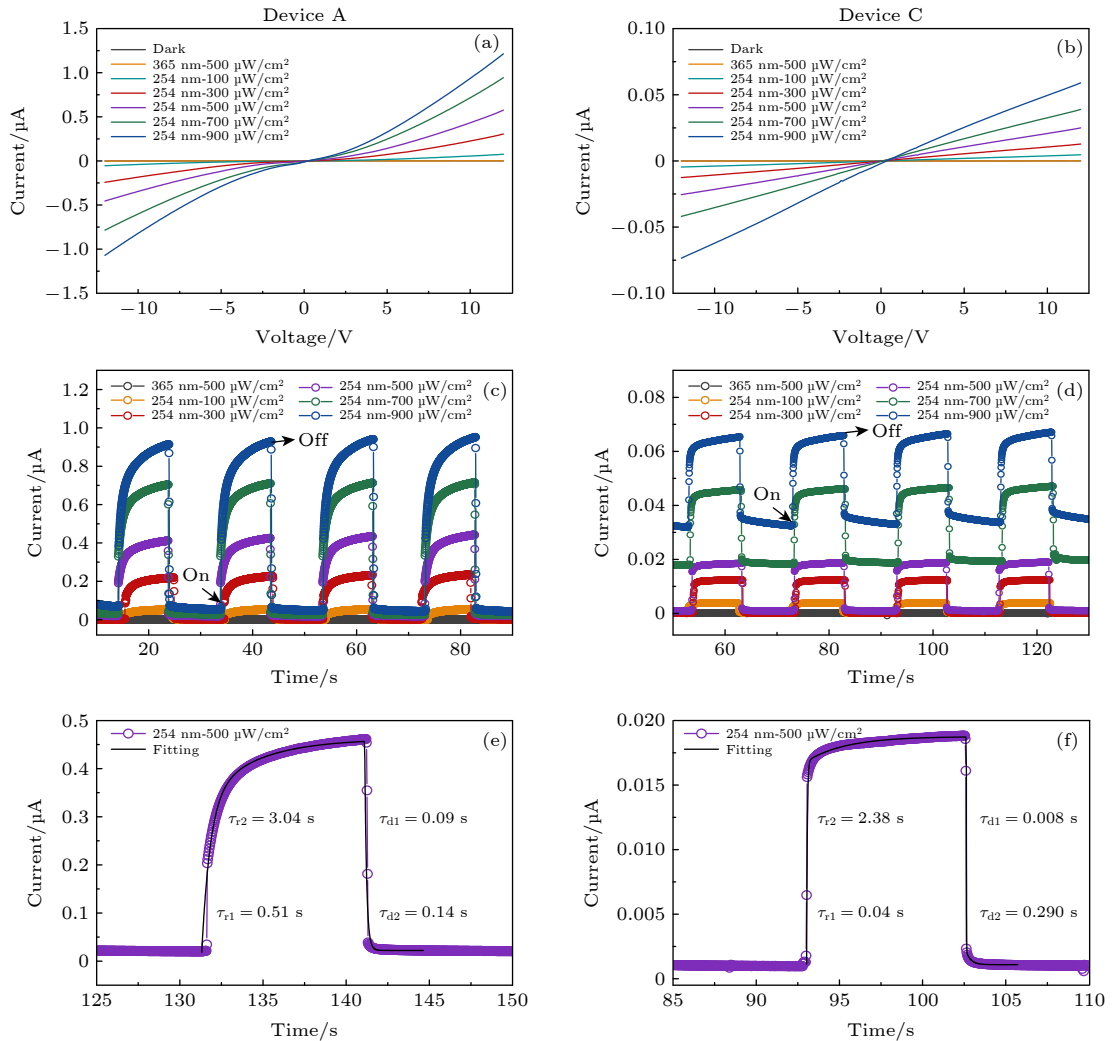


图 4  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  薄膜 MSM 型日盲紫外器件的光电特性 (a), (b)  $I$ - $V$  特性曲线; (c), (d) 瞬态光响应特性曲线 (偏压为 10 V); (e), (f) 光响应时间拟合曲线

Fig. 4. Photoresponse performance of the  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  film MSM photodetectors: (a), (b)  $I$ - $V$  curves of the MSM photodetector; (c), (d) transient light response characteristic curve under the bias voltage of 10 V; (e), (f) exponential fitting of a single cycle at 10 V illuminated with 254 nm light.

说明电极与薄膜之间为欧姆接触<sup>[15]</sup>。并且, 两器件光电流都随着光照强度增大而增大, 这源于高的光

照密度促进了电子-空穴对的产生<sup>[26]</sup>。图 4(c), (d) 分别显示了在 10 V 偏压下, 通过周期性开关紫外

光光源 (254 和 365 nm) 的瞬态响应特性曲线. 从图 4(c), (d) 中可以看到, 经过多个光开/关循环后, 器件 A 和 C 仍然能对 254 nm 紫外光保持几乎相同的光响应, 而对 365 nm 光照几乎无响应, 说明该器件具有较高的稳定性和可重复性, 并表现出较好的日盲特性. 众所周知, 器件的响应 (上升) 和恢复 (衰减) 时间均由快速响应和慢速响应两部分组成. 图 4(e), (f) 给出了 254 nm 紫外光照下瞬态响应特性曲线的局部放大图和双指数弛豫方程拟合曲线. 拟合方程如下:

$$I = I_0 + Ae^{-t/\tau_1} + Be^{-t/\tau_2}, \quad (2)$$

其中,  $I_0$  为稳态电流,  $A$  和  $B$  均为常数,  $t$  为时间,  $\tau_1$  和  $\tau_2$  为弛豫时间常数. 上升沿和下降沿的弛豫时间常数分别记为  $\tau_r$  和  $\tau_d$ . 不难发现, 双指数弛豫方程拟合曲线与瞬态响应特性曲线有很高的拟合程度 (图 4(e), (f)). 基于器件 A 和 C 的响应时间  $\tau_{r1}/\tau_{r2}$  分别为 0.51/3.04, 0.04/2.38 s, 衰减时间  $\tau_{d1}/\tau_{d2}$  分别为 0.09/0.14, 0.008/0.29 s. 可见, N 掺杂  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  日盲紫外探测器可获得更快的光响应速度, 其衰减时间  $\tau_d$  可达到 ms 级别. 为评估本工作中基于 MSM 结构  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  薄膜器件的光电性能, 表 2 对比了国内外各类  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  薄膜 MSM 结构探测器的暗电流、上升时间 ( $t_r$ ) 和衰减时间 ( $t_d$ ). 总体而言, 本工作中的日盲紫外探测器均表现出较低的暗电流和较快的响应和恢复时间, 达到中上水平. 因此, 通过 N 掺杂是实现更快响应的  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  薄膜日盲紫外探测器的一种有效途径.

半导体对光子的光响应是一个复杂的过程, 涉及电子-空穴对的产生、重组、捕获和释放等过程. 为清楚阐明 N 掺杂对器件接触类型和光电性能的影响, 图 5 给出了器件 A 和 C 的光响应能带示意图. 一般来说, 两种材料的界面处必然存在一些无法配对的悬挂键等界面态, 并且界面态的密度主要由材料的晶格失配度和粗糙程度等因素决定. 本工作中, 样品 C 粗糙的表面有助于提供较高的界面态密度, 易导致耗尽层宽度 ( $\lambda_C$ ) 变窄, 促进了电子的直接隧穿 (图 5(d)), 从而形成了欧姆接触 (图 4(b)). 反之, 样品 A 的表面相对平整, 其耗尽层宽度 ( $\lambda_A$ ) 较宽, 电子主要以热电子发射方式越过金半界面, 从而形成了较为常见的肖特基接触 (图 4(a)). 另外,  $V_O$  缺陷是  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  的主要施主源, 直接决定了  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  薄膜内部本征载流子浓度. 由 PL 光谱分析可知, 随着 N 的引入,  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  薄膜内部  $V_O$  浓度降低, 使薄膜本征载流子浓度减少, 明显降低了器件 C 的暗电流 [14]. 光电流的产生大多由电子本征跃迁导致, 当然, 其他施主缺陷能级对导带电子的贡献也是不能忽略的. 在 254 nm 光照下 (图 5(b), (e)), 大量光生电子-空穴对被迅速激发产生, 然后转移到相应的电极. 同时,  $V_O$  相关缺陷不仅能作为缺陷能级提供电子, 还能作为捕获中心捕获光生载流子 [42]. 因此, 器件 A 中大量的  $V_O$  相关缺陷提供了较多的电子, 导致光电流较大, 但同时阻碍了光生载流子分离, 响应时间较慢. 相反地, 器件 C 中存在较少的  $V_O$  相关缺陷, 导致光生载流子可以迅速分离 [12,19], 具有较快的响应速度.

表 2 国内外  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  薄膜基光电探测器的主要性能指标对比

Table 2. Comparison of the representative photoresponse metrics based on  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  film photodetectors.

Samples	Growth	$I_{\text{dark}}/\text{nA}$	$\tau_r/\text{s}$	$\tau_d/\text{s}$	Ref.
$\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$	Sputtering	0.11 (10 V)	0.31/1.52	0.05/0.91	[9]
$\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$	MOCVD	34 (10 V)	7.30	8.05	[40]
$\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$	PLD	~1.2	0.59/2.4	0.15/1.6	[41]
$\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$	Sputtering	0.3386 (10 V)	0.41/2.04	0.02/0.35	[42]
$\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{Zn}$	Sputtering	45 (10 V)	17.2/1.23	4.03/46.10	[38]
$\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{Zn}$	MOCVD	23 (30 V)	3.2	1.4	[43]
$\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{N}$	CVD	~0.1 (5 V)	0.01	0.01	[24]
$\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{Mg}$	Sputtering	0.0041 (10 V)	0.33/8.84	0.02	[34]
$\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{Ce}$	PLD	—	0.87/10.81	0.54/13.98	[32]
$\alpha/\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$	Sol-gel	0.125 (15 V)	0.04/0.87	0.02/1.00	[44]
$\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$	Sputtering	0.56 (10 V)	0.51/3.04	0.07/0.08	This work
$\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{N}$	Sputtering	0.0108 (10 V)	0.04/2.38	0.008/0.29	This work

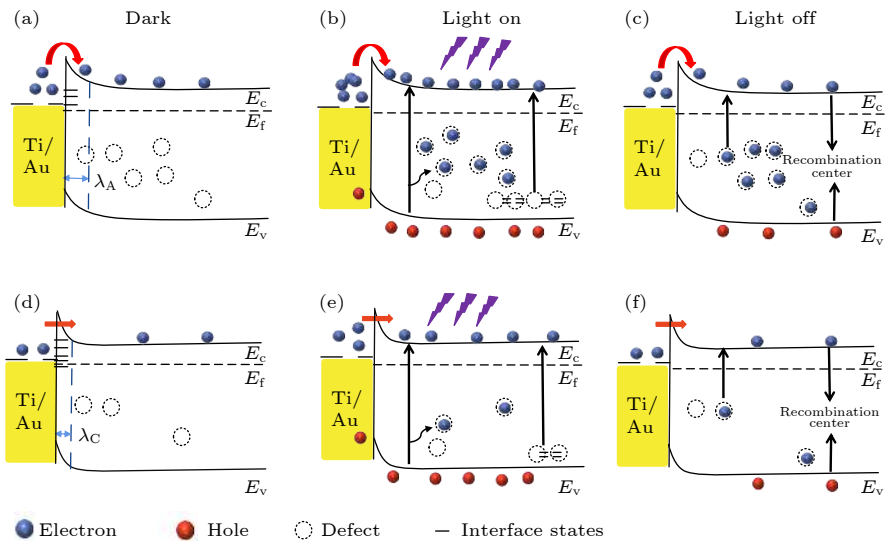


图 5 在 254 nm 光照下 MSM 型光电探测器的光响应能带示意图 (a)–(c) 器件 A; (d)–(f) 器件 C

Fig. 5. Schematic energy band diagrams of MSM photodetector of samples A and C under 254 nm light illumination: (a)–(c) device A; (d)–(f) device C.

如图 5(c), (f) 所示, 当紫外光关闭时, 导带中的电子与价带中的空穴在复合中心迅速复合, 光生载流子快速湮灭, 同时捕获中心逐步释放已捕获的光生载流子, 延长了载流子湮灭时间 [12]. 因此, 与器件 A 相比, 器件 C 在关闭光照时光生载流子迅速湮灭, 恢复时间明显加快.

## 4 结 论

综上所述, 本研究小组采用射频磁控溅射技术和后期退火处理在 *c* 面蓝宝石衬底上生长了 N 掺杂  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  薄膜, 并成功制备了快速响应的 N 掺杂  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  薄膜基 MSM 型日盲紫外探测器. 结果表明, 随  $\text{N}_2$  流量占比增加, N 掺杂  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  薄膜的结晶质量呈现出先变好再变差的规律; 所有薄膜在可见光波段的平均透射率超过 95%, 且 N 掺杂后  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  薄膜转变为间隙带隙材料. N 掺杂有效降低了薄膜内部  $\text{V}_\text{O}$  相关施主缺陷能级和相应的捕获中心, 从而使暗电流减小, 响应时间缩短, 器件性能得到明显改善. 本研究作为开发新型的快速响应日盲探测器提供了一定参考.

## 参考文献

[1] Pearton S J, Yang J C, Cary I V P H, Ren F, Kim J, Tadjer M J, Mastor M A 2018 *Appl. Phys. Rev.* **5** 011301  
 [2] Guo D Y, Li P G, Chen Z W, Wu Z P, Tang W H 2019 *Acta Phys. Sin.* **68** 078501 (in Chinese) [郭道友, 李培刚, 陈政委, 吴真平, 唐为华 2019 物理学报 **68** 078501]

[3] Chen X, Ren F, Gu S, Ye J 2019 *Photonics Res.* **7** 381  
 [4] Xu J, Zheng W, Huang F 2019 *J. Mater. Chem. C* **7** 8753  
 [5] Cicek E, McClintock R, Cho C Y, Rahnama B, Razeghi M 2013 *Appl. Phys. Lett.* **103** 191108  
 [6] Kim J H, Han C Y, Lee K H, An K S, Song W, Kim J, Oh M S, Do Y R, Yang H 2014 *Chem. Mater.* **27** 197  
 [7] Liao M Y, Sang L, Teraji T, Imura M, Alvarez J, Koide Y 2012 *Jpn. J. Appl. Phys.* **51** 090115  
 [8] Chen J X, Li X X, Ma H P, Huang W, Ji Z G, Xia C T, Lu H L, Zhang D W 2019 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **11** 32127  
 [9] Wang J, Ye L J, Wang X, Zhang H, Li L, Kong C, Li W J 2019 *J. Alloys Compd.* **803** 9  
 [10] Zhang L H, Verma A, Xing H L, Jena D 2017 *Jpn. J. Appl. Phys.* **56** 030304  
 [11] Ma T Y, Kong C Y, Li W J, He X W, Hu H, Huang L J, Zhang H, Li H L, Ye L J 2020 *Acta Phys. Sin.* **69** 108102 (in Chinese) [马腾宇, 孔春阳, 李万俊, 何先旺, 胡慧, 黄利娟, 张红, 李泓霖, 叶利娟 2020 物理学报 **69** 108102]  
 [12] Guo D Y, Wu Z P, An Y H, Guo X C, Chu X L, Sun C L, Li L H, Li P C, Tang W H 2014 *Appl. Phys. Lett.* **105** 023507  
 [13] Qin Y, Li L H, Zhao X L, Tompa G S, Dong H, Jian G Z, He Q M, Tan P J, Hou X H, Zhang Z F, Yu S J, Sun H D, Xu G W, Miao X S, Xue K H, Long S B, Liu M 2020 *ACS Photonics* **7** 812  
 [14] Wang J, Xiong Y Q, Ye L J, Li W J, Qin G P, Ruan H B, Zhang H, Liang F, Kong C Y, Li H L 2021 *Opt. Mater.* **112** 110808  
 [15] Wang Q, Chen J, Huang P, Li M, Lu Y, Homewood K P, Chang G, Chen H, He Y B 2019 *Appl. Surf. Sci.* **489** 101  
 [16] Hu H D, Liu Y C, Han G Q, Fang C Z, Zhang Y F, Liu H, Wang Y B, Ye J D, Hao Y 2020 *Nanoscale Res. Lett.* **15** 100  
 [17] Chen Y P, Liang H W, Xia X C, Shen R S, Liu Y, Luo Y M, Du G T 2015 *Appl. Surf. Sci.* **325** 258  
 [18] Guo D Y, Qin X Y, Lü 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  
 [19] Chen J W, Tang H L, Liu B, Zhang Z X, Gu M, Zhu Z C, Xu Q, Xun J, Zhou L D, Chen L, Ou Yang X P 2021 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **13** 2879

- [20] Yao Z R, Tang K, Xu Z H, Ye J D, Zhun S M, Gu S L 2016 *Nanoscale Res. Lett.* **11** 501
- [21] Saravanakumar B, Mohan R, Thiyagarajan K, Kim S J 2013 *J. Alloys Compd.* **580** 538
- [22] Dong L P, Jia R X, Li C, Xin B, Zhang Y M 2017 *J. Alloys Compd.* **712** 379
- [23] Chang L W, Li C F, Hsieh Y T, Liu C M, Cheng Y T, Yeh J W, Shih H C 2011 *J. Electrochem. Soc.* **158** D136
- [24] Jiang Z X, Wu Z Y, Ma C C, Deng J N, Zhang H, Xu Y, Ye J D, Fang Z L, Zhang G Q, Kang J Y, Zhang T Y 2020 *Mater. Today Phys.* **14** 100226
- [25] Luan S Z, Dong L P, Ma X F, Jia R X 2020 *J. Alloys Compd.* **812** 152026
- [26] Xie C, Lu X T, Liang Y, Chen H H, Wang L, Wu C Y, Wu D, Yang W H, Luo L B 2021 *J. Mater. Sci. Technol.* **72** 189
- [27] Shen H, Baskaran K, Yin Y N, Tian K, Duan L B, Zhao X R, Tiwari A 2020 *J. Alloys Compd.* **822** 153419
- [28] Rao R, Rao A M, Xu B, Dong J, Sharma S, Sunkara M K 2005 *J. Appl. Phys.* **98** 094312
- [29] Chen Y C, Lu Y J, Liu Q, Lin C N, Guo J, Zang J H, Tian Y Z, Shan C X 2019 *J. Mater. Chem. C* **7** 2557
- [30] He T, Zhang X D, Ding X Y, Ding X Y, Sun C, Zhao Y K, Yu Q, Ning J Q, Wang R X, Yu G H, Lu S L, Zhang K, Zhang X P, Zhang B S 2019 *Adv. Opt. Mater.* **7** 1801563
- [31] Song D Y, Li L, Li B S, Sui Y, Shen A D 2016 *AIP Adv.* **6** 065016
- [32] 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
- [33] Fang M Z, Zhao W G, Li F F, Zhu D L, Han S, Xu W Y, Liu W J, Fang M, Lu Y M 2019 *Sensors* **20** 129
- [34] Qian Y P, Guo D Y, Chu X L, Shi H Z, Zhu W K, Wang K, Huang X K, Wang H, Wang S L, Li P G, Zhang X H, Tang W H 2017 *Mater. Lett.* **209** 558
- [35] Zhao Z C, Yang C L, Meng Q T, Wang M S, Ma X G 2019 *Spectrochim. Acta, Part A* **211** 71
- [36] Beaton D A, Alberi K, Fluegel B, Mascarenhas A, Reno J L 2013 *Appl. Phys. Express* **6** 071201
- [37] Zhao W R, Yang Y, Hao R, Liu F F, Wang Y, Tan M, Tang J, Ren D Q, Zhao D Y 2011 *J. Hazard. Mater.* **192** 1548
- [38] 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
- [39] Liu L L, Li M K, Yu D Q, Zhang J, Zhang H, Qian C, Yang Z 2010 *Appl. Phys. A* **98** 831
- [40] Zhang D, Zheng W, Lin R C, Li T T, Zhang Z J, Huang F 2018 *J. Alloys Compd.* **735** 150
- [41] Tak B R, Garg M, Dewan S, Torres-Castaneda C G, Li K H, Gupta V, Li X H, Singh R 2019 *J. Appl. Phys.* **125** 144501
- [42] Qian L X, Wu Z H, Zhang Y Y, Lai P T, Liu X Z, Li Y R 2017 *ACS Photonics* **4** 2203
- [43] Alema F, Hertog B, Ledyav O, Volovik D, Thoma G, Miller R, Osinsky A, Mukhopadhyay P, Bakhshi S, Ali H, Schoenfeld W 2017 *Phys. Status Solidi A* **214** 1600688
- [44] Yu M, Lü C D, Yu J G, Shen Y M, Yuan L, Hu J C, Zhang S G, Cheng H J, Zhang Y M, Jia R X 2020 *Mater. Today Commun.* **25** 101532

# Effect of N-doping on performance of $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin film solar-blind ultraviolet detector\*

Zhou Shu-Ren Zhang Hong<sup>†</sup> Mo Hui-Lan Liu Hao-Wen  
 Xiong Yuan-Qiang Li Hong-Lin Kong Chun-Yang  
 Ye Li-Juan<sup>‡</sup> Li Wan-Jun<sup>††</sup>

(Chongqing Key Laboratory of Photo-Electric Functional Materials, College of Physics and Electronic Engineering,  
 Chongqing Normal University, Chongqing 401331, China)

( Received 6 March 2021; revised manuscript received 22 April 2021 )

## Abstract

$\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-based deep-ultraviolet photodetector (PD) has versatile civil and military applications especially due to its inherent solar-blindness. In this work, pristine and N-doped  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films are prepared on *c*-plane sapphire substrates by radio frequency magnetron sputtering. The influences of N impurity on the micromorphology, structural and optical properties of  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> film are investigated in detail by scanning electron microscopy, X-ray diffraction, and Raman spectra. The introduction of N impurities not only degrades the crystal quality of  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films, but also affects the surface roughness. The  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films doped with N undergoes a transition from a direct optical band gap to an indirect optical band gap. Then, the resulting metal-semiconductor-metal (MSM) PD is constructed. Comparing with the pure  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-based photodetector, the introduction of N impurities can effectively depress dark current and improve response speed of the  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> device. The N-doped  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-based photodetector achieves a dark current of  $1.08 \times 10^{-11}$  A and a fast response speed (rise time of 40 ms and decay time of 8 ms), which can be attributed to the decrease of oxygen vacancy related defects. This study demonstrates that the acceptor doping provides a new opportunity for producing ultraviolet photodetectors with fast response for further practical applications.

**Keywords:**  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films, N-doped, deep-ultraviolet photodetectors, fast response

**PACS:** 85.30.-z, 85.60.Gz, 78.66.-w, 61.82.Fk

**DOI:** 10.7498/aps.70.20210434

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11904041), the Natural Science Foundation of Chongqing, China (Grant Nos. cstc2020jcyj-msxmX0557, cstc2020jcyj-msxmX0533), and the Science and Technology Research Project of Chongqing Education Committee, China (Grant Nos. KJQN202000511, KJQN201900542).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: [zh\\_h\\_2016@163.com](mailto:zh_h_2016@163.com)

<sup>‡</sup> Corresponding author. E-mail: [ylj2592924@163.com](mailto:ylj2592924@163.com)

<sup>††</sup> Corresponding author. E-mail: [liwj@cqu.edu.cn](mailto:liwj@cqu.edu.cn)