2023年7月

文章编号:1000-7032(2023)07-1167-19

镓基氧化物薄膜日盲紫外探测器研究进展

陈 星^{1,2},程 祯¹,刘可为^{1,2*},申德振^{1,2*}

(1.中国科学院长春光学精密机械与物理研究所发光学及应用国家重点实验室,吉林长春 130033;2.中国科学院大学材料科学与光电工程研究中心,北京 100049)

摘要:日盲紫外探测器在国防和民用领域均具有广阔的应用前景。基于宽禁带半导体材料的日盲紫外探测器具有无需昂贵的滤光片、工作电压低、全固态、体积小、重量轻、抗干扰能力强、工作温度范围广等特点,是公认的新一代紫外探测器。在众多的宽禁带半导体材料中,以Ga₂O₃作为典型代表的镓基氧化物材料因其优异的电学和光电特性已经成为近年来微电子学和光电子学领域的研究热点,特别是其本征日盲、耐高温、耐高压、化学稳定性好等优异特点使得该类材料在日盲紫外光电探测领域展现出巨大的发展潜力。鉴于此,本文综述了不同晶体结构的Ga₂O₃、镓酸盐氧化物、镓锡氧化物、镓铝氧化物等镓基氧化物薄膜及其日盲紫外探测器研究进展。

关 键 词:日盲;紫外探测器; Ga₂O₃; 镓基氧化物; 镓酸盐氧化物; 含镓三元合金氧化物 中图分类号: O484.4; TN36 **文献标识码:** A **DOI**: 10. 37188/CJL. 20230146

Research Progress in Gallium Based Oxide Thin Film Solar-blind Ultraviolet Photodetectors

CHEN Xing^{1,2}, CHENG Zhen¹, LIU Kewei^{1,2*}, SHEN Dezhen^{1,2*}

(1. State Key Laboratory of Luminescence and Applications, Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130033, China;

2. Center of Materials Science and Optoelectronics Engineering, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)
 * Corresponding Authors, E-mail: liukw@ciomp. ac. cn; shendz@ciomp. ac. cn

Abstract: Solar-blind ultraviolet photodetectors have broad application prospects in the fields of national defense and civilian use. The solar-blind ultraviolet photodetectors based on wide bandgap semiconductor materials are recognized as new generation of ultraviolet detector with the characteristics of no expensive filter, low working voltage, allsolid-state, small size, light weight, strong anti-interference ability, and wide operating temperature range. Among these wide bandgap semiconductors, gallium containing oxides with Ga_2O_3 as a typical representative have become research hotspot in the field of microelectronics and optoelectronics because of their excellent electrical and optoelectronic properties, especially their unique characteristics such as intrinsic solar-blind, high temperature resistance, high pressure resistance and good chemical stability, which makes such materials show great potential in the field of solar-blind ultraviolet photodetectors. In view of this, this article reviews the research progress in the past five years of gallium-based oxide films such as Ga_2O_3 with different crystal structures, gallate oxide, gallium aluminum (or tin, indium) oxide and their solar blind ultraviolet detectors.

收稿日期: 2023-06-15;修订日期: 2023-07-02

基金项目:国家自然科学基金(62074148,61875194,11727902);中组部万人计划青年拔尖项目;长春市科技发展计划(21ZY05);中国科学院青年创新促进会(2020225);吉林省自然科学基金(20220101053JC,20210101145JC);吉林省中青年科技创新创业卓越人才(团队)项目(20220508153RC)

Supported by The National Natural Science Foundation of China (62074148, 61875194, 11727902); The National Ten Thousand Talent Program for Young Top-notch Talents; The Key Research and Development Program of Changchun City(21ZY05); Youth Innovation Promotion Association, CAS(2020225); Jilin Province Science Fund (20220101053JC, 20210101145JC); Jilin Province Young and Middle-aged Science and Technology Innovation Leaders and Team Project(20220508153RC)

Key words: solar-blind; ultraviolet photodetectors; gallium oxide; gallium-based oxide; gallate oxide; gallium containing ternary oxides

1引言

紫外线是指波长范围在 10~400 nm 的电磁 波,根据波长的不同,可以分为 UVA(Ultraviolet A, 320~400 nm)、UVB(Ultraviolet B, 280~320 nm)、 UVC(Ultraviolet C, 200~280 nm)和真空紫外 VUV (Vacuum ultraviolet, 10~200 nm)4个波段。在人 类生产生活中,最常见的紫外辐射源是太阳,太阳 光谱 UVC 波段的紫外光由于大气中臭氧的强烈 吸收,无法到达地表,因此 UVC 波段又被形象地 称为日盲紫外波段(Solar-blind ultraviolet, SBUV)。工作在该波段的日盲紫外探测器由于没 有太阳辐射的干扰,具有背景噪声低、灵敏度高、 抗干扰性强等特点。

事实上,除了太阳之外,诸如火箭和导弹的发 动机尾焰、高压输电线路的电晕放电、极端雷暴天 气、火焰燃烧等都会辐射紫外线。对以上情况辐 射的紫外线进行探测可以实现火箭发动机工况监 测、导弹预警、高压输电线路排查、极端天气预警、 火灾预警等,对人类的生产生活和国家安全具有 重要意义。此外,紫外线还可以用作保密通讯的 信号源、紫外固化和紫外杀菌的光源等。在上述 应用中,不仅需要优秀的人造紫外辐射源,还需要 对紫外信号进行探测。因此,日盲紫外探测技术 在众多国防和民用领域具有广阔的应用前景^[1-2]。

目前商用的紫外探测器件主要是真空光电倍 增管和Si基光电二极管。其中真空光电倍增管 耐高温和抗电磁干扰能力不强,且一般需要在高 压下工作;而Si基光电二极管需要昂贵的滤光片 来消除可见光的干扰。宽禁带半导体紫外探测器 具有本征日盲、不需高压即可工作、体积小、重量 轻、抗干扰能力强、工作温度范围广等特点,成为 日盲紫外探测器领域研究的热点。适用于制备日 盲紫外探测器的宽禁带半导体主要包括AlGaN、 ZnMgO、Ga₂O₃、ZnGa₂O₄等,相关紫外探测器的结 果已被大量报道^[34]。其中,AlGaN和ZnMgO可以 分别通过控制Al/Ga和Zn/Mg的元素比例使材料 带隙在3.4~6.2 eV和3.3~7.8 eV之间连续可调, 探测波段可覆盖整个紫外波段,且具有电子饱和 迁移速度大、抗辐射能力强等优势,已在太阳紫外 线监测、污水监测、火焰监测等多种场合实现了产品化应用。为了实现高性能的日盲紫外波段探测,通常需要精准调控AlGaN和ZnMgO材料中金属元素的比例以获得合适的带隙,并且还要克服掺杂或合金化过程带来的结晶质量和材料性质变差的问题。以Ga₂O₃为代表的镓基氧化物半导体因其天然的本征日盲吸收特性、优异的化学和热稳定性以及相对简单、低成本的制备工艺而成为制备日盲紫外探测器的热点材料,并展现出巨大的应用前景。

本文主要概述了近五年来镓基氧化物薄膜日 盲紫外探测器的相关研究进展。首先介绍了不同 晶相的Ga₂O₃日盲紫外探测器的主要进展,Ga₂O₃ 具有6种不同的晶相,分别为 $alpha(\alpha)$ 相、 $beta(\beta)$ 相、gamma(γ)相、delta(δ)相、epsilon(ε)相及 kap $pa(\kappa)$ 相。其中 β -Ga₂O₃是 6 种结构中最稳定的, 关于其紫外探测器的研究也最多,因此相关内容 是本文介绍的重点,同时也对 α 相、 ϵ 相和 κ 相等 其他相Ga₂O₃器件进行了简单介绍总结。然后介 绍了非晶Ga2O3器件,相比于晶体材料,非晶材料 的制备温度更低,在柔性光电探测器方面具有重 要的应用潜力。最后介绍了镓酸盐氧化物及含镓 的三元合金氧化物器件。以镓酸锌为代表的镓酸 盐类氧化物近年来引起了人们越来越多的关注, 它们具有各向同性的尖晶石结构,高载流子浓度 下依然保持高迁移率,并且理论上可以通过反位 阳离子缺陷实现半导体导电类型的调控,因此成 为紫外探测器领域的新兴材料;而Sn_xGa_{2-x}O₃、Al_x-Ga2-r03等三元合金氧化物则具有可调的禁带宽 度及电学和光电特性,为高性能紫外探测器的设 计和性能调控提供了可能。

2 β-Ga₂O₃材料及器件

Ga₂O₃具有 6 种不同的晶相,其中 β 相是最稳 定的相。β-Ga₂O₃属于单斜晶系,空间群为 C2/m, 晶格常数 $a=12.23\times10^{-10}$ m, $b=3.04\times10^{-10}$ m, c=5.80×10⁻¹⁰ m, $\alpha=\gamma=90^{\circ}$, $\beta=103.7^{\circ}$ 。针对β-Ga₂O₃ 日盲紫外探测器的研究最为广泛,因此本文首先 介绍β-Ga₂O₃基日盲紫外探测器的主要研究 进展^[5]。

2.1 β-Ga₂O₃基MSM型器件

MSM型器件由光敏材料及背靠背的两个肖特基接触(具有整流电压电流特性的金属半导体接触)电极构成,当外加偏压施加在器件上时,其中一个肖特基结为正向偏置,另一个结为反向偏置,因此暗电流较小。同时器件还具有结构简单、容易制备、结电容小等优点。因此,大多数已报道的β-Ga₂O₃日盲紫外探测器都是基于MSM型。

为了获得高性能的器件,研究者们探索了衬底材料和生长工艺对β-Ga₂O₃基MSM型器件的影响。最常选用的衬底是蓝宝石,此外,还包括SiC^[6]、Si^[7]、TiO₂^[8]、MgO^[9]等。最主要的生长方法为 金属有机化学气相沉积(MOCVD),此外,还包括 磁控溅射^[10]、脉冲激光沉积(PLD)^[11]、离子切割^[12]、 溶胶凝胶^[13]、气溶胶沉积^[14]、雾状化学气相沉积 (Mist-CVD)^[15]、喷墨打印^[16]等。

2022年,中国科学技术大学 Ding 等通过喷墨

打印的方法,利用Ga(NO₃),作为前驱体在云母衬 底上制备了β-Ga₂O₃日盲紫外探测器,图1是器件 制备流程和原子力显微镜(AFM)的表征结果¹⁶。 研究发现,对喷墨打印后的样品先后在100,350, 900 ℃温度下定型、烘烤和退火后,薄膜的粗糙度 产生明显变化。350℃烘烤时粗糙度的降低应归 因于膜成分的重组,而900 ℃退火时粗糙度增加 可能是由于退火过程中形成的致密晶粒。900℃ 退火后薄膜的厚度为15 nm。同时,打印胶片器 件阵列的大小均匀,形状均一。器件在15V偏压 下,对 540 µW/cm²的 254 nm 紫外光响应度为 1.3 A/W, 探测率为1.46×10¹⁴ Jones,下降时间为26 ms。在云母衬底上的柔性器件还表现出良好的 机械韧性和热稳定性。此外,得益于通过高通量 喷墨打印实现的像素均匀性,β-Ga₂O₃阵列器件的 探测单元性能较为均匀,可以实现简单的成像 测试。



- 图 1 (a)基于喷墨打印的β-Ga₂O₃日盲紫外探测器制备流程;(b)上述三个阶段的薄膜的AFM图像和粗糙度;(c)900 ℃ 退火后15 nm 薄膜的AFM图像;(d)打印胶片阵列的照片和特写^[16]。
- Fig.1 (a)Schematics of the device fabrication process, including printing, 100 °C shaping, 350 °C baking, and 900 °C annealing. (b)AFM images and roughness of the printed films at the above three stages. (c)The AFM profile of the 15 nm film after 900 °C annealing. (d)Photograph and close-up view of the printed film array^[16].

2023年,中国科学院长春光机所 Sun等通过 MOCVD 外延生长纯的和 Zn 原子数百分比(% (at))为7.5%的合金化β-Ga₂O₃外延薄膜,然后在 氧气气氛中进行 600 ℃退火,通过 Zn 合金化和随 后的氧退火处理,可以观察到β-Ga₂O₃紫外探测 器的巨大性能增强^[17]。由退火的β-Ga₂O₃:Zn 膜制 成的器件在 10 V 偏压下暗电流为 3.7×10⁻¹¹ A,响 应度为2.8×10³ A/W,紫外可见抑制比($R_{peak}/R_{400 nm}$)为5.6×10⁵,探测率为5.9×10¹⁶ Jones。退火的 β -Ga₂O₃:Zn器件性能得到巨大提升的主要原因是Zn的施主补偿效应和深能级陷阱去除效应。此外,Mg^[18]、Nb^[19]、Si^[20]、Sn^[21]、Ta^[22]、Ti^[23]等元素均成功用于制备掺杂的 β -Ga₂O₃基MSM型日盲紫外探测器。

由于β-Ga₂O₃基MSM型单元探测器件具有出 色的工作性能,研究者们针对该类器件的研究也 从单元器件拓展到了阵列成像器件。2019年,郑 州大学 Chen 等制备了 4×4 的 MSM型β-Ga₂O₃紫 外探测器阵列^[24]。器件在 10 V偏压下,在 256 nm 处的峰值响应度约为1.2 A/W。由于所有 16个紫 外探测器单元具有较好均匀性,使用掩膜将不同 图形的紫外光投影照射在探测器阵列上,可以实 现简单的成像测试。此外,其他课题组还陆续报 道了 1×8^[25],8×8^[26],16×4^[27]等β-Ga₂O₃基 MSM 型紫 外探测器阵列。

2019年,南京大学 Chen 等利用β-Ga₂O₃单晶 中各向异性跃迁的光偏振特性,实现了极窄带日 盲紫外探测器^[28]。偏振透射光谱测试表明,对于 偏振方向平行于c轴和b轴的入射光,β-Ga₂O₃ (100)单晶的吸收边分别位于4.53 eV和4.76 eV。偏振相关的光响应特性验证了在β-Ga₂O₃单 斜晶体能带结构中,带间跃迁的顺序遵循价带分 裂的选择规则。通过将探测器与β-Ga₂O₃(100)单 晶滤光片正交排列的结构设计,结合频率为17 Hz 的斩波器,实现了窄带日盲紫外检测。器件在 262 nm 处的峰值响应度为 0.23 A/W,外量子效率 为 110%,探测带宽为 10 nm。

2023年,长春光机所 Zhang 等首次设计并构 建了一种基于β-Ga₂O₃膜的嵌入式铟锡氧化物 (ITO)电极的全透明 MSM 日盲紫外探测器^[29]。在 预先制备了透明 ITO 叉指电极的 c 面蓝宝石衬底 上,直接选择性外延β-Ga₂O₃薄膜,提出了一种无 损伤的制备内嵌式电极结构 MSM 紫外探测器的 新方法。图2是器件结构示意图以及不同位置的 X射线衍射谱和扫描电子显微镜照片。从图中可 以看出,在蓝宝石衬底上可以得到高质量的β-Ga₂O₃薄膜;而同样的条件在ITO叉指电极上得到 的是非晶Ga2O3薄膜,薄膜的厚度均为100 nm 左 右。器件在10V偏压下,暗电流为1.6pA,响应 度为74.9 A/W,紫外可见抑制比高达1.3×10°,探 测率为7.4×10¹⁵。嵌入式ITO电极形成的均匀平 行电场、β-Ga₂O₃膜的高结晶质量以及无刻蚀损伤 的器件制备工艺是器件具有良好日盲光电探测性 能的原因。



图 2 (a)~(d)器件结构及不同位置的 X 射线衍射谱;(e)扫描电子显微镜照片^[29]

Fig.2 XRD patterns of epitaxial Ga₂O₃ films on *c*-Al₂O₃ substrate(a) and on ITO substrate(b). The top-view SEM images of Ga₂O₃ films on *c*-Al₂O₃ substrate(c) and on ITO substrate(d). (e)The cross-sectional SEM image of device^[29].

β-Ga₂O₃基 MSM 型器件结构简单,容易获得 高响应度和优异的综合性能,是氧化镓基日盲紫 外探测器中最为广泛报道的。除了上述典型工作 外,科研人员还重点研究了后退火处理、表面修饰 等对于材料和器件性能的影响,并通过相关工艺 的优化实现了器件性能的显著提升。 肖特基结型器件由光敏材料与分别形成肖特 基接触和欧姆接触(具有非整流电压电流特性的 金属半导体接触)的两个电极构成,肖特基结型器 件的光响应来源于光伏效应,可以在0V偏压下 工作。同时由于空间电荷区与电极紧邻,更靠近 表面,因此器件通常具有较高的外量子效率和较 快的响应速度。截至目前,对于β-Ga₂O₃基肖特 基型紫外探测器的研究主要集中于肖特基电极材 料的选择和器件性能的优化上。

2019年,新西兰坎特伯雷大学 Hou等使用钌 氧化物(RuO_x)和β-Ga₂O₃制备肖特基接触,得到 了肖特基型紫外探测器^[30]。器件的工作温度可以 达到350℃。从室温到350℃,肖特基势垒高度显 著但可逆地增加,表明RuO_x和β-Ga₂O₃的肖特基 接触中存在不均匀性,原因可能是其氧化程度的 横向变化。

2020年,西安电子科技大学Li等分别选择 Au/Ti和Au/Ni作为欧姆接触和肖特基接触电极, 制备了横向β-Ga₂O₃肖特基型日盲紫外探测器^[31]。 由于施加了强电场,在254 nm 光照下产生的载流 子经加速和碰撞电离,实现了载流子倍增,器件增 益为1.7×104,探测率为2×1016 Jones,光暗电流比 为10°。图3是载流子倍增系数与反向偏压的关 系、模拟电场分布、高反向偏压下器件中载流子倍 增过程以及器件性能对比。如图3(a)所示,器件 的增益在偏压为0~-30V之间没有显著增加,当 偏压超过-30V时,增益出现了指数式增加。偏 压为-40 V时,增益达到1.7×10⁴。通过软件模拟 了器件在-40V偏压下的电场分布,如图3(b)所 示,电场集中在阳极金属附近。在金属的边缘,峰 值电场强度甚至达到 5.3 MV/cm。图 3(c)显示当 器件暴露在254 nm的紫外光下时,材料内部产生 光生电子-空穴对。在大电场的驱动下,光生载流 子被加速,获得更大的动能。因此,加速的载流子 与β-Ga₂O₃晶格碰撞,有助于产生额外的载流子。 这些额外的载流子也将被大电场加速并产生更多 的载流子,从而产生高增益。



图 3 (a)在 254 nm 紫外光照射下,载流子倍增系数与反向偏压的关系;(b)-40 V反向偏压下的模拟电场分布;(c)高反 向偏压下紫外线照射时器件中发生的载流子倍增过程图解;(d)器件性能对比^[31]。

Fig.3 (a) Dependence of the carrier multiplication on the reverse bias of the β -Ga₂O₃ SBPD under UV-C(254 nm) illumination. (b) The simulated electric field distribution under the reverse bias of -40 V. (c) Illustration of the carrier multiplication process that occurs in the β -Ga₂O₃ SBPD under UV illumination at high reverse bias. (d) D^* vs. gain of this work compared with other ever-reported PDs^[31].

2021年,中国香港理工大学Wu等制备了二 维/三维(2D/3D)石墨烯/PtSe₂/β-Ga₂O₃肖特基结器 件^[32]。得益于高质量的2D/3D肖特基结、垂直堆 叠结构以及能够有效收集载流子的透明石墨烯电 极,该紫外探测器的响应度为76.2mA/W,光暗电 流比为10⁵,紫外可见抑制比为1.8×10⁴,探测率为 ~10¹³ Jones。

通常来说,具有高功函数的Au、Pt、Ni等金属 材料有助于获得更高的肖特基势全,进而实现低 暗电流和高光电探测能力。金属Ag可以制备成 纳米网络状结构,具有更高的光透过率,用它作为 肖特基接触电极有助于提升β-Ga₂O₃紫外探测器 的外量子效率。此外,石墨烯因其独特的二维网 络状结构、优异的透光性和导电性能,已逐步发展 成制备光电器件电极的热点材料之一。尽管基于 不同电极材料的β-Ga₂O₃肖特基结型紫外探测器 已有大量报道,且取得了明显的进展,但电极和半 导体之间的界面态对肖特基接触特性及器件的光 电探测性能的影响却没有得到足够的重视,相关 研究较少。

2.3 β-Ga₂O₃基异质结型器件

由于Ga₂O₃高质量稳定的p型掺杂还存在很大困 难,限制了其pn同质结型器件的发展,因此通过将n型 的Ga₂O₃和p型或n型的其他材料结合构成异质结型器 件引起了人们广泛的研究兴趣。目前,多种有机或无 机半导体材料已被用于构建β-Ga₂O₃基异质结紫外 探测器,包括Ag₂O^[33]、Bi₂Se₃^[34]、Bi₂WO₆^[35]、CoPc(钻 酞菁)^[36]、CuGaO₂^[37]、CuI^[38]、CuMO₂^[39]、CuO^[40]、CuPc (铜酞菁)^[41]、CuZnS^[42]、GaN^[43-44]、GaSe^[45]、MeOTAD^[46]、 MoO₃^[47]、MoS₂^[48]、MoTe₂^[49]、NiO^[50-54]、P^[55]、PEDOT: PSS^[56]、SiC^[57]、TiO₂^[58]、V₂O₅^[59]、WO₃^[60]、钙钛 $\vartheta^{\sim [61-63]}$ 、 金刚石^[64]等。

2019年,暨南大学 Dong等将β-Ga₂O₃与有机 无机杂化钙钛矿 CH₃NH₃PbI₃相结合,制备了日盲 紫外探测器^[65]。与纯β-Ga₂O₃紫外探测器相比,基 于 CH₃NH₃PbI₃/β-Ga₂O₃杂化结构的器件性能显著



图4 (a)~(c)材料界面的TEM测试结果和分析;(d)三层材料界面的元素分析^[66]。

Fig.4 (a)-(c)Cross-sectional TEM images of samples with FFT patterns. (d)SEM cross-sectional images of the NiO/ β -Ga₂O₃/ sapphire stack with EDX spectra^[66].

提高。器件在10V偏压下的光暗电流比为1460,响应度和探测率分别为85mA/W和1.28×10¹¹ Jones。该器件在日盲紫外光照射下表现出良好的再现性和稳定性,上升和下降时间分别为0.11 s和0.45s。

2019年,沙特阿卜杜拉国王科技大学Li等使 用脉冲激光沉积在 c 面蓝宝石上连续生长 n 型 β-Ga₂O₃和 p型立方NiO,制备了 pn异质结日盲紫 外探测器^[66]。图4是材料界面的透射电子显微镜 (TEM)照片和元素分析,可以看出NiO、β-Ga₂O₃、 蓝宝石之间均具有良好的界面质量。对于260 nm入射光波长,器件在7V反向偏压下表现出 415 mA/W的峰值响应度。

2020年,韩国高丽大学Kim等利用范德华相 互作用选择p型金刚石衬底和剥离的n型β-Ga₂O₃ 纳米薄层组成了异质结^[64],这种类型的结构不会 受到晶格失配的影响。器件在135 V的反向偏压 下测得了超过10⁷的整流比,并且在150 ℃的温度 下具有良好的热稳定性。

2020年,南京理工大学He等制备了β-Ga₂O₃/ 黑磷(BP)异质结探测器^[55]。由于黑磷具有较窄的 带隙,该器件在紫外线和红外线照射下表现出明 显的光响应,响应度分别为88.5 mA/W 和1.24 mA/W。

对于β-Ga₂O₃基异质结型器件而言,涉及的p 型材料有许多种,这些材料的带隙跨度较大,范围 从0.3 eV一直到5.5 eV。但是,器件的响应度、暗 电流、日盲抑制比等性能不仅取决于异质结材料 的能带结构,还严重依赖于异质结界面的质量高 低。为实现高性能的β-Ga₂O₃基异质结型器件, 异质结界面性质的调控应得到足够重视。

3 其他晶相Ga,O,材料及器件

目前,α相、ε相、κ相Ga₂O₃都被成功应用于 日盲紫外探测器的制备。α-Ga₂O₃为刚玉结构,晶 格常数 $a=b=4.98\times10^{-10}$ m, $c=13.40\times10^{-10}$ m,禁带 宽度约为5.3 eV,是带隙最大的结晶相Ga₂O₃^[5]。 ε-Ga₂O₃属于六角晶系,类似于GaN和ZnO,因此 易于在SiC、AIN、MgO和Al₂O₃等衬底上异质外延 生长高质量的ε-Ga₂O₃薄膜。κ-Ga₂O₃属于正交晶 系,相关器件报道较少。

3.1 α-Ga₂O₃基器件

2019年,英国剑桥大学 Moloney 等在低温条

件下使用原子层沉积生长了α-Ga₂O₃膜,并制备 了MSM型日盲紫外探测器,研究了退火温度和气 氛下对薄膜结晶度和器件光响应特性的影响^[67]。 结果表明,α-Ga₂O₃在400℃条件下是稳定的,退 火温度超过450℃后,会逐渐转变为热力学更稳 定的ε相或β相。其中,在氩气氛围中400℃退火 的样品,在240 nm波长光照射及10V偏压下,测 得了最高响应度为1.2 A/W。

2021年,韩国高丽大学 Bae 等通过卤化物气 相外延技术在 c 面蓝宝石衬底上生长了厚度为 1.25 μm 的高质量 α-Ga₂O₃ 薄膜,并基于 Ni/α-Ga₂O₃肖特基结制备了自供能日盲紫外探测器,器 件的响应度为 0.11 mA/W,器件具有较快的响应 速度^[68]。

2021 年,南京大学 Sun 等基于聚苯胺/α-Ga₂O₃异质结制备了自供能日盲紫外探测器^[69]。 无外加偏压时,器件在220 nm 处的峰值光响应为 8.23 mA/W,紫外可见抑制比为2.97×10⁴。外加 偏压提高到5V时,暗电流为0.21pA,探测率为 6.63×10¹³ Jones。由于有机p型聚苯胺(PANI)既 可作为日盲带通滤光片、又可作为空穴传输层的 双重作用,因此能够抑制器件对可见光的响应, 降低了内部光电发射效应,从而提高了抑制比。 此外,这种聚苯胺/α-Ga₂O₃有机-无机杂化体系中 的弱界面相互作用,能够避免晶格失配引入的界 面捕获中心,从而提升了器件速度。器件的光生 载流子/激子空间分布示意图和能带图见图5。 图 5(a)、(b)分别给出了可见光辐射下光生载流 子/激子的空间分布和 pn 异质结能带图, 而图 5(c)、(d)则是日盲紫外光辐射下的情况。由于n 型 α -Ga₂O₃和 p型PANI之间的大电导率对比,内 建场主要局限于α-Ga₂O₃侧的耗尽区。在来自 PANI侧的可见光照射的情况下,光生激子主要 位于有机 PANI 层的近表面区(40 nm),大多数生 成的激子倾向于在生成-复合中心(G-R中心)处 复合和猝灭。只有分布在顶部电极扩散长度内 的非常小的激子可以被收集,贡献的光电流可以 忽略不计。在日盲紫外光照射的情况下,大部分 过量载流子产生在α-Ga₂O₃侧的耗尽区。聚苯胺/ α-Ga₂O₃的弱界面相互作用避免了载流子捕获中 心的引入。空穴快速扫入PANI层避免了α-Ga₂O₃最 顶部表面区域中的载流子捕获,因此,器件具有 较快的速度。



图5 可见光照射下异质结的光生载流子/激子空间分布示意图(a)和能带图(b);紫外光照射下异质结的光生载流子/激 子空间分布示意图(c)和能带图(d)^[69]。

Fig.5 Schematics of the photogenerated carriers/excitons spatial distribution (a) and the energy diagram (b) of the α -Ga₂O₃/ PANI p-n heterojunction under the condition of thermal equilibrium with visible irradiation, respectively. (c)-(d) Show the case under DUV light irradiation^[69].

3.2 ε-Ga₂O₃基器件

2020年,中国科学技术大学Qin等制备了 ε -Ga₂O₃的MSM紫外探测器^[70]。器件在6V偏压下,对光功率密度为87 μ W/cm²的254 nm入射光响应 度可以达到230 A/W,器件在低电场和高电场状态下的电流主要来源于热离子场发射和Poole-Frenkel发射。阴极射线发光光谱和密度泛函理 论计算证实,增益机制主要归因于金属/半导体界 面或Ga₂O₃体内存在缺陷导致的肖特基势垒降 低。由于 ε -Ga₂O₃膜的高晶体质量以及生长过程 中引入的氢气对缺陷态的钝化,器件的下降时间 达到24 ms。

2020年,北京邮电大学Liu等采用射频磁控 溅射和金属有机化学气相沉积方法,在蓝宝石衬 底上制备了Mg掺杂(3.38%)的 ε -Ga₂O₃MSM日盲 紫外探测器^[71]。并将MOCVD生长的纯 ε -Ga₂O₃薄 膜插入到Mg掺杂的 ε -Ga₂O₃薄膜和蓝宝石衬底之 间,以防止Al扩散到Mg掺杂的 ε -Ga₂O₃薄膜和蓝宝石衬底之 中。结果表明,在40 μ W/cm²的254 nm紫外光照 射下,Mg掺杂的 ε -Ga₂O₃薄膜日盲紫外探测器在 5 V下表现出1.68×10²的光暗电流比、77.2 mA/W 的响应度、2.85×10¹² Jones的探测率和37.8%的 外量子效率。2022年,该课题组Yan等使用基于 Ti₃C₂的MXene来构建Ti₃C₂/ ε -Ga₂O₃肖特基型紫外 探测器^[72]。器件可以在0V偏压下工作,对0.1 μW/cm²的254 nm紫外光响应度为15.5 mA/W,光 响应上升时间和下降时间分别为43 ms和145 ms,探测率为2.15×10¹¹ Jones。器件良好的探测 性能被归因于MXene良好的导电性、ε-Ga₂O₃良好 的结晶以及两者间形成的内建电场。

2022年,中国科学院宁波材料所Wang等利 用PLD技术在金刚石衬底上生长了ε-Ga₂O₃外延 层,并制备了日盲紫外探测器^[73]。20 V偏压下, 器件在 254 nm 光照下表现出 3.67×10⁶ 的光暗电 流比、0.323 s/0.171 s 的上升/下降时间。此外, 得益于外延薄膜相对较高的晶体质量,当工作温 度达到200℃时,器件的响应度仅降低了2/3,上 升和下降时间为0.325 s和0.539 s。2023年,该 课题组 Zhang 等制备了微米级厚度 ε -Ga₂O₃薄膜, 该厚度远超其有效光吸收深度,利用定向载流子 传输的低缺陷扩散势垒,使其响应度增强了18 倍,同时缩短了器件的响应时间^[74]。器件的响应 度可以达到1300 A/W,探测率大于10¹⁶ Jones,下 降时间达到123 ms。实验结果表明,在晶格失配 界面附近存在一个较宽的缺陷区域;随后是一个 低缺陷的暗区,而这一区域作为扩散屏障,能够 驱动载流子定向输运至电极以提升载流子收集 效率,从而实现对紫外探测器响应度和响应时间

的同时优化。图6为材料的截面电镜照片、器件 的原理示意图和性能参数雷达图。如图6(a)所 示,ε-Ga₂O₃膜在界面附近形成了一个高错配位错 密度的缺陷区,随后在较厚的区域中位错湮灭和 畴增宽。图 6(b)、(c)是器件的吸收层厚度小于 等于/大于其有效光吸收深度时的光生载流子传 输示意图,说明了暗区在辅助载流子收集中的关 键作用。





Fig.6 (a) Cross-sectional bright-field STEM image of ε -Ga₂O₃ film. $t_{\text{film}} \leq d_p(b)$ and $t_{\text{film}} > d_p(c)$ in the ε -Ga₂O₃ MSM thin-film photodetectors illustrating the critical role of the extra dark region in assisting carrier collection. (d)Radar plot summarizing critical device metrics of the ε -Ga₂O₃ MSM photodetector^[74].

2022年,中山大学 Fei等使用去离子水(H₂O) 或高纯度一氧化二氮(N₂O)气体作为氧前驱体在 *c*面蓝宝石上生长了ε-Ga₂O₃异质外延薄膜,然后 制备了 MSM 结构的日盲紫外探测器^[75]。器件性 能的比较表明,基于 H₂O 作为前驱体生长的 ε-Ga₂O₃器件获得了更快的响应速度和更高的响 应度。

3.3 κ-Ga₂O₃基器件

2022年,南京大学Cui等通过氢化物气相外 延生长了Si掺杂的κ-Ga₂O₃外延层,选用Ti和Ni 分别作为欧姆和肖特基接触电极,制备了MSM结 构日盲紫外探测器^[76]。Ti/κ-Ga₂O₃/Ti器件在光电 导模式下工作,表现出322.5 A/W的响应度,但响 应时间较慢。相比之下,具有背靠背肖特基结的 Ni/κ-Ga₂O₃/Ni器件在光伏/光电导混合模式下工 作,具有0.37 A/W的响应度、1.16×10⁵的抑制比 (R_{225 nm}/R_{350 nm})和 3.51×10¹³ Jones 的探测率,并且 响应速度较快。

2022年,意大利帕尔马大学 Borelli等使用 MOCVD在 c 面蓝宝石上制备了 κ-Ga₂O₃薄膜,并 制备了 MSM 结构日盲紫外探测器^[77]。器件可以 在 200 V 的偏压下工作,暗电流为 5~10 nA,响应 度为 11 A/W,紫外抑制比可以达到 10⁴。器件的 光响应增益可以达到 10³,他们将其归因于自由空 穴的强俘获效应。

2023年,韩国科学技术研究院Lim等使用 MOCVD在 a 面蓝宝石上生长了150 nm厚的κ-Ga₂O₃薄膜,并采用硅烷(SiH₄)作为硅前驱体进行 n型掺杂^[78]。在薄膜表面上使用Au/Ti金属制备了 叉指电极,构建了MSM结构的日盲紫外探测器。 器件的暗电流较高,10 V偏压下,在波长为230 nm的紫外光(166 μW)照射下,光暗电流比仅约 为14。器件的上升时间和下降时间分别为0.35 s 和1.79 s。

4 非晶Ga,O,基材料与器件

非晶 Ga₂O₃,即 amorphous Ga₂O₃,简称 a-Ga₂O₃。 为了不和 α-Ga₂O₃混淆,在本文中统一称为非晶 Ga₂O₃。当X射线衍射谱中观察不到明显的 Ga₂O₃ 的衍射峰时,研究者一般倾向于将材料认定为非 晶 Ga₂O₃。非晶 Ga₂O₃是除了 β-Ga₂O₃之外,在紫 外探测领域研究最多的 Ga₂O₃材料。

4.1 非晶 Ga₂O₃基 MSM 型器件

由于非晶 Ga₂O₃具有制备温度低、无需晶格 匹配衬底等特点,因此非晶 Ga₂O₃ MSM 型器件在 柔性探测、大面积探测阵列等领域倍受关注。

2019年,郑州大学 Chen 等在聚对苯二甲酸乙 二醇酯(PET)衬底上生长非晶 Ga₂O₃薄膜,并制备 了日盲紫外探测器阵列^[79],器件的结构示意图、电 镜照片和实物照片见图 7。紫外探测单元器件在 15 V偏压下的暗电流为 0.17 nA,在 250 nm 处的 峰值响应度约为 8.9 A/W,量子效率为 4450%。 此外,该探测器显示出良好的柔韧性,在弯曲和疲 劳测试中没有观察到明显的性能退化。通过折纸



图 7 (a) 3D 非晶 Ga₂O₃紫外探测器阵列示意图;(b)单个 紫外探测器单元的显微镜图像;(c) 3D 非晶 Ga₂O₃ 紫外探测器阵列照片^[79]。

Fig.7 (a) Schematic of the 3D Ga₂O₃ photodetector array.
(b) Microscope image of an individual photodetector cell. (c) Photograph of the 3D Ga₂O₃ photodetector array^[79].

的方式将探测单元3D排布,可以实现实时捕捉光 轨迹和多点光空间分布识别的功能。

2019年,印度理工学院Kumar等使用室温生 长的非晶Ga₂O₃薄膜和非晶氧化铟锌(IZO)透明 导电电极制备了柔性的日盲紫外探测器^[80]。与传 统的Ag金属电极相比,具有非晶IZO电极的日盲 紫外探测器显示出更出色的紫外探测性能。器件 在2V偏压下,对光功率密度为44 nW/cm²的250 nm入射光显示出43.99 A/W的响应度和2.18× 10⁴%的外量子效率。非晶IZO电极也表现出良 好的机械稳定性,在曲率半径为30 cm的500次弯 曲/释放循环后,光电流仅下降38.8%;然而传统 的Ag电极器件在相同条件下弯曲一次即会失效。

2020年,长春光机所 Zhou 等利用原子层沉积 生长了非晶 Ga₂O₃薄膜,并制备了 MSM 日盲紫外 探测器^[81]。研究了氧气氛下退火对非晶 Ga₂O₃器 件性能的影响。结果表明,通过 500 ℃下的氧气 氛退火,器件的下降时间可降低到~150 ns,并且 由于对可见光响应的显著抑制,紫外可见抑制比 可以高达 2.74×10⁵。

2021年,中国科学技术大学 Qin 等制备了 32× 32 的非晶 Ga₂O₃紫外探测器阵列^[82]。单个器件在 5 V偏压下对光功率密度为 70 μW/cm²的 254 nm 入射光响应度可以达到 733 A/W,上升/下降时间 为 1/18 ms。通过用磷酸(H₃PO₄)湿法蚀刻非晶 Ga₂O₃层来隔离像素单元制备了图像传感器阵列, 每个像素的尺寸为 400 μm×440 μm,间距为 180 μm。由于单元像素的高灵敏度以及阵列的均匀 性,可获得具有高对比度的目标物体的图像。

4.2 非晶Ga₂O₃基肖特基型器件

基于非晶Ga₂O₃的肖特基型器件研究较少。 2021年,浙江理工大学Wang等在导电柔性衬底 上构建了Ag纳米线(NWs)/非晶Ga₂O₃肖特基结, 应用于自供能可穿戴日盲紫外探测器^[83]。基于 Ag NWs/非晶Ga₂O₃的日盲紫外探测器的性能与 Ag NWs电极的密度有关。在0V偏压下,紫外探 测器的光响应时间为0.24 s,光暗电流比为120, 在254 nm光照下具有良好的可重复性。

2023年,山东大学 Ji等通过磁控溅射制备了 非晶 Ga₂O₃薄膜,并构建了具有不对称电极的非 晶 Ga₂O₃肖特基光电二极管^[84]。器件在相对较低 的偏压下,响应度可达1021.8 A/W、暗电流为 6.6 fA、上升时间和下降时间为144 ms和208 ms。 高响应度归因于非晶 Ga₂O₃层中高浓度的氧空 位,低暗电流可能是由于制备的薄膜具有高均匀 性、原子光滑性和低陷阱密度,这有利于实现高质 量的肖特基接触。此外,他们还制作了一个基于 非晶 Ga₂O₃肖特基光电二极管的 10×10 传感器阵 列,使用掩膜将字母"E"的紫外光投影照射在探 测器阵列上,实现了简单的成像测试。

4.3 非晶Ga2O3基异质结型器件

基于非晶 Ga₂O₃的异质结器件主要围绕 Ga₂O₃/ZnO 异质结、Ga₂O₃/石墨烯异质结开展。 2020年,北京邮电大学 Wang 等制备了基于石墨 烯/非晶 Ga₂O₃范德华异质结的柔性紫外探测 器^[85],在5V偏压下,该器件在254 nm光照下的响 应度为22.75 A/W,光暗电流比可以达到10⁵,这 归因于强内建场使得光生载流子可以有效分离。 器件经过多次弯曲和扭曲测试,其性能退化几乎 可以忽略不计。2021年,该团队在室温下制造了 非晶 Ga₂O₃/ITO 异质结紫外探测器^[86]。该器件在 40 V 反向偏压下,对254 nm 光表现出5.9×10⁴ A/ W 的响应度、1.8×10¹⁴ Jones的探测率。

2021年,东北师范大学 Wang 等通过在 PET 衬底上沉积 c 轴取向的多晶 ZnO 层和非晶 Ga₂O₃ 层,制备了柔性紫外探测器^[87]。通过在柔性探测 器上施加 0.57% 的拉伸应变,器件对 254 nm 光的 响应度可以增加 3.8倍,响应时间减少 43%。器 件性能的改进主要来源于应变诱导的势垒高度调 制以及 Au/非晶 Ga₂O₃界面、非晶 Ga₂O₃/ZnO 界面 处的能带偏移。

5 其他镓基氧化物

除了 Ga_2O_3 之外,研究者们发现许多镓酸盐 氧化物($ZnGa_2O_4$ 、 $MgGa_2O_4$ 等)和含镓的三元合金 氧化物($Sn_xGa_{2-x}O_3$ 、 $Al_xGa_{2-x}O_3$ 等)也具有相当优异 的紫外探测性能,相关研究逐渐成为热点。

5.1 ZnGa₂O₄基器件

2021年,阳明交通大学Sood等提出了一种通 过低温高压氧超临界流体的无损后处理方法来 提高ZnGa₂O₄肖特基型紫外探测器性能^[88]。处理 过的器件在5V偏压下光暗电流比从10²增加到 10⁵,响应度从486 A/W增加到639 A/W。同年,该 课题组又制备了ZnGa₂O₄基 MSM型日盲紫外探 测器,并研究了其长时间工作的稳定性^[89]。结果 表明,长时间工作后,由于表面的水吸附,使得器 件的性能明显退化。当在器件表面加上Al₂O₃作 为保护层之后,器件长时间工作的稳定性有所 提升。

2021年,长春光机所 Han等制备了基于 Zn-Ga₂O₄/Si 异质结的自供电日盲紫外探测器^[90]。器件在+/-5 V偏压下的整流比超过10³,在0 V偏压下,-3 dB的截止波长为255 nm,紫外可见抑制比约为3×10²。当开启或关闭254 nm紫外光时,瞬态尖峰电流可以有效地提高器件响应度和响应速度。ZnGa₂O₄薄膜的界面热电效应是这种瞬态尖峰电流现象的原因,相关示意图见图8。当打开254 nm的紫外光时,光子主要被ZnGa₂O₄层吸收,并且光生载流子在内建电场下分离。由于内建电场的方向从 n-ZnGa₂O₄指向 p-Si,因此电子向 n-



ZnGa₂O₄移动,空穴向 p-Si移动。当同时开启 254 nm的紫外光照射时会引起ZnGa2O4内部的瞬时温 度升高,并且温差可能导致极化热释电电荷并产 生热释电电场。热释电电场的方向与内置电场的 方向相同。因此,光电流表现出快速上升的尖峰 过程,并且峰值电流是光电流和热电流的总和。 随着 254 nm 的紫外光继续照射, ZnGa₂O₄内部的 温度趋于相同,因此热释电电场消失,电流迅速减 小并达到稳定状态。一旦254 nm 紫外光关闭,由 于瞬时温度下降,将形成反向热释电电场,因此可 以观察到相反方向的瞬态尖峰电流。随后,该课 题组又详细研究了SiO2介电层对器件性能的影 响^[91]。随着SiO₂的引入,-1V偏压下,器件的暗电 流从3.8×10-8 A降低到5.7×10-12 A,这归因于SiO2 介电层的插入引起的高势垒。并且由于暗电流的 显著降低,使得器件的光暗电流比和探测率大大 提高。此外,由于SiO2层的插入减少了界面处缺 陷对载流子的捕获,器件的上升和衰减时间从 0.96 s/0.88 s 显著降低到 0.12 s/0.08 s。由于 Si/ SiO₂之间较大的导带偏移可以有效地阻挡Si在可 见光照下产生的电子,从而抑制了可见光响应,提 高了器件的紫外可见抑制比。2023年,该课题组 制备了一种可以在高温下工作的自供能 p-GaN/i-ZnGa₂O₄/n-ITO 紫外探测器^[92]。在 25~300 °C 范围 内,器件表现出优异而稳定的紫外探测性能。温 度为300℃时,器件在0V偏压下具有132 mA/W 的峰值响应度和20 kHz的-3 dB截止频率。这一 优秀性能可能来源于i-ZnGa₂O₄层的优异绝缘性 和高结晶质量,以及 p-GaN 和 n-ITO 良好的电学 性能。

5.2 MgGa₂O₄基器件

2022年,长春光机所 Hou等利用 MOCVD 在 c 面 蓝 宝 石 衬 底 上 外 延 了 带 隙 为 5.18 eV 的 Mg-Ga₂O₄薄膜,并首次制备了 MgGa₂O₄日 盲紫外探测 器^[93]。结果表明,氧气氛退火的 MgGa₂O₄薄膜具 有更高的结晶质量和更低的氧空位浓度,在10 V 偏压下,在氧气氛退火 MgGa₂O₄日 盲紫探测器的 上升/下降时间为 20 ns/400 ns,暗电流为 17 pA,紫 外可见抑制比大于 10⁵。随后,他们在 c 面 蓝 宝 石 上制备了不同 Mg组分的 Mg_xGa₂O₄(x=0.6,0.8,1, 1.1,1.4)外延薄膜及 MSM 结构探测器^[94]。测试 表明,五种 Mg_xGa₂O₄薄膜均具有尖晶石结构,均 具有约 5.15 eV 的光学带隙,并且 x=1 的 Mg_xGa₂O₄ 薄膜具有最高的晶体质量。此外,基于x=1的 Mg_xGa₂O₄薄膜的紫外探测器具有最高的响应度、 最大的紫外可见抑制比和最快的响应速度。随着 Mg组分偏离MgGa₂O₄的化学计量比,Mg_xGa₂O₄薄 膜的结晶质量降低,对应的光电响应特性劣化。

5.3 Sn_xGa_{2-x}O₃基器件

2019年,美国中佛罗里达大学 Mukhopadhyay 等在蓝宝石衬底上通过等离子体辅助分子束外延 生长了锡镓氧化物 Sn_xGa_{2-x}O₃薄膜,并制备了相应 的 MSM 型日盲紫外探测器^[95]。当 Sn 含量达到 10%时,光学带隙变为4.6 eV(270 nm)。随着 Sn 浓度从0%增加到10%,器件的峰值响应度从 0.75 A/W 提升到近 16 A/W,但是响应时间变长。 2020年,该团队又报道了在β-Ga₂O₃衬底上通过 等离子体辅助分子束外延生长的 Sn_xGa_{2-x}O₃肖特 基紫外探测器^[96]。随着 Sn浓度从 x=0.01 升高至 0.18,器件峰值响应度增加,并且峰值波长向长波 方向移动。2022年,该团队在(201)取向的n型β-Ga₂O₃衬底上,通过等离子体辅助分子束外延生长 了外延 Sn_xGa_{2-x}O₃薄膜^[97]。所制备的器件在 250 nm 的光照下,在5V偏压下表现出 3.5×10⁴ A/W 的峰 值响应率,缺陷诱导的中带隙施主/受主能级在捕获 空穴从而提高光电导增益方面起着关键作用。

5.4 Al_xGa_{2-x}O₃基器件

2019年,中山大学 Zhang 等通过 MOCVD 在 GaN 衬底上成功地生长了高质量的 Al_xGa_{2-x}O₃薄 膜,并在此基础上制备了石墨烯/Al_xGa_{2-x}O₃/GaN 日盲紫外探测器^[98]。在0V偏压下,器件的光响应 度为~20 mA/W,下降时间为10 ms。此外,器件在 高温(453 K)下的性能稳定,这可归因于Ga₂O₃与 Al元素的合金化不仅降低了Ga₂O₃/GaN异质结光 敏层中的氧空位缺陷密度,而且提高了异质结的 界面势垒高度。2021年,该课题组Li等采用 MOCVD方法在蓝宝石衬底上依次生长超薄的导 电性 Ga₂O₃: Si 层和三元合金氧化物 Al_{1,36}Ga_{0,64}O₃ 膜^[99]。使用金属 Pt 和 Al_{1 36}Ga_{0 64}O₃构建肖特基接 触,制备了具有自供能特性的真空紫外探测器。 得益于超薄的Ga2O3:Si薄膜,Al136Ga0.64O3光敏层 和蓝宝石衬底之间的晶格失配几乎没有变化,确 保了 Al1.36Ga0.64O3 薄膜的高结晶质量。不施加偏 压时,器件的响应度为8.1 mA/W,光暗电流比 为10³。

表1总结了各类镓基氧化物薄膜日盲紫外探

测器性能,涉及的主要参数包括工作偏压、暗电 等。从表1中可以看出,MSM结构的器件易于制 流、响应度、响应时间(包括上升时间和下降时间) 备低暗电流、高响应度的器件,肖特基型器件和异

Tab. 1 Comparison of performance of various gallium-based oxide thin film solar-blind UV photodetectors							
材料	结构	偏压/V	暗电流/pA	响应度/(A·W ⁻¹)	上升时间/s	下降时间/s	参考文献
β -Ga ₂ O ₃	MSM	15	0.08	1.3	0.313	0.026	[16]
β -Ga ₂ O ₃	MSM	10	37	2 800	0.4	0.24	[17]
$\beta\text{-}Ga_2O_3$	MSM	10	400	1.2	—	—	[24]
β -Ga ₂ O ₃	MSM	5	—	0. 23	4. 8×10 ⁻⁴	3.8×10 ⁻⁴	[28]
β -Ga ₂ O ₃	MSM	10	1.6	74.9	1.63	0.38	[29]
β -Ga ₂ O ₃	肖特基	-1	1ª	0.001	0.2	0.2	[30]
β -Ga ₂ O ₃	肖特基	-40		12 000	_	0.09	[31]
β -Ga ₂ O ₃	肖特基	0		0.0762	1. 2×10 ⁻⁵	2. 12×10 ⁻⁴	[32]
β -Ga ₂ O ₃	异质结	-3	2 400	0.088 5	2.1	6.1	[55]
β -Ga ₂ O ₃	异质结	-15	~1	12	0.56	0.095	[64]
β -Ga ₂ O ₃	异质结	-10	560	0.085	0.11	0.45	[65]
β -Ga ₂ O ₃	异质结	-7	_	0.415	_	—	[66]
α -Ga ₂ O ₃	MSM	10	163	1.2	<10	<10	[67]
α -Ga ₂ O ₃	肖特基	0	_	1.1×10 ⁻⁴	0.84	0.08	[68]
α -Ga ₂ O ₃	异质结	0	_	8. 2×10 ⁻³	3. 6×10 ⁻⁵	1.76×10 ⁻⁴	[69]
ε-Ga ₂ O ₃	MSM	6	23.5	230	_	0.024	[70]
ε-Ga ₂ O ₃	MSM	5	98.5	0.0772	~9	~6	[71]
ε-Ga ₂ O ₃	肖特基	0		0.015 5	0.043	0.145	[72]
ε-Ga ₂ O ₃	异质结	20	0.12	0.38	0.323	0.171	[73]
ε-Ga ₂ O ₃	MSM	20	1	1 388	_	0.123	[74]
ε-Ga ₂ O ₃	MSM	15	_	0.38	0.55	~1	[75]
к-Ga ₂ O ₃	MSM	10	6.9	0.37	_	1.37×10 ⁻⁵	[76]
非晶Ga ₂ O ₃	MSM	15	170	8.9	1.5×10 ⁻⁵	~8×10 ⁻⁴	[79]
非晶Ga,O,	MSM	2	11 000	43.99	6.14	2.32	[80]
非晶Ga ₂ O ₃	MSM	10	9.43	1.34	1×10^{-8}	1.5×10 ⁻⁷	[81]
		10	43.6	28	1×10^{-8}	2. 2×10 ⁻⁷	
非晶Ga,O,	MSM	5	0.3	733	< 0.001	0.018	[82]
非晶Ga,O,	肖特基	0	_	2. 3×10 ⁻⁷	0.24	_	[83]
非晶 Ga,O,	异质结	5	6	22.75	_	_	[85]
非晶 Ga, O,	异质结	-40	1 000 ^b	59 000	_	_	[86]
非晶 Ga, O,	异质结	20	460	2.49	0.147	0.343	[87]
ZnGa ₂ O ₄	肖特基	5	916	639	2.4	0.4	[88]
ZnGa ₂ O ₄	异质结	0	_	7.5×10 ⁻³	0.04	0.04	[90]
ZnGa ₂ O ₄	异质结	-1	5.7	0.095	0.12	0.08	[91]
MgGa ₂ O ₄	MSM	10	17	0. 23	2×10^{-8}	4×10 ⁻⁷	[93]
		10	106	1.84	8×10 ⁻⁸	3×10 ⁻⁵	
MgGa ₂ O	MSM	10	0.96	0. 89		0.08	[94]
Sn Ga, O,	MSM	100	~100	16	>4.1	>16.34	[95]
x = 2-x = 3 Sn_Ga ₂ O ₂	肖特基	-5	764	194	>2.69	>0.26	[96]
Al _x Ga _{2-x} O ₃	肖特基	0	_	0.02	~2×10 ⁻⁶	0.01	[98]

"该暗电流值是偏压为-3 V时测得的数据;^b该暗电流值是偏压为-10 V时测得的数据。

质结型器件可以在0V偏压下工作。此外,较难 得到同时具有高响应度和快响应时间的器件。

6 结论与展望

本文介绍了基于镓基氧化物半导体薄膜的紫 外探测器,光敏材料包括多种晶相的Ga2O3、非晶 Ga₂O₃、ZnGa₂O₄、MgGa₂O₄、Al_xGa_{2-x}O₃和 Sn_xGa_{2-x}O₃ 等。综述了材料的制备和修饰、不同结构器件的 制备以及相应领域的进展。高性能的镓基氧化物 紫外探测器的相关报道层出不穷,可以预见,由于 其本征日盲、稳定性高、易于制备等特点,将会在 诸多领域发挥重要的作用。尽管目前基于镓基氧 化物半导体的紫外探测器已取得了许多进展,但 距离真正的实用化和产业化依然还有很长的路要 走,其面临的主要挑战和未来的研究重点如下: (1)高质量材料是高性能器件的基础,目前的 Ga₂O₃、ZnGa₂O₄等镓基氧化物半导体薄膜的结晶 质量还有很大的提升空间,提升同质单晶衬底的 质量并降低其成本是获得高质量同质外延薄膜的 理想选择。此外,开发异质外延过程中降低晶格 失配和热失配技术也是当前阶段提升薄膜结晶质

量需要攻克的关键难题。在此基础上,实现镓基 氧化物半导体薄膜的电学调控,特别是高效p型 掺杂应作为领域的核心科学和技术问题给予高度 重视。(2)当前的镓基氧化物半导体薄膜紫外探 测器的响应度和响应时间还存在矛盾,具有高增 益的器件常常表现出较慢的响应速度,这与材料 的质量、器件的结构及其工作机制相关,这也是未 来器件研究中必须要解决的关键问题之一。(3) 相比于 AlGaN 和 ZnMgO, 镓基氧化物半导体薄膜 的带隙和电学调控能力还存在一定差距,因此通 过构建异质结来实现探测波段可调、探测性能优 异、可无偏压工作的紫外探测器是未来发展的重 要方向之一。(4)日盲紫外探测器的应用常常要 面对高温、强辐射等极端环境,因此耐高温器件的 研制是未来发展的一大趋势。此外,基于镓基氧 化物半导体的大面阵成像器件、柔性可穿戴器件、 多功能智能器件等也应引起高度重视。

本文专家审稿意见及作者回复内容的下载地址: http://cjl. lightpublishing. cn/thesisDetails#10.37188/ CJL. 20230146.

参考文献:

- [1] CHEN X H, REN F F, GU S L, et al. Review of gallium-oxide-based solar-blind ultraviolet photodetectors [J]. Photonics Res., 2019, 7(4): 381-415.
- [2] XUJJ, ZHENGW, HUANGF. Gallium oxide solar-blind ultraviolet photodetectors: a review [J]. J. Mater. Chem. C, 2019, 7(29): 8753-8770.
- [3] VARSHNEY U, AGGARWAL N, GUPTA G. Current advances in solar-blind photodetection technology: using Ga₂O₃ and AlGaN [J]. J. Mater. Chem. C, 2022, 10(5): 1573-1593.
- [4] 郭道友,李培刚,陈政委,等.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[J].物理学报,2019,68(7):078501-1-36.
 GUO D Y, LI P G, CHEN Z W, et al. Ultra-wide bandgap semiconductor of β-Ga₂O₃ and its research progress of deep ul
 - traviolet transparent electrode and solar-blind photodetector [J]. Acta Phys. Sinica, 2019, 68(7): 078501-1-36. (in Chinese)
- [5] 王江, 罗林保. 基于氧化镓日盲紫外光电探测器的研究进展 [J]. 中国激光, 2021, 48(11): 1100001-1-31.
 WANG J, LUO L B. Advances in Ga₂O₃-based solar-blind ultraviolet photodetectors [J]. Chin. J. Lasers, 2021, 48 (11): 1100001-1-31. (in Chinese)
- [6] LI M Q, YANG N, WANG G G, et al. Highly preferred orientation of Ga₂O₃ films sputtered on SiC substrates for deep UV photodetector application [J]. Appl. Surf. Sci., 2019, 471: 694-702.
- [7] VURA S, MUAZZAM UUL, KUMAR V, et al. Monolithic epitaxial integration of β-Ga₂O₃ with 100 Si for deep ultraviolet photodetectors [J]. ACS Appl. Electron. Mater., 2022, 4(4): 1619-1625.
- [8] MA Y J, FENG B Y, ZHANG X D, *et al.* High-performance β-Ga₂O₃ solar-blind ultraviolet photodetectors epitaxially grown on (110) TiO₂ substrates by metalorganic chemical vapor deposition [J]. *Vacuum*, 2021, 191: 110402.
- [9] CHEN X R, MI W, WU J W, et al. A solar-blind photodetector based on β-Ga₂O₃ film deposited on MgO (100)

substrates by RF magnetron sputtering [J]. Vacuum, 2020, 180: 109632-1-5.

- [10] WANG J, YE L J, WANG X, et al. High transmittance β-Ga₂O₃ thin films deposited by magnetron sputtering and postannealing for solar-blind ultraviolet photodetector [J]. J. Alloys Compd., 2019, 803: 9-15.
- [11] SHEN H, BASKARAN K, YIN Y N, et al. Effect of thickness on the performance of solar blind photodetectors fabricated using PLD grown β-Ga₂O₃ thin films [J]. J. Alloys Compd., 2020, 822: 153419-1-7.
- [12] REN Q H, XU W H, SHEN Z H, et al. Solar-blind photodetector based on single crystal Ga₂O₃ film prepared by a unique ion-cutting process [J]. ACS Appl. Electron. Mater., 2021, 3(1): 451-460.
- [13] LI Y N, LI Y Q, JI Y, et al. Sol-gel preparation of Sn doped gallium oxide films for application in solar-blind ultraviolet photodetectors [J]. J. Mater. Sci., 2022, 57(2): 1186-1197.
- [14] JANG H E, CHO H H, YU H K, et al. Synthesis of polycrystalline gallium oxide solar-blind ultraviolet photodetector by aerosol deposition [J]. J. Eur. Ceram. Soc., 2023, 43(6): 2534-2540.
- [15] XU Y, CHENG Y L, LI Z, et al. Ultrahigh-performance solar-blind photodetectors based on high quality heteroepitaxial single crystalline β-Ga₂O₃ film grown by vacuumfree, low-cost mist chemical vapor deposition [J]. Adv. Mater. Technol., 2021, 6(6): 2001296-1-11.
- [16] DING M F, LIANG K, YU S J, et al. Aqueous-printed Ga₂O₃ films for high-performance flexible and heat-resistant deep ultraviolet photodetector and array [J]. Adv. Opt. Mater., 2022, 10(16): 2200512-1-9.
- [17] SUN X, LIU K W, CHEN X, et al. Structural and optoelectronic characteristics of β-Ga₂O₃ epitaxial films with Zn alloying and subsequent oxygen annealing [J]. J. Mater. Chem. C, 2023, 11(9): 3227-3234.
- [18] MA M H, ZHANG D, LI Y Q, et al. High-performance solar blind ultraviolet photodetector based on single crystal orientation Mg-alloyed Ga₂O₃ film grown by a nonequilibrium MOCVD scheme [J]. ACS Appl. Electron. Mater., 2019, 1(8): 1653-1659.
- [19] ZHANG H, DENG J X, ZHANG Q, et al. Trace amount of niobium doped β-Ga₂O₃ deep ultraviolet photodetector with enhanced photo-response [J]. Optik, 2021, 243: 167353.
- [20] JEONG S H, VU T K O, KIM E K. Post-annealing effects on Si-doped Ga₂O₃ photodetectors grown by pulsed laser deposition [J]. J. Alloys Compd., 2021, 877: 160291-1-6.
- [21] FAN M M, LU Y J, XU K L, et al. Growth and characterization of Sn-doped β-Ga₂O₃ thin films by chemical vapor deposition using solid powder precursors toward solar-blind ultraviolet photodetection [J]. Appl. Surf. Sci., 2020, 509: 144867-1-8.
- [22] CHEN R R, WANG D, LIU J, et al. Ta-doped Ga₂O₃ epitaxial films on porous p-GaN substrates: structure and self-powered solar-blind photodetectors [J]. Cryst. Growth Des., 2022, 22(9): 5285-5292.
- [23] LIU W M, ZHU X D, HE J B, et al. Atomic-layer-Ti-doped Ga₂O₃ thin films with tunable optical properties and wide ultraviolet optoelectronic responses [J]. Phys. Status Solidi Rapid Res. Lett., 2021, 15(11): 2100411.
- [24] CHEN Y C, LU Y J, LIU Q, et al. Ga₂O₃ photodetector arrays for solar-blind imaging [J]. J. Mater. Chem. C, 2019, 7 (9): 2557-2562.
- [25] PRATIYUSH A S, UL MUAZZAM U, KUMAR S, et al. Optical float-zone grown bulk β-Ga₂O₃-based linear MSM array of UV-C photodetectors [J]. IEEE Photonics Technol. Lett., 2019, 31(12): 923-926.
- [26] XIE C, LU X T, LIANG Y, et al. Patterned growth of β-Ga₂O₃ thin films for solar-blind deep-ultraviolet photodetectors array and optical imaging application [J]. J. Mater. Sci. Technol., 2021, 72: 189-196.
- [27] ZHI Y S, LIU Z, ZHANG S H, et al. 16×4 Linear solar-blind UV photoconductive detector array based on β-Ga₂O₃ film
 [J]. IEEE Trans. Electron Devices, 2021, 68(7): 3435-3438.
- [28] CHEN X H, MU W X, XU Y, et al. Highly narrow-band polarization-sensitive solar-blind photodetectors based on β-Ga₂O₃ single crystals [J]. ACS Appl. Mater. Interfaces, 2019, 11(7): 7131-7137.
- [29] ZHANG C, LIU K W, AI Q, et al. High-performance fully transparent Ga₂O₃ solar-blind UV photodetector with the embedded indium-tin-oxide electrodes [J]. Mater. Today Phys., 2023, 33: 101034.
- [30] HOU C X, GAZONI R M, REEVES R J, et al. High-temperature β-Ga₂O₃ schottky diodes and UVC photodetectors using RuO_x contacts [J]. *IEEE Electron Device Lett.*, 2019, 40(10): 1587-1590.

- [31] LI Z, CHENG Y N, XU Y, *et al.* High-performance β-Ga₂O₃ solar-blind schottky barrier photodiode with record detectivity and ultrahigh gain *via* carrier multiplication process [J]. *IEEE Electron Device Lett.*, 2020, 41(12): 1794-1797.
- [32] WU D, ZHAO Z H, LU W, *et al.* Highly sensitive solar-blind deep ultraviolet photodetector based on graphene/PtSe₂/ β-Ga₂O₃ 2D/3D Schottky junction with ultrafast speed [J]. *Nano Res.*, 2021, 14(6): 1973-1979.
- [33] PARK T, PARK S, PARK J H, et al. Temperature-dependent self-powered solar-blind photodetector based on Ag₂O/ β-Ga₂O₃ heterojunction [J]. Nanomaterials, 2022, 12(17): 2983-1-16.
- [34] ZHAO B W, LI K K, LIU Q, et al. Ultrasensitive self-powered deep-ultraviolet photodetector based on in situ epitaxial Ga₂O₃/Bi₂Se₃ heterojunction [J]. IEEE Trans. Electron Devices, 2022, 69(4): 1894-1899.
- [35] YANG L L, PENG Y S, LIU Z, et al. A self-powered ultraviolet photodetector based on a Ga₂O₃/Bi₂WO₆ heterojunction with low noise and stable photoresponse [J]. Chin. Phys. B, 2023, 32(4): 047301-1-8.
- [36] QI X H, JI X Q, YUE J Y, *et al.* A deep-ultraviolet photodetector of a hybrid organic-inorganic p-CoPc/n-Ga₂O₃ heterostructure highlighting ultra-sensitive [J]. *Crystals*, 2022, 12(9): 1284-1-11.
- [37] SHI J J, LIANG H W, XIA X C, et al. Band alignment analysis of CuGaO₂/β-Ga₂O₃ heterojunction and application to deep-UV photodetector [J]. Appl. Surf. Sci., 2021, 569: 151010-1-6.
- [38] LIU Y Z, SHEN L Y, PAN X H, et al. Self-powered solar-blind deep-UV photodetector based on CuI/Ga₂O₃ heterojunction with high sensitivity [J]. Sens. Actuators A Phys., 2023, 349: 114068.
- [39] WU C, QIU L L, LI S, et al. High sensitive and stable self-powered solar-blind photodetector based on solution-processed all inorganic CuMO₂/Ga₂O₃ pn heterojunction [J]. Mater. Today Phys., 2021, 17: 100335.
- [40] PARK S, YOON Y, KIM H, et al. A self-powered high-responsivity, fast-response-speed solar-blind ultraviolet photodetector based on CuO/β-Ga₂O₃ heterojunction with built-in potential control [J]. Nanomaterials, 2023, 13(5): 954-1-19.
- [41] ZHAO T L, HE H L, WU C, et al. Nanoscale-thick CuPc/β-Ga₂O₃ p-n junctions for harsh-environment-resistant selfpowered deep-UV photodetectors [J]. ACS Appl. Nano Mater., 2023, 6(5): 3856-3862.
- [42] LV Z X, YAN S Q, MU W X, et al. A high responsivity and photosensitivity self-powered UV photodetector constructed by the CuZnS/Ga₂O₃ heterojunction [J]. Adv. Mater. Interfaces, 2023, 10(5): 2202130-1-9.
- [43] HAN Y R, WANG Y F, XIA D Y, et al. Rapid response solar blind deep UV photodetector with high detectivity based on graphene: N/βGa₂O₃: N/GaN p-i-n heterojunction fabricated by a reversed substitution growth method [J]. Small Methods, 2023, 7(7): 2300041.
- [44] CHEN W C, XU X Y, LI M H, et al. A fast self-powered solar-blind ultraviolet photodetector realized by Ga₂O₃/GaN PIN heterojunction with a fully depleted active region [J]. Adv. Opt. Mater., 2023, 11(8): 2202847.
- [45] WANG Y H, TANG Y Q, LI H R, et al. p-GaSe/n-Ga₂O₃ van der Waals heterostructure photodetector at solar-blind wavelengths with ultrahigh responsivity and detectivity [J]. ACS Photonics, 2021, 8(8): 2256-2264.
- [46] YAN Z Y, LI S, LIU Z, *et al.* High sensitivity and fast response self-powered solar-blind ultraviolet photodetector with a β-Ga₂O₃/spiro-MeOTAD p-n heterojunction [J]. *J. Mater. Chem.* C, 2020, 8(13): 4502-4509.
- [47] CUI Y H, ZHANG S H, SHI Q S, et al. Preparation of all-oxide β-Ga₂O₃/α-MoO₃ heterojunction towards self-driven deep ultraviolet photosensor [J]. Phys. Scr., 2021, 96(12): 125844.
- [48] SHARMA M, SINGH A, KAPOOR A, et al. Ultraflexible and transparent MoS₂/β-Ga₂O₃ heterojunction-based photodiode with enhanced photoresponse by piezo-phototronic effect [J]. ACS Appl. Electron. Mater., 2023, 5(4): 2296-2308.
- [49] ZENG G, ZHANG M R, CHEN Y C, et al. A solar-blind photodetector with ultrahigh rectification ratio and photoresponsivity based on the MoTe₂/Ta:β-Ga₂O₃ pn junction [J]. Mater. Today Phys., 2023, 33: 101042-1-27.
- [50] YU J G, YU M, WANG Z, et al. Improved photoresponse performance of self-powered β-Ga₂O₃/NiO heterojunction UV photodetector by surface plasmonic effect of Pt nanoparticles [J]. IEEE Trans. Electron Devices, 2020, 67(8): 3199-3204.
- [51] DING M F, HAO W B, YU S J, et al. Self-powered p-NiO/n-Ga₂O₃ heterojunction solar-blind photodetector with record detectivity and open circuit voltage [J]. IEEE Electron Device Lett., 2023, 44(2): 277-280.
- [52] JIA M H, WANG F, TANG L B, et al. High-performance deep ultraviolet photodetector based on NiO/β-Ga₂O₃ heterojunction [J]. Nanoscale Res. Lett., 2020, 15(1): 47-1-6.

- [53] VASQUEZ J M T, ASHAI A, LU Y, *et al.* A self-powered and broadband UV PIN photodiode employing a NiO_x layer and a β -Ga₂O₃ heterojunction [J]. J. Phys. D Appl. Phys., 2023, 56(6): 065104-1-18.
- [54] TANG X, LU Y, LIN R Y, et al. Flexible self-powered DUV photodetectors with high responsivity utilizing Ga₂O₃/NiO heterostructure on buffered Hastelloy substrates [J]. Appl. Phys. Lett., 2023, 122(12): 121101-1-5.
- [55] HE T, LI C, ZHANG X D, et al. Metalorganic chemical vapor deposition heteroepitaxial β-Ga₂O₃ and black phosphorus Pn heterojunction for solar-blind ultraviolet and infrared dual-band photodetector [J]. Phys. Status Solidi A Appl. Mater. Sci., 2020, 217(2): 1900861-1-6.
- [56] LI S, YAN Z Y, LIU Z, et al. A self-powered solar-blind photodetector with large V_{oc} enhancing performance based on the PEDOT: PSS/Ga₂O₃ organic-inorganic hybrid heterojunction [J]. J. Mater. Chem. C, 2020, 8(4): 1292-1300.
- [57] NAKAGOMI S, SAKAI T, KIKUCHI K, et al. β-Ga₂O₃/p-type 4H-SiC heterojunction diodes and applications to deep-UV photodiodes [J]. Phys. Status Solidi A Appl. Mater. Sci., 2019, 216(5): 1700796-1-8.
- [58] QI X H, LIU Z, JI X Q, et al. Enhanced ultraviolet detection by constructing Ga₂O₃/TiO₂ heterojunction photodiode featuring weak light signal sensing [J]. IEEE Sensors J., 2023, 23(3): 2055-2062.
- [59] LI S, YAN Z Y, TANG J C, et al. Ga₂O₃/V₂O₅ oxide heterojunction photovoltaic photodetector with superhigh solar-blind spectral discriminability [J]. *IEEE Trans. Electron Devices*, 2022, 69(5): 2443-2448.
- [60] LI S, YUE J Y, WU C, et al. Self-powered ultraviolet photodetector based on β-Ga₂O₃/WO₃ NPs heterojunction with low noise and high visible rejection [J]. *IEEE Sensors J.*, 2021, 21(23): 26724-26730.
- [61] MA J L, XIA X C, YAN S, et al. Stable and self-powered solar-blind ultraviolet photodetectors based on a Cs₃Cu₂I₅/ β-Ga₂O₃ heterojunction prepared by dual-source vapor codeposition [J]. ACS Appl. Mater. Interfaces, 2021, 13(13): 15409-15419.
- [62] WANG G B, PANG T Q, SUN K, et al. High-performance layer-structured Si/Ga₂O₃/CH₃NH₃PbI₃ heterojunction photodetector based on a Ga₂O₃ buffer interlayer [J]. Appl. Opt., 2023, 62(6): A76-A82.
- [63] ZHANG Z Y L, BA Y S, CHEN D Z, et al. Enhancing the UV response of all-inorganic perovskite photodetectors by introducing the mist-CVD-grown gallium oxide layer [J]. Appl. Sci., 2023, 13(2): 1112-1-10.
- [64] KIM H, TARELKIN S, POLYAKOV A, et al. Ultrawide-bandgap p-n heterojunction of diamond/β-Ga₂O₃ for a solarblind photodiode [J]. ECS J. Solid State Sci. Technol., 2020, 9(4): 045004-1-19.
- [65] DONG L P, PANG T Q, YU J G, et al. Performance-enhanced solar-blind photodetector based on a CH₃NH₃PbI₃/ β-Ga₂O₃ hybrid structure [J]. J. Mater. Chem. C, 2019, 7(45): 14205-14211.
- [66] LI K H, ALFARAJ N, KANG C H, et al. Deep-ultraviolet photodetection using single-crystalline β-Ga₂O₃/NiO heterojunctions [J]. ACS Appl. Mater. Interfaces, 2019, 11(38): 35095-35104.
- [67] MOLONEY J, TESH O, SINGH M, et al. Atomic layer deposited α-Ga₂O₃ solar-blind photodetectors [J]. J. Phys. D Appl. Phys., 2019, 52(47): 475101-1-7.
- [68] BAE J, PARK J H, JEON D W, et al. Self-powered solar-blind α-Ga₂O₃ thin-film UV-C photodiode grown by halide vapor-phase epitaxy [J]. APL Mater., 2021, 9(10): 101108.
- [69] SUN X Y, CHEN X H, HAO J G, et al. A self-powered solar-blind photodetector based on polyaniline/α-Ga₂O₃ p-n heterojunction [J]. Appl. Phys. Lett., 2021, 119(14): 141601-1-7.
- [70] QIN Y, LI L H, ZHAO X L, *et al.* Metal-semiconductor-metal ε-Ga₂O₃ solar-blind photodetectors with a record-high responsivity rejection ratio and their gain mechanism [J]. *ACS Photonics*, 2020, 7(3): 812-820.
- [71] LIU Z, HUANG Y Q, LI H R, et al. Fabrication and characterization of Mg-doped ε-Ga₂O₃ solar-blind photodetector [J]. Vacuum, 2020, 177: 109425-1-5.
- [72] YAN Z Y, LI S, LIU Z, et al. Ti₃C₂/∈-Ga₂O₃ schottky self-powered solar-blind photodetector with robust responsivity
 [J]. IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron., 2022, 28(2): 3803208-1-8.
- [73] WANG W, YUAN Q L, HAN D Y, et al. High-temperature deep ultraviolet photodetector based on a crystalline Ga₂O₃diamond heterostructure [J]. IEEE Electron Device Lett., 2022, 43(12): 2121-2124.
- [74] ZHANG W R, WANG W, ZHANG J F, et al. Directional carrier transport in micrometer-thick gallium oxide films for high-performance deep-ultraviolet photodetection [J]. ACS Appl. Mater. Interfaces, 2023, 15(8): 10868-10876.

- [75] FEI Z Y, CHEN Z M, CHEN W Q, et al. ε-Ga₂O₃ thin films grown by metal-organic chemical vapor deposition and its application as solar-blind photodetectors [J]. J. Alloys Compd., 2022, 925: 166632-1-7.
- [76] CUI M, XU Y, SUN X Y, et al. Photoconductive and photovoltaic metal-semiconductor-metal κ-Ga₂O₃ solar-blind detectors with high rejection ratios [J]. J. Phys. D Appl. Phys., 2022, 55(39): 394003.
- [77] BORELLI C, BOSIO A, PARISINI A, et al. Electronic properties and photo-gain of UV-C photodetectors based on highresistivity orthorhombic κ-Ga₂O₃ epilayers [J]. Mater. Sci. Eng. B, 2022, 286: 116056-1-9.
- [78] LIM N, MIN J, MIN J H, et al. Ultrasensitive UV-C detection based on MOCVD-grown highly crystalline ultrawide bandgap orthorhombic κ-Ga₂O₃ [J]. Appl. Surf. Sci. , 2023, 609: 155350-1-19.
- [79] CHEN Y C, LU Y J, LIAO M Y, et al. 3D solar-blind Ga₂O₃ photodetector array realized via origami method [J]. Adv. Funct. Mater., 2019, 29(50): 1906040-1-8.
- [80] KUMAR N, ARORA K, KUMAR M. High performance, flexible and room temperature grown amorphous Ga₂O₃ solarblind photodetector with amorphous indium-zinc-oxide transparent conducting electrodes [J]. J. Phys. D Appl. Phys., 2019, 52(33): 335103-1-9.
- [81] ZHOU C Q, LIU K W, CHEN X, et al. Performance improvement of amorphous Ga₂O₃ ultraviolet photodetector by annealing under oxygen atmosphere [J]. J. Alloys Compd., 2020, 840: 155585.
- [82] QIN Y, LI L H, YU Z A, et al. Ultra-high performance amorphous Ga₂O₃ photodetector arrays for solar-blind imaging
 [J]. Adv. Sci., 2021, 8(20): 2101106.
- [83] WANG S L, WU C, WU F M, et al. Flexible, transparent and self-powered deep ultraviolet photodetector based on Ag NWs/amorphous gallium oxide Schottky junction for wearable devices [J]. Sens. Actuators A Phys., 2021, 330: 112870-1-7.
- [84] JI X Q, YIN X M, YUAN Y Z, et al. Amorphous Ga₂O₃ Schottky photodiodes with high-responsivity and photo-to-dark current ratio [J]. J. Alloys Compd., 2023, 933: 167735-1-7.
- [85] WANG Y H, YANG Z B, LI H R, et al. Ultrasensitive flexible solar-blind photodetectors based on graphene/amorphous Ga₂O₃ van der Waals heterojunctions [J]. ACS Appl. Mater. Interfaces, 2020, 12(42): 47714-47720.
- [86] WANG Y H, LI H R, CAO J, et al. Ultrahigh gain solar blind avalanche photodetector using an amorphous Ga₂O₃-based heterojunction [J]. ACS Nano, 2021, 15(10): 16654-16663.
- [87] WANG H, MA J, CONG L, et al. Piezoelectric effect enhanced flexible UV photodetector based on Ga₂O₃/ZnO heterojunction [J]. Mater. Today Phys., 2021, 20: 100464.
- [88] SOOD A, TARNTAIR F G, WANG Y X, et al. Performance enhancement of ZnGa₂O₄ Schottky type deep-ultraviolet photodetectors by oxygen supercritical fluid treatment [J]. Results Phys., 2021, 29: 104764.
- [89] HORNG R H, HUANG P H, LI Y S, et al. Reliability study on deep-ultraviolet photodetectors based on ZnGa₂O₄ epilayers grown by MOCVD [J]. Appl. Surf. Sci., 2021, 555: 149657-1-5.
- [90] HAN D Y, LIU K W, CHEN X, et al. Performance enhancement of a self-powered solar-blind UV photodetector based on ZnGa₂O₄/Si heterojunction via interface pyroelectric effect [J]. Appl. Phys. Lett., 2021, 118(25): 251101-1-8.
- [91] HAN D Y, LIU K W, YANG J L, et al. Performance enhancement of a p-Si/n-ZnGa₂O₄ heterojunction solar-blind UV photodetector through interface engineering [J]. J. Mater. Chem. C, 2021, 9(31): 10013-10019.
- [92] ZHU Y X, LIU K W, HUANG X Q, et al. Self-powered p-GaN/i-ZnGa₂O₄/n-ITO heterojunction broadband ultraviolet photodetector with high working temperature [J]. IEEE Electron Device Lett., 2023, 44(5): 737-740.
- [93] HOU Q C, LIU K W, HAN D Y, et al. MOCVD growth of MgGa₂O₄ thin films for high-performance solar-blind UV photodetectors [J]. Appl. Phys. Lett., 2022, 120(1): 011101-1-6.
- [94] HOU Q C, LIU K W, CHEN X, et al. Effects of Mg component ratio on photodetection performance of MgGa₂O₄ solarblind ultraviolet photodetectors [J]. Phys. Status Solidi Rapid Res. Lett., 2022, 16(8): 2200137-1-6.
- [95] MUKHOPADHYAY P, SCHOENFELD W V. Tin gallium oxide solar-blind photodetectors on sapphire grown by molecular beam epitaxy [J]. *Appl. Opt.*, 2019, 58(13): D22-D27.
- [96] MUKHOPADHYAY P, SCHOENFELD W V. High responsivity tin gallium oxide Schottky ultraviolet photodetectors [J]. J. Vac. Sci. Technol. A, 2020, 38(1): 013403-1-5.

- [97] MUKHOPADHYAY P, HATIPOGLU I, FRODASON Y K, et al. Role of defects in ultra-high gain in fast planar tin gallium oxide UV-C photodetector by MBE [J]. Appl. Phys. Lett., 2022, 121(11): 111105-1-8.
- [98] ZHANG D, LIN W M, LIU S X, et al. Ultra-robust deep-UV photovoltaic detector based on graphene/(AlGa)₂O₃/GaN with high-performance in temperature fluctuations [J]. ACS Appl. Mater. Interfaces, 2019, 11(51): 48071-48078.
- [99] LI Y Q, ZHANG D, JIA L M, et al. Ultrawide-bandgap(6.14 eV) (AlGa)₂O₃/Ga₂O₃ heterostructure designed by lattice matching strategy for highly sensitive vacuum ultraviolet photodetection [J]. Sci. China Mater., 2021, 64(12): 3027-3036.



陈星(1984-),男,湖北荆门人,博士, 研究员,博士生导师,2012年于中国 科学院大连化学物理研究所获得博士 学位,主要从事宽禁带半导体光电材 料与器件方面的研究。

E-mail: chenxing@ciomp.ac.cn



刘可为(1981-),男,辽宁铁岭人,博 士,研究员,博士生导师,2008年于中 国科学院长春光学精密机械与物理研 究所获得博士学位,主要从事宽禁带 半导体光电材料与器件方面的研究。 E-mail: liukw@ciomp.ac.cn



申德振(1959-),男,辽宁铁岭人,博 士,研究员,1993年于中国科学院长 春物理研究所获得博士学位,主要从 事宽禁带Ⅱ-Ⅵ族半导体光电子材料、 器件及物理方面的研究。

E-mail: shendz@ciomp.ac.cn