

文章编号: 1000-7032(2021)11-1653-08

单根磷掺杂 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 微米线日盲紫外探测器性能

冯秋菊^{1*}, 解金珠¹, 董增杰¹, 高冲¹, 梁硕¹, 刘玮¹, 梁红伟²

(1. 辽宁师范大学 物理与电子技术学院, 辽宁 大连 116029; 2. 大连理工大学 微电子学院, 辽宁 大连 116024)

摘要: $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 是一种新兴的超宽带隙半导体材料, 由于具有 4.9 eV 的带隙、较高的击穿电场 (8 MV/cm) 及较高的热稳定性和化学稳定性等优良特性, 使其成为一种很有前途的半导体材料, 在高功率电子器件、气体探测器和日盲紫外 (UV) 光电探测器等领域有着较为广阔的应用前景。本文采用化学气相沉积法 (CVD) 生长出大尺寸的厘米级磷掺杂 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 微米线, 并对微米线的表面形貌、晶体结构和成分进行了研究, 发现微米线的长度可达 0.6 ~ 1 cm, 直径约为 40 μm 。基于生长出的磷掺杂 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 微米线制作了单根磷掺杂微米线的日盲紫外探测器, 研究表明未掺杂和磷掺杂 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 微米线对 254 nm 紫外光都具有良好的响应, 其中磷含量为 2.3% 微米线制作的器件, 其光电探测性能最好。该磷含量微米线器件在光功率 550 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ 时, 其光电流为 3.1 μA , 暗电流为 1.56 nA, 光暗电流比约为 2×10^3 , 上升和下降时间分别为 47 ms 和 31 ms。当光功率为 100 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ 时, 器件的光响应度和外量子效率最大, 分别为 6.57 A/W 和 3213%。此外, 还对器件的紫外探测机理进行了研究。

关键词: 化学气相沉积; 磷掺杂; $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 微米线; 紫外探测器

中图分类号: O472+.2

文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20210291

Performance of A Single Phosphorus-doped $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ Microwire Solar-blind Ultraviolet Photodetector

FENG Qiu-ju^{1*}, XIE Jin-zhu¹, DONG Zeng-jie¹, GAO Chong¹, LIANG Shuo¹, LIU Wei¹, LIANG Hong-wei²

(1. School of Physics and Electronic Technology, Liaoning Normal University, Dalian 116029, China;

2. School of Microelectronics, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

* Corresponding Author, E-mail: qjfeng@dlut.edu.cn

Abstract: Recently, ultraviolet (UV) photodetectors have aroused the widespread concern of researchers around the world for their wide applications in UV radiation detection, missile warning, flame detection, ozone monitoring, and environmental monitoring. Most of the solar-blind photodetectors have been realized based on the wide bandgap semiconductor materials, such as ZnMgO, Al-GaN, diamond and $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$. Compared with these semiconductor materials, $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ is an emerging wide bandgap semiconductor that has attracted a large amount of interest due to its ultra-large bandgap of 4.9 eV in the solar-blind range, a high breakdown field of 8 MV/cm, and high thermal stability and chemical stability. In addition, the study shows that the impurity doping can significantly improve the electrical properties of $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ materials. In this paper, large-scale centimeter-level phosphorus-doped $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ microwires were grown by chemical vapor deposition method without any catalyst. The high purity Ga_2O_3 , P_2O_5 , graphite powders and O_2 were used as the source materials and reactant gas for the microwires growth. The surface morphology, crystal structure and

收稿日期: 2021-09-01; 修订日期: 2021-09-14

基金项目: 国家自然科学基金 (12075045); 辽宁省自然科学基金 (2020-MS-243); 教育部产学研合作协同育人项目 (202101075011) 资助
Supported by National Natural Science Foundation of China (12075045); Liaoning Provincial Natural Science Foundation (2020-MS-243); The Industry-education Cooperation and Education Project of the Ministry of Education (202101075011)

composition of the microwires were studied. It was found that the length of the microwire about was 0.6 – 1 cm and the diameter was about 40 μm . In order to study the UV sensing characteristics of photodetector, we fabricated a metal-semiconductor-metal (MSM) structure solar-blind ultraviolet detector based on a single phosphorus doped $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ microwires. The results show that both the undoped $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ microwires and phosphorus doped $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ microwires have good responses to 254 nm UV light, and the photocurrent value of the device made of the microwire with phosphorus content of 2.3% is the highest. Further photoelectric test of the phosphorus doped device shows that when the optical power is 550 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$, the photocurrent is 3.1 μA , the dark current is 1.56 nA, the photo-to-dark current ratio is about 2×10^3 , the rise and fall time are 47 ms and 31 ms, respectively, and the responsivity reaches 2.8 A/W. When the optical power is 100 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$, the optical responsivity and external quantum efficiency of the device are the largest, which are 6.57 A/W and 3213%, respectively. Meanwhile, the UV detection mechanism of the device was studied.

Key words: chemical vapor deposition; phosphorus-doped; $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ microwire; UV photodetector

1 引 言

近年来,日盲紫外探测器因其背景干扰弱、错误预警率低,有望应用于各种军事、生物、医学和民用领域^[1,2]。宽带隙半导体材料被认为是制备日盲紫外探测器的热门选择,据文献报道,可制作紫外探测器的宽禁带半导体材料有许多种,如 Al-GaN、ZnMgO、金刚石和 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 等^[3-6]。其中 Al-GaN 和 MgZnO 都是三元合金材料,需要通过调控高 Al 或 Mg 组分才能实现 AlGaN 和 MgZnO 材料对日盲紫外光敏感,外延工艺较复杂^[7-8]。金刚石具有 5.5 eV 的带隙,对应波长 225 nm,仅占日盲紫外波段的一小部分。因而带隙为 4.9 eV 的 III-VI 族 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, 由于其截止波长约为 250 nm、吸收系数大等特点,成为一种很有前途的日盲紫外探测器材料^[9-10]。此外, $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 材料击穿电场高达 8 MV/cm,也是制作功率元件的理想材料^[11],并且它还拥有较高的热稳定性和化学稳定性,在环境和爆炸物气体传感器等领域也有很好的应用前景^[12]。

目前,研究人员在对 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 材料的研究中发现,通过掺入 Si、Sn 等杂质可以改善材料的电学特性,并且可以调节材料的带隙。2013 年, Sasaki 等^[13]在单晶 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 中由于非故意掺杂导致 Si 离子注入,当 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 中 Si 离子浓度为 $5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 时,材料的电阻率和器件的接触电阻分别可达到 1.4 $\text{m}\Omega \cdot \text{cm}$ 和 $4.6 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}^2$,大大改善了 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 的电学特性。2015 年, Mi

等^[14]使用 MOCVD 法在 MgO(100)衬底上生长出 Sn 掺杂 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 薄膜,研究发现未掺杂的 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 薄膜电阻率为 $2.4 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$,掺入 Sn 后,薄膜电阻率下降至 $1.2 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$,降低了约 5 个数量级。此外,还发现当 Sn 掺杂量达到 20% 时, $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 薄膜的光学带隙由本征材料的约 4.9 eV 降低至 4.58 eV,由此可见杂质 Sn 的引入还可以有效地调节 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 材料的带隙值,增大了对日盲紫外波段的覆盖率。通过大量调研,我们发现目前关于磷掺杂 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 材料的相关研究报道还较少,特别是关于磷掺杂 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 微米线的研究还未见报道。相比较分子束外延 (MBE) 和脉冲激光沉积 (PLD) 等方法, CVD 法具有操作简单、成本低廉和反应条件易控制等优点。此外,与 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 薄膜和块体材料相比,纳/微米材料具有许多优异的性能,如高晶体质量和量子尺寸效应等^[15-17]。

本文采用 CVD 法生长出了不同磷掺杂量的 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 微米线,利用该微米线制作了基于单根微米线的日盲紫外探测器,并对探测器的紫外探测性能进行了研究。

2 实 验

2.1 样品制备

本实验采用化学气相沉积法,以氩气 (Ar) 为载气,氧气 (O_2) 为反应气体,在 1 100 $^\circ\text{C}$ 温度下制备不同磷掺杂含量的 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 微米线。首先将高纯度 Ga_2O_3 粉末 (99.9%)、活性炭粉末和 P_2O_5

粉末分别按照表 1 均匀混合后,平铺在石英舟内的中央位置,把清洗干净的蓝宝石衬底放置在石英舟内源材料的上方,然后将石英舟推放至三区管式炉中间温区内,使药品处在温度最高处,设置生长温度为 $1\ 100\ ^\circ\text{C}$ 。在实验过程中石英管内始终通入 $300\ \text{mL}/\text{min}$ 的氩气(Ar)作为保护气体和载气,待反应炉内温度达到 $1\ 100\ ^\circ\text{C}$ 时,通入 $300\ \text{mL}/\text{min}$ 的反应气体氧气(O_2),反应时间 $30\ \text{min}$,反应完毕关闭氧气。最后待炉内温度降至室温后关闭 Ar,取出样品。可以观察到在衬底上生长出大量白色、肉眼可见的微米线。

表 1 不同磷掺杂量样品的实验参数

Tab.1 Experimental parameters of different phosphorus doping contents samples

Sample	$\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{g}$	C/g	$\text{P}_2\text{O}_5/\text{g}$	$T/^\circ\text{C}$
A	0.3	0.45	0	1 100
B	0.3	0.45	0.05	1 100
C	0.3	0.45	0.08	1 100
D	0.3	0.45	0.10	1 100

微米线生长完成后,用银针从衬底上剥离出单根磷掺杂微米线,并将其放置在清洗后的载玻片上,然后在微米线两端滴定导电银胶固定并作为电极,并将其放置在干燥箱内 $120\ ^\circ\text{C}$ 下干燥 $30\ \text{min}$ 。为测试器件在 $254\ \text{nm}$ 紫外光照条件下的光电特性,将制备好的紫外探测器的两端分别与 Keithley 4200-SCS 半导体参数测试仪相连,在室温($25\ ^\circ\text{C}$)条件下对器件进行紫外光电性能的测试。器件的制作流程图如图 1 所示。使用微米线样品 A ~ D 制作出的单根微米线的紫外探测器,分别标记为器件 A ~ D。

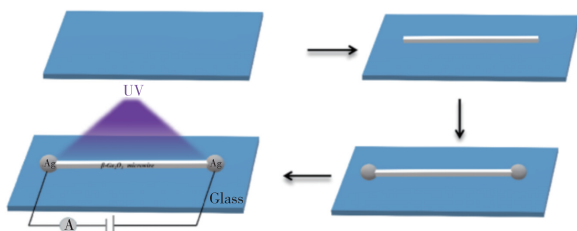


图 1 单根磷掺杂 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 微米线日盲紫外探测器原理图

Fig.1 Schematic diagram of single phosphorus doped $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ microwire solar-blind UV detector

2.2 样品表征

本实验采用相机和扫描电子显微镜(SEM,

Hitachi TM3030)对样品的表面形貌进行了表征,单根微米线的晶体结构采用 X 射线衍射仪(XRD)(Bruker AXS D8 advance, Cu $\text{K}\alpha$ 为射线源, $\lambda = 0.154\ 18\ \text{nm}$)对其进行分析测试。利用能量色散谱(EDS)对样品的元素成分进行了表征。此外,采用 Keithley 4200-SCS 半导体参数测试仪对器件的紫外光电探测性能进行了研究。

3 结果与讨论

图 2 为刚生长出的不同磷掺杂量 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 微米线的实物照片。从图 2 可以看出,在样品 A ~ D 蓝宝石衬底上都生长出了肉眼可见、大尺寸的微米线,且微米线密度较大、长度较长,可达 $0.6\sim 1\ \text{cm}$ 。为进一步观察磷掺杂 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 微米线的表面形貌,利用扫描电子显微镜(SEM)对单根微米线的表面形貌进行了表征,结果如图 3 所示。从图 3 中可以看出未掺杂和磷掺杂微米线表面都比较光滑,半径较均匀约为 $40\ \mu\text{m}$,但磷掺杂量较多的样品 D,其微米线表面相对粗糙一些。

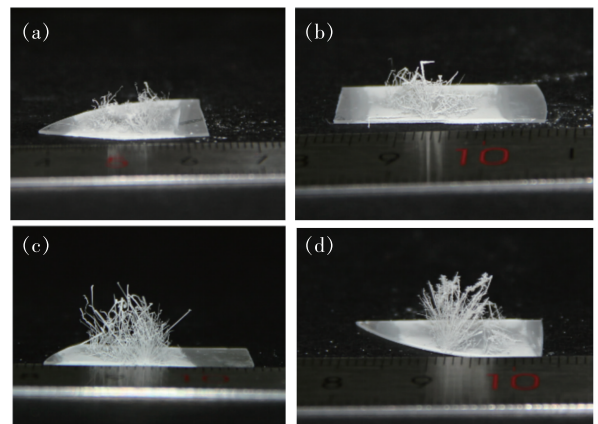


图 2 不同磷掺杂量下生长的 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 微米线照片。(a) 样品 A;(b)样品 B;(c)样品 C;(d)样品 D。

Fig.2 Photographs of different phosphorus contents $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ microwires. (a)Sample A. (b)Sample B. (c)Sample C. (d)Sample D.

为了对不同磷掺杂浓度 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 微米线的晶体结构进行研究,我们对单根微米线进行了 XRD 测试,结果如图 4 所示。图 4 中样品 A ~ D 中所有的衍射峰均与单斜结构的 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 标准卡片 JCPDS 43-1012 相对应^[18]。XRD 图谱中出现了 3 组较强的衍射峰,分别为 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 的 (-201) 、 (-402) 和 (-603) 晶面的衍射峰。图中未出现

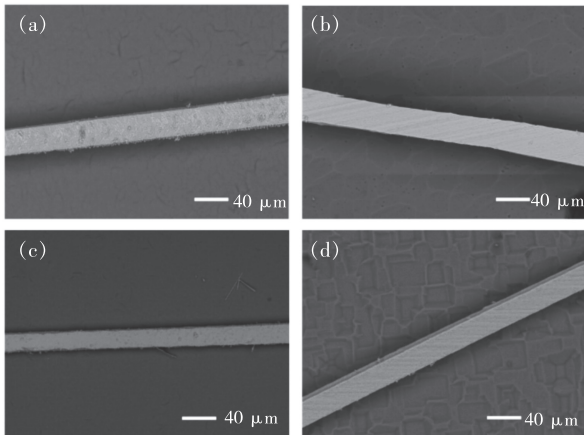


图 3 不同磷掺杂单根 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 微米线的 SEM 图。(a) 样品 A; (b) 样品 B; (c) 样品 C; (d) 样品 D。

Fig. 3 SEM images of different phosphorus contents single $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ microwire. (a) Sample A. (b) Sample B. (c) Sample C. (d) Sample D.

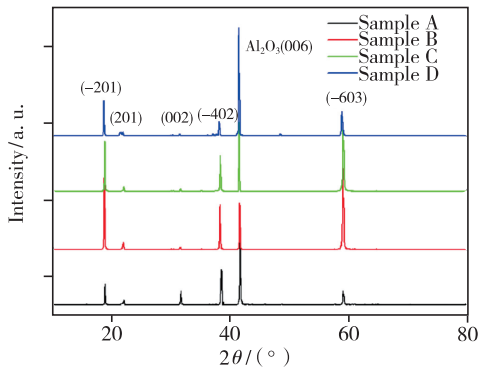


图 4 单根不同磷掺杂浓度 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 微米线的 XRD 图谱
Fig. 4 XRD patterns of single $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ microwire with different phosphorus doping concentration

其他相的氧化镓或对应于杂质的衍射峰,表明我们生长的样品为单斜结构的 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 。

此外,对样品 A ~ D 还进行了元素成分分析,其 X 射线能量色散谱(EDS)结果如图 5 所示。在 EDS 图谱中可以发现,对于未掺杂的样品 A,只检测到 Ga 和 O 两种元素;而对于掺杂的样品 B ~ D,除了 Ga 和 O 元素外,还检测到了磷元素的存在。样品 A ~ D 中各元素的含量如表 2 所示,可以看出样品 B ~ D 中磷的含量分别约为 1.0%、2.3% 和 3.4%。

为了探究磷掺杂 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 微米线的导电类型,我们利用塞贝克效应对其进行了热电特性测试。图 5 插图为器件测试结构原理图,微米线的一端保持室温为冷端(T_1),另一端加热为加热端(T_2),加热端与电压表正极相连。图 6 为器件的

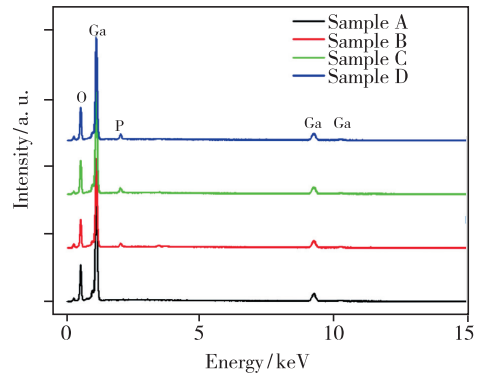


图 5 单根不同磷掺杂浓度 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 微米线的 EDS 图谱
Fig. 5 EDS spectra of single $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ microwires with different phosphorus doping concentration

表 2 样品 A ~ D 中镓、氧和磷三种元素的百分含量

Tab. 2 Molar percentages of gallium, oxygen and phosphorus in sample A - D

Sample	Ga/%	O/%	P/%
A	38	62	0
B	39.3	59.7	1.0
C	37.4	60.3	2.3
D	37.5	59.1	3.4

电压输出特性关系图,当加热端温度 T_2 为 325 ~ 345 K 时,从图中可以看出所有样品都产生了一个正向电压,因此可以证明未掺杂 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 微米线与磷掺杂 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 微米线都为 n 型半导体,并且还发现随着微米线中磷含量的增加其输出电压值在减小。器件的输出电压公式可表示为^[19]:

$$V_s = \frac{k_B}{q} \left(\ln \frac{N_c}{N_D} + 2 \right) \Delta T, \quad (1)$$

其中 k_B 为玻尔兹曼常数, q 为电子电荷量, N_c 为导带有效态密度, N_D 为 n 型样品的掺杂浓度, ΔT 为器件两端温差。从公式(1)可以看出,当两端温差恒定时,器件的输出电压随着掺杂浓度 N_D 的增加而降低,这与图 6 的实验结果一致。

图 7 为 10 V 偏压下,器件 A ~ D 在光功率 $550 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ 、波长为 254 nm 紫外光照射下的响应时间曲线。器件 A ~ D 中挑选微米线的长度与直径均相同,两电极间微米线的长度约为 5 mm,半径约为 40 μm 。由图 7 可知,未掺杂微米线器件 A 的光电流值约为 1.2 μA ,而磷掺杂的 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 微米线器件 B ~ D 的光电流值分别为 2.0, 3.1, 2.4 μA 。由此可见磷的掺入可以明显地提高器件的光电流值,这是由于磷的掺入增加了 $\beta\text{-}$

Ga_2O_3 内的电子数量, 在无紫外光照射时, 这些电子与吸附在微米线表面的 O_2 可以形成更多的 O_2^- ; 在有紫外光照射时, 光子空穴与 O_2^- 结合使 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 内剩余更多的电子, 因此磷的掺入使器件的光电流值增大。此外, 还发现器件 C 具有最大的光电流值可达 $3.1 \mu\text{A}$, 与未掺杂的器件相比光电流值增加约 1.5 倍。另外, 也发现掺杂量最多的样品 D 其光电流值反而有所降低, 这可能是由于过量的磷掺杂会导致晶体质量降低, 缺陷增多反而会导致器件的光电流值有所下降。

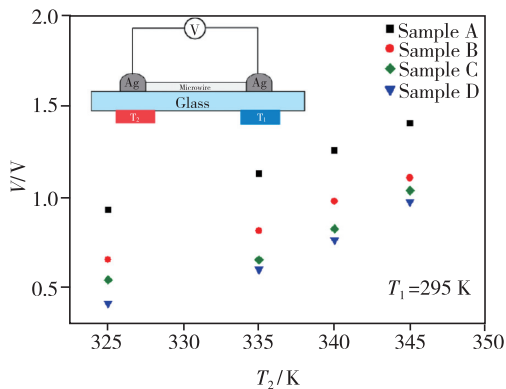


图 6 器件 A ~ D 在不同温度下的电压输出特性, 插图为器件 A ~ D 热电特性测试原理图。

Fig. 6 Voltage output characteristics of devices A - D at different temperatures. The inset shows the schematic diagram of A - D thermoelectric characteristics test.

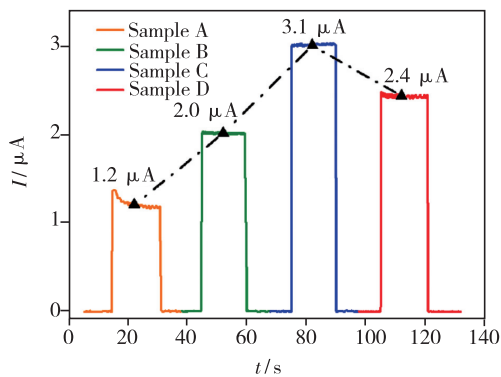


图 7 10 V 偏压下器件 A ~ D 在 254 nm 紫外光照下的响应时间曲线

Fig. 7 Time-dependent photoresponse of the devices A - D under 254 nm UV illumination at 10 V bias

为了进一步研究器件的紫外探测性能, 我们对最佳掺杂量器件 C 进行了测试, 结果如图 8 所示。图 8(a) 为在室温下器件 C 在黑暗和 254 nm 紫外光照条件下的 I - V 特性曲线, 从图中可见无

论在黑暗还是紫外光照条件下, 器件的 I - V 曲线都近似一条直线, 这表明银电极和微米线之间形成了良好的欧姆接触, 这也说明制作的紫外探测器为 MSM 光电导型器件。另外, 从图 8(a) 中还可以看出, 器件在 254 nm 紫外光照条件下的电流值比黑暗条件下的电流值明显增加, 这说明器件对 254 nm 的紫外光有着很好的响应。器件在 10 V 下的暗电流为 $I_{\text{dark}} = 1.56 \text{ nA}$, 光电流值为 $I_{\text{photo}} = 3.1 \mu\text{A}$, 光暗电流 ($I_{\text{photo}}:I_{\text{dark}}$) 比约为 2×10^3 。图 8(b) 是器件 C 在 10 V 偏压下 4 个开关周期的响应时间曲线, 紫外光源的开关时间各为 15 s。从图 8(b) 中可以发现, 该紫外探测器可以很好地被 254 nm 的紫外光进行调制, 测试过程中器件表现出优异的重复性和稳定性。图 8(c) 是器件 C 单次时间响应曲线的放大图, 由图可知, 当打开 254 nm 紫外光源时, 器件的光电流迅速增大并保持稳定; 当关闭紫外光源时, 光电流迅速减小到黑暗条件下的暗电流值, 其上升时间 (τ_r) 约为 47 ms, 下降时间 (τ_d) 约为 31 ms。图 8(d) 为器件 C 在不同光功率紫外光照下的响应时间曲线, 由图 8(d) 可知器件 C 的光电流大小随 254 nm 紫外灯光功率的增加而增大, 当光功率为 $550 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ 时器件的光电流值为最大。

为了测试现有器件将光信号转换为电信号的能力, 我们还计算了紫外探测器的响应度 (R)。 R 可以用下面的公式来计算^[20]:

$$R = \frac{I_{\text{photo}} - I_{\text{dark}}}{P_{\lambda} S}, \quad (2)$$

其中 I_{photo} 表示光电流, I_{dark} 表示暗电流, P_{λ} 表示光功率密度, S 表示有效光照面积。通过公式 (2) 和实验数据 ($I_{\text{dark}} = 1.56 \text{ nA}$, $I_{\text{photo}} = 3.1 \mu\text{A}$, $P_{\lambda} = 550 \mu\text{W}/\text{cm}^2$, $S = 2.0 \times 10^{-3} \text{ cm}^2$), 可以计算出该器件在 10 V 偏压下的响应度 (R) 为 $2.8 \text{ A}/\text{W}$ 。另外, 外量子效率也是测试紫外探测器的主要指标之一。收集的电子 (通过内部电子-空穴复合) 与所有入射光子的比率称为外量子效率 (EQE) η_{EQE} , 其计算公式为^[21]:

$$\eta_{\text{EQE}} = \frac{hcR}{q\lambda}, \quad (3)$$

其中 h 为普朗克常数, c 为光速, R 为响应度, q 为电荷, λ 为入射光波长。图 9(a) 为光功率与响应度 (R) 和 η_{EQE} 的变化关系。通过计算可知在光功率最小为 $100 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ 时, 响应度最大为 $6.57 \text{ A}/\text{W}$,

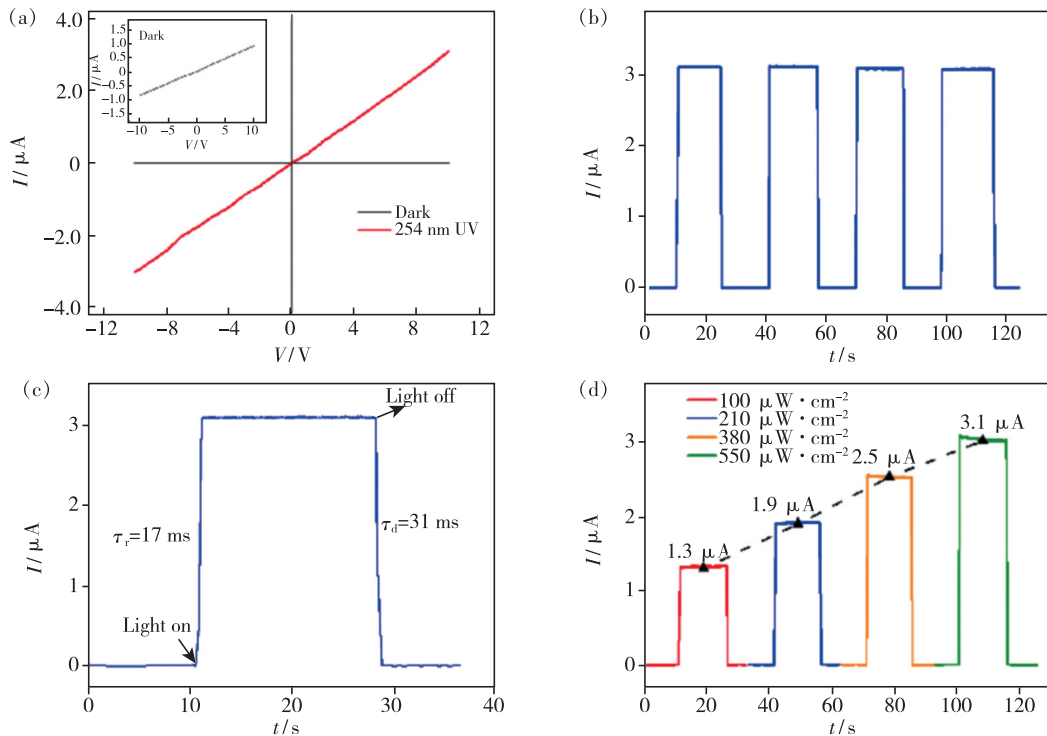


图 8 (a) 器件 C 的 I - V 特性曲线; (b) 器件 C 在 10 V 偏压下的响应时间曲线; (c) 单个放大的响应时间曲线; (d) 器件 C 在不同光功率 254 nm 紫外光下的响应时间曲线。

Fig. 8 (a) I - V curves of device C under dark and 254 nm illumination. (b) Time-dependent photocurrent response of device C at 10 V bias. (c) Enlarged view of the rise/decay edges. (d) Time-dependent photocurrent response of device C to 254 nm light illumination with different light intensities.

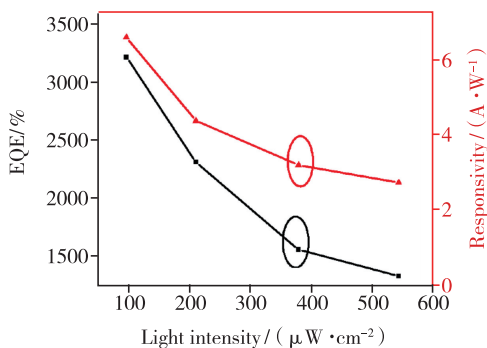


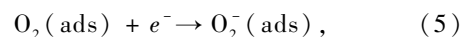
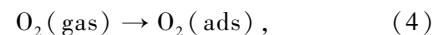
图 9 器件 C 的响应度及外量子效率随光功率的变化关系

Fig. 9 Plots of responsivity and EQE with light intensity

同时 η_{EQE} 也最大为 3213%。

对于上述磷掺杂 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 微米线基日盲紫外探测器,其工作原理是:当器件在 254 nm 紫外光照射时,由于光生电子-空穴对和氧气在 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 微米线表面上的吸附和解吸附,从而引起器件光电流出现明显变化。当器件在无光照时,环境中的氧气将吸附在 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 微米线的表面,在室温下被吸附的氧气将俘获 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 中的电子形成氧

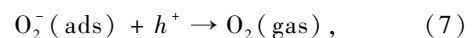
离子即 O_2^- , 反应方程式如下^[22-23]:



通过公式(4)、(5)可知,在无光照下被吸附的氧气形成 O_2^- ,因而在微米线表面会形成一层耗尽层,导致 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 微米线的电导降低,电阻增大,这是器件暗电流值非常小的原因之一。当 254 nm 的紫外光照射 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 微米线时,在 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 中会产生光生电子-空穴对,即



其中带正电的空穴会迁移至 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 微米线的表面与吸附的氧离子 O_2^- 相结合,导致微米线表面的 O_2^- 解吸附,该反应方程式为:



由于我们生长的磷掺杂 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 微米线为电子导电的 n 型半导体,剩余的光生电子则留在微米线内,从而造成 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 的电导升高,电阻降低,此时器件的电流将迅速上升,并且磷的掺入会增加 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 内的电子数量,从而增大光电流的数值。当 254 nm 紫外光关闭时,氧分子又会重新吸附到

β -Ga₂O₃ 表面,其俘获电子后使器件电流迅速下降,重复上述过程,进而实现对紫外光的开关作用。

4 结 论

本文利用 CVD 法在蓝宝石衬底上制备出了密度较大、尺寸均匀并且长度可达 0.6 ~ 1 cm 的磷掺杂 β -Ga₂O₃ 微米线。利用制备出的微米线以银胶作为电极,制成 MSM 型日盲紫外探测器,并对器件的紫外探测特性进行了研究。光电测试结果表明,在 10 V 偏压下,磷元素含量为 2.3% 微米线制备的紫外探测器的光电流值最大,通过对

该磷含量的微米线进一步测试表明,该器件的光暗电流比约为 2×10^3 ,上升时间为 47 ms,下降时间为 31 ms,光响应度达到 2.8 A/W。此外,研究还发现该紫外探测器的光电流随光功率的增加而增大,当光功率为 550 μ W/cm² 时,光电流可达 3.1 μ A;但光响应度和外量子效率随着光功率的增大而减小。结果表明该日盲紫外探测器在对微弱紫外光的检测中具有很好的应用前景。

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.20210291>.

参 考 文 献:

- [1] GUO D Y, SHI H Z, QIAN Y P, *et al.* Fabrication of β -Ga₂O₃/ZnO heterojunction for solar-blind deep ultraviolet photodetection [J]. *Semicond. Sci. Technol.*, 2017, 32(3):03LT01-1-6.
- [2] ZHAO Y M, ZHANG J Y, JIANG D Y, *et al.* Ultraviolet photodetector based on a MgZnO film grown by radio-frequency magnetron sputtering [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2009, 1(11):2428-2430.
- [3] WANG Y F, LI L, WANG H B, *et al.* An ultrahigh responsivity self-powered solar-blind photodetector based on a centimeter-sized β -Ga₂O₃/polyaniline heterojunction [J]. *Nanoscale*, 2020, 12(3):1406-1413.
- [4] LI S, ZHI Y S, LU C, *et al.* Broadband ultraviolet self-powered photodetector constructed on exfoliated β -Ga₂O₃/CuI core-shell microwire heterojunction with superior reliability [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2021, 12(1):447-453.
- [5] LU Y J, LIN C N, SHAN C X. Optoelectronic diamond: growth, properties, and photodetection applications [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2018, 6(20):1800359-1-16.
- [6] CHEN Y C, LU Y J, LIN C N, *et al.* Self-powered diamond/ β -Ga₂O₃ photodetectors for solar-blind imaging [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2018, 6(21):5727-5732.
- [7] TAKAGI T, TANAKA H, FUJITA S, *et al.* Molecular beam epitaxy of high magnesium content single-phase wurzite Mg_xZn_{1-x}O alloys ($x \approx 0.5$) and their application to solar-blind region photodetectors [J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2003, 42(48):L401-L403.
- [8] KOIKE K, HAMA K, NAKASHIMA I, *et al.* Molecular beam epitaxial growth of wide bandgap ZnMgO alloy films on (111)-oriented Si substrate toward UV-detector applications [J]. *J. Cryst. Growth*, 2005, 278(1-4):288-292.
- [9] AN Y H, GUO D Y, LI Z M, *et al.* Dual-band photodetector with a hybrid Au-nanoparticles/ β -Ga₂O₃ structure [J]. *RSC Adv.*, 2016, 6(71):66924-66929.
- [10] 刘浩, 邓宏, 韦敏, 等. 氧化镓薄膜的制备及其日盲紫外探测性能研究 [J]. *发光学报*, 2015, 36(8):906-911.
LIU H, DENG H, WEI M, *et al.* Preparation and ultraviolet detection performance of Ga₂O₃ Thin films [J]. *Chin. J. Luminesc.*, 2015, 36(8):906-911. (in Chinese)
- [11] LEE S Y, CHOI K H, KANG H C. Growth mechanism of in-doped β -Ga₂O₃ nanowires deposited by radio frequency powder sputtering [J]. *Mater. Lett.*, 2016, 176:213-218.
- [12] JIN C, PARK S, KIM H, *et al.* Ultrasensitive multiple networked Ga₂O₃-core/ZnO-shell nanorod gas sensors [J]. *Sens. Actuators B*, 2012, 161(1):223-228.
- [13] SASAKI K, HIGASHIWAKI M, KURAMATA A, *et al.* Si-ion implantation doping in β -Ga₂O₃ and its application to fabrication of low-resistance ohmic contacts [J]. *Appl. Phys. Express*, 2013, 6(8):086502-1-5.
- [14] MI W, MA J, LI Z, *et al.* Characterization of Sn-doped β -Ga₂O₃ films deposited on MgO(100) substrate by MOCVD [J]. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, 2015, 26(10):7889-7894.

- [15] WU H H, HU Z F, LI B, *et al.* High-quality ZnO thin film grown on sapphire by hydrothermal method [J]. *Mater. Lett.*, 2015, 161:565-567.
- [16] VISWANATHA R, SAPRA S, SATPATI B, *et al.* Understanding the quantum size effects in ZnO nanocrystals [J]. *J. Mater. Chem.*, 2004, 14(4):661-668.
- [17] BAI S L, HU J W, LI D Q, *et al.* Quantum-sized ZnO nanoparticles: synthesis, characterization and sensing properties for NO₂ [J]. *J. Mater. Chem.*, 2011, 21(33):12288-12294.
- [18] 冯秋菊, 李芳, 李彤彤, 等. 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 [J]. *物理学报*, 2018, 67(21):218101-1-6.
FENG Q J, LI F, LI T T, *et al.* Growth and characterization of grid-like β -Ga₂O₃ nanowires by electric field assisted chemical vapor deposition method [J]. *Acta Phys. Sinica*, 2018, 67:218101-1-6. (in Chinese)
- [19] 黄昆, 谢希德. 半导体物理学 [M]. 北京: 科学出版社, 1958.
HUANG K, XIE X D. *The Physics of Semiconductors* [M]. Beijing: Science Press, 1958. (in Chinese)
- [20] KONG W Y, WU G A, WANG K Y, *et al.* Graphene- β -Ga₂O₃ heterojunction for highly sensitive deep UV photodetector application [J]. *Adv. Mater.*, 2016, 28(48):10725-10731
- [21] Guo X C, HAO N H, GUO D Y, *et al.* β -Ga₂O₃/p-Si heterojunction solar-blind ultraviolet photodetector with enhanced photoelectric responsivity [J]. *J. Alloys Compd.*, 2016, 660:136-140.
- [22] HSU C L, LU Y C. Fabrication of a transparent ultraviolet detector by using n-type Ga₂O₃ and p-type Ga-doped SnO₂ core-shell nanowires [J]. *Nanoscale*, 2012, 4(18):5710-5717.
- [23] PANDEESWARI R, JEYAPRAKASH B G. High sensing response of β -Ga₂O₃ thin film towards ammonia vapours: influencing factors at room temperature [J]. *Sens. Actuators B*, 2014, 195:206-214.



冯秋菊(1977-),女,辽宁大连人,博士,副教授,2006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,主要从事宽带隙半导体材料和器件的研究。

E-mail: qjfeng@dlut.edu.cn