

引用格式: ZHONG Tiansheng, YU Shunjie, ZHAO Xiaolong, et al. High-performance Solar-blind and X-ray Detector Based on Ultra-thin Gallium Oxide Film Grown by MOCVD (Invited)[J]. Acta Photonica Sinica, 2021, 50(10):1004001
钟天晟,于舜杰,赵晓龙,等. 基于MOCVD外延超薄氧化镓薄膜的高性能日盲和X射线探测器(特邀)[J]. 光子学报, 2021, 50(10):1004001

基于MOCVD外延超薄氧化镓薄膜的高性能 日盲和X射线探测器(特邀)

钟天晟,于舜杰,赵晓龙,丁梦璠,梁方舟,方师,张中方,侯小虎,孙海定,
徐光伟,胡芹,龙世兵

(中国科学技术大学 微电子学院,合肥 230026)

摘 要:为了顺应光电探测器和阵列小尺寸、多功能、高密度集成的发展趋势,报告了一种基于超薄氧化镓(Ga_2O_3)制成的高性能日盲和X射线双功能探测器。基于金属有机化合物化学气相沉淀法,通过高温下的精细生长调控,实现了较薄厚度(70 nm)的高质量 Ga_2O_3 异质外延薄膜。得益于 Ga_2O_3 的超宽禁带和薄膜的高质量,基于此薄膜制备的金属-半导体-金属结构光电探测器在日盲紫外探测方面实现了 5.5×10^7 的光暗电流比, 4.65×10^{15} Jones的探测率, $3.53 \times 10^4\%$ 的外量子效率, 72.2 A/W 的响应度,而且上述日盲紫外探测参数在不同的日盲光强下($14.7 \sim 548 \mu\text{W}/\text{cm}^2$)保持相对稳定;在X射线探测方面实现了 $1.91 \times 10^4 \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{Gy}^{-1}$ 的超高灵敏度,在等效厚度的情况下,超过之前报道的 Ga_2O_3 薄膜器件。同时,器件在较低的工作电压下,依然可以维持较高的综合性能。通过系统分析,薄膜质量的提升、本征氧空位电离和光致肖特基势垒降低效应等因素共同导致器件表现出针对日盲紫外和X射线的优良探测性能。此外,X射线诱导的级联效应也是超薄 Ga_2O_3 具备高X射线探测灵敏度的主要因素之一。该工作可为今后兼具高性能、低功耗的超薄日盲和X射线探测器提供有益的参考。

关键词:光电探测器;双功能探测;MOCVD;氧化镓;X射线;日盲紫外

中图分类号:O472.8

文献标识码:A

doi:10.3788/gzxb20215010.1004001

High-performance Solar-blind and X-ray Detector Based on Ultra-thin Gallium Oxide Film Grown by MOCVD (Invited)

ZHONG Tiansheng, YU Shunjie, ZHAO Xiaolong, DING Mengfan, LIANG Fangzhou,
FANG Shi, ZHANG Zhongfang, HOU Xiaohu, SUN Haiding, XU Guangwei, HU Qin,
LONG Shibing

(School of Microelectronics, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

Abstract: Complying with the trend of small size, multi-functionality, and high density integration of

基金项目:国家自然科学基金(Nos. 61925110, U20A20207, 61821091, 62004184, 62004186, 51961145110),中国科学院战略性先导研究项目(No. XDB44000000),中国科学院前沿科学重点研究计划(No. QYZDB-SSW-JSC048),广东省重点领域研究与发展计划(No. 2020B010174002),中央高校基本科研业务费专项资金(Nos. WK2100000014, WK2100000010),中国博士后科学基金项目(Nos. 2020M671895, BX20200320)

第一作者:钟天晟(1998—),男,硕士研究生,主要研究方向为宽禁带半导体材料及光电器件。Email: zts1@mail.ustc.edu.cn

于舜杰(1998—),女,博士研究生,主要研究方向为宽禁带半导体材料及光电器件。Email: shunjie@mail.ustc.edu.cn

通讯作者:赵晓龙(1989—),男,博士后研究员,主要研究方向为宽禁带半导体材料及器件。Email: xlzhao77@ustc.edu.cn

龙世兵(1977—),男,教授,博士,主要研究方向为宽禁带半导体材料及器件。Email: shibinglong@ustc.edu.cn

收稿日期:2021-08-26;录用日期:2021-09-18

<http://www.photon.ac.cn>

photoelectric detectors and arrays, a high-performance solar-blind and X-ray dual function detector based on ultra-thin Ga_2O_3 was reported. Based on the metal-organic chemical vapor deposition, through fine tuning of growth at high temperature, a thin thickness (70 nm) of high-quality gallium oxide heteroepitaxial thin film is realized. Owing to the ultra-wide band gap of Ga_2O_3 and the high quality of the film, metal-semiconductor-metal structure photodetector based on this film has achieved a photo-to-dark current ratio of 5.5×10^7 , detectivity of 4.65×10^{15} Jones, external quantum efficiency of $3.53 \times 10^4\%$, and responsivity of 72.23 A/W in solar-blind ultraviolet detection band. What's more, the above-mentioned solar-blind ultraviolet performances remain stable relatively at different solar-blind light intensities ($14.7 \sim 548 \mu\text{W}/\text{cm}^2$). While for X-ray detection, an ultra-high sensitivity of $1.91 \times 10^4 \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{Gy}^{-1}$ is achieved, which exceeds the previously reported Ga_2O_3 thin-film detectors under the equivalent thickness. Besides, the device can still achieve comprehensively high performance at a lower operating voltage. The improvement of film quality, ionization of intrinsic oxygen vacancies, and photoinduced Schottky barrier reduction effect etc. contribute to the excellent photoresponse performance of this Ga_2O_3 thin-film detectors under both solar-blind and X-ray illumination. Additionally, the cascade effect caused by the X-ray induced high-energy electrons is another critical aspect for the high X-ray sensitivity of the device. This work provides potential inspirations for ultra-thin solar-blind and X-ray detectors with high performance and low power consumption in the future.

Key words: Photodetector; Dual function detection; MOCVD; Gallium oxide; X-ray; Solar blind ultraviolet

OCIS Codes: 040.7190; 040.7480; 040.5160; 040.6070

0 引言

由于具有高稳定性、耐辐射和耐高温高压等特性,第三代宽禁带半导体材料在短波长探测(日盲探测和X射线探测)方面颇有优势,被认为是传统窄禁带材料的绝佳替代品。短波长探测中,日盲紫外(Solar Blind Ultraviolet, SBUV)探测和X射线探测由于应用广泛,颇受研究人员的重视。SBUV(200~280 nm)波段的太阳光在穿过大气层的过程中几乎被全部吸收,因此具有低背景噪声干扰的优势,广泛被应用于火焰探测、导弹跟踪、空间通信和臭氧空洞监测^[1-2]等方面。X射线波长短于紫外光,其检测对于公安检查、工业无损检测、医学成像、癌症治疗、射电天文学等应用具有重要意义^[3-5]。在光电探测器(Photodetector, PD)领域,虽然Si、Ge等传统半导体材料在低成本和技术成熟的优势下在短波长探测领域大范围商用,但由于禁带宽度窄的天然劣势,通常需要外部降温装置,设备体积巨大,并且存在高温高压等恶劣环境下难以使用和热不稳定等缺陷。特别地,由于响应范围广泛,传统探测材料在SBUV探测方面难以摆脱对高质量滤光片的依赖;X射线探测对闪烁体的依赖限制了其响应度的提升。而以SiC、GaN、AlGaN、 Ga_2O_3 、金刚石为代表的宽禁带半导体较好地解决了这些问题。特别是近几年新兴的氧化镓(Ga_2O_3)材料,由于透明度高,具有很高的热稳定性和化学稳定性^[6-7],在短波长探测上具有潜在应用前景。其禁带宽度(4.5~5.1 eV)对应于日盲紫外波段,不需要进行带隙调制或外加滤光片,尤其适合日盲波段的探测。并且, Ga_2O_3 材料能直接吸收X射线进行光电转换,省去了传统材料先将X射线转化为可见光,再探测可见光间接推出X射线强度和剂量的繁琐步骤,在X射线探测上也有巨大的潜力。

相较于制造工艺成熟的大体积块材结构,使用薄膜器件结构来缩减设备体积、拓展器件可集成性和节省成本是近年来不断被探索的课题。而薄膜的制备方法直接影响薄膜的质量,对器件的性能起着决定性的作用。SBUV探测方面,基于脉冲激光沉积制备的 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 薄膜实现了383 nm的厚度,但基于此的SBUV探测器响应度仅为0.33 A/W^[8];基于薄雾化学气相沉积法制备的 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ SBUV探测器虽然实现了高光暗电流比(Photo-to-dark Current Ratio, PDCR)和高探测率,但厚度也达到了近乎微米级别的500、600 nm^[9-10];基于射频磁控溅射方法制备的金属-半导体-金属(Metal-Semiconductor-Metal, MSM)器件在保持 10^5 的PDCR以及52.6 A/W的响应度的同时,也能将厚度减薄到了200 nm,但单位厚度的性能仍有提升的空间^[10]。在X射线探测领域,为了保证探测率和灵敏度,多基于钙钛矿、CdZnTe块状材料设计器件结构,厚度达到微米甚至毫米级^[4-5, 11-13]。因此,在保证高性能探测的前提下缩减光敏材料层的厚度是一个亟待解决的问题。同时,由于探测原理不同,制造兼具X射线探测和SBUV探测的高性能短波长探测器极具挑战性。

本文报道了一种基于金属有机化合物化学气相沉淀(Metal-Organic Chemical Vapor Deposition, MOCVD)的高质量70 nm超薄 Ga_2O_3 薄膜,由此制成兼具日盲及X射线探测功能的MSM结构的高性能探测器,实现了 5.5×10^7 的PDCR, 4.65×10^{15} Jones的超高探测率,也达到了 $3.53 \times 10^4\%$ 的外量子效率(External Quantum Efficiency, EQE)以及72.2 A/W的高响应度。得益于高质量 Ga_2O_3 薄膜,低电压(3V)下器件依然保持优良的综合性能。值得一提的是,各参数不随光强一定范围内的波动而大幅变化,显示出器件的稳定性及对强弱光的极佳探测性能。X射线探测方面,在10 V偏压下,器件对60 keV能量X射线的灵敏度高达 $1.91 \times 10^4 \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2} \text{Gy}^{-1}$ 。该器件的报道为兼具高性能日盲和X射线探测能力的超薄器件提供了一种解决思路。

1 制作与表征

1.1 材料生长与表征

如图1(a),830 °C温度下,以三乙基镓作为镓源,氧气作为氧源,氩气为载气,在c面蓝宝石上外延生长非故意掺杂的 Ga_2O_3 薄膜。用X'Pert MPD X射线衍射(X-Ray Diffraction, XRD)仪对薄膜进行XRD表征,如图1(b)所示, 2θ 在 $15^\circ \sim 65^\circ$ 的衍射角范围内存在 19° 、 38° 、 59° 三个衍射峰,它们与单斜 β - Ga_2O_3 的(-201)、(-402)和(-603)(JCPDS No. 41-1103)晶面很好地对应。这意味着薄膜是具有(-201)取向的单晶 β - Ga_2O_3 。

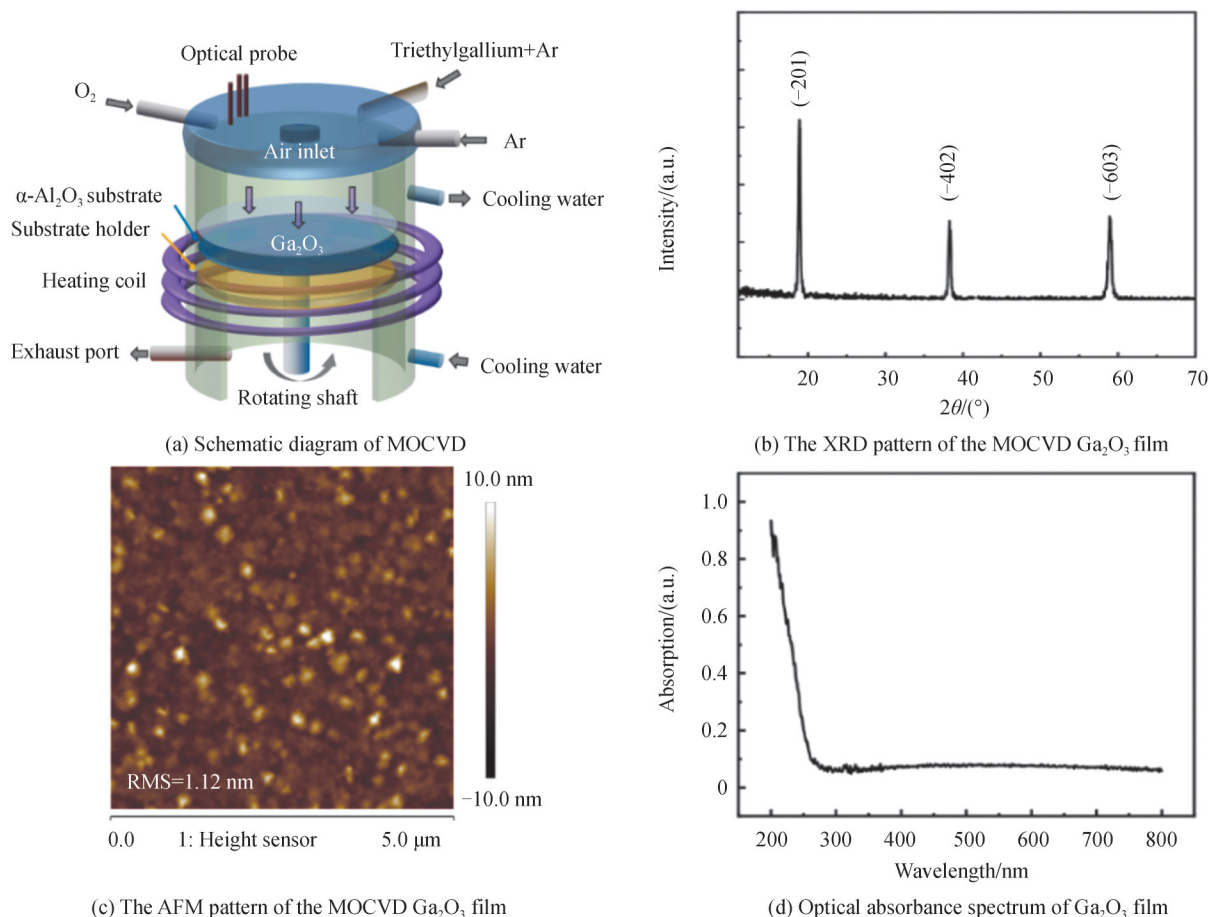


图1 70 nm Ga_2O_3 薄膜的生长与表征
Fig. 1 Growth and characterization of 70 nm Ga_2O_3 film

为了进一步对薄膜质量和特性进行探究,使用Dimension Icon原子力显微镜对薄膜表面形貌进行表征,如图1(c)所示。算得薄膜的均方根表面粗糙度值为1.12 nm,这表明生长的薄膜表面较为光滑,质量较高。使用UV-2600设备对70 nm薄膜进行UV吸收测试,如图1(d),可以看出该薄膜表现出对SBUV的特性

吸收。

1.2 器件制作及其光谱响应

MSM探测器是在基于MOCVD生长的70 nm Ga_2O_3 薄膜上制备的。在标准的光刻程序后,使用电子束蒸发设备沉积Ti/AI/Ni/Au形成器件电极。金属电极为具有20对叉指电极,其指长为200 μm 、宽为10 μm ,指间距为10 μm ,器件有效照光面积为25 000 μm^2 。图2(a)为该器件结构的示意图。

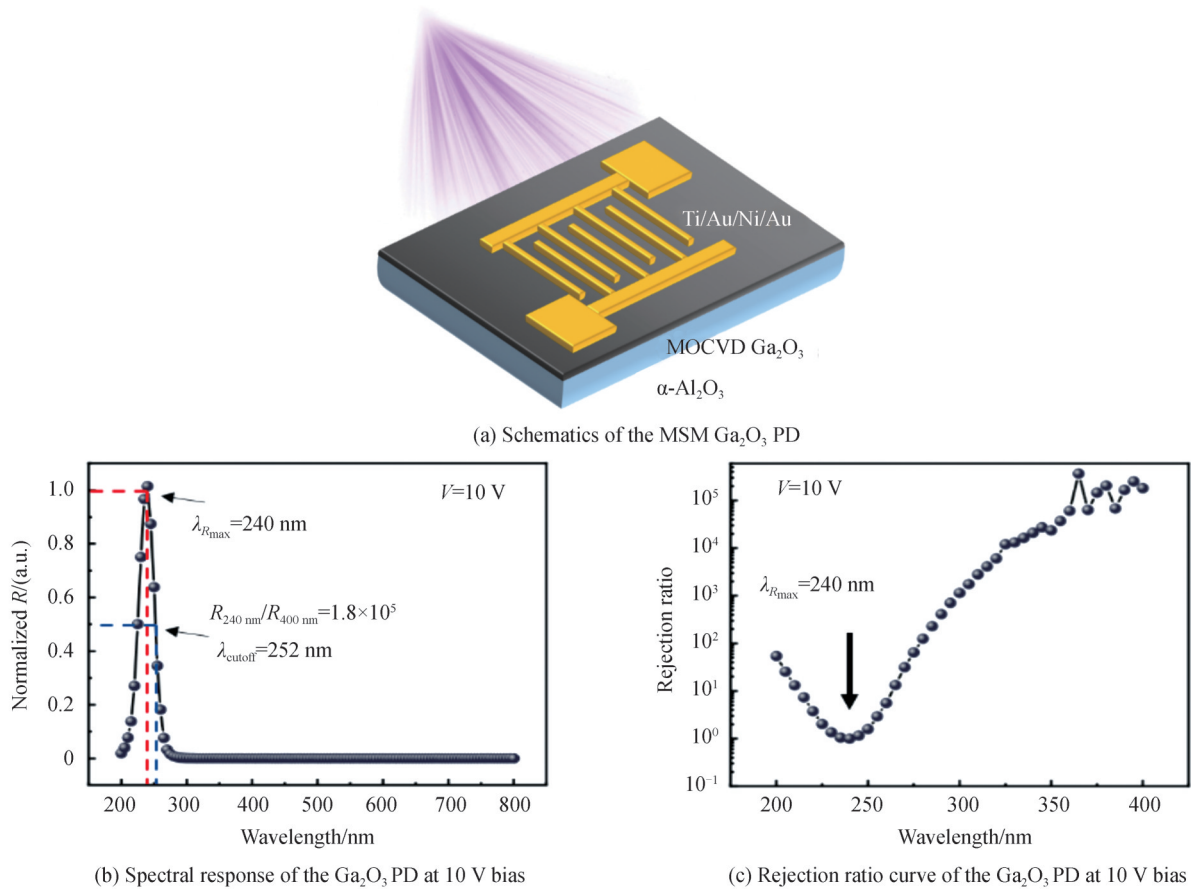


图2 MSM Ga_2O_3 探测器示意图及光谱响应
Fig. 2 Schematic and spectral response of the MSM Ga_2O_3 PD

为探究器件对不同波长光的响应能力,在10 V偏压下,以5 nm为步长,对器件进行200~800 nm的光响应测试,绘制了光谱响应图。如图2(b)所示,该响应曲线在200~280 nm范围急剧上升后骤降,形成一个以240 nm为峰值响应的尖峰。将截止波长 λ_{cutoff} 定义为响应度为峰值响应一半的波长,算出 $\lambda_{\text{cutoff}}=252$ nm。显示出器件对SBUV有很好的特异性响应。图2(c)为器件光响应抑制比随波长的变化曲线,抑制比在240~400 nm区间呈上升趋势,对可见光边界的抑制比 $R_{240\text{ nm}}/R_{400\text{ nm}}$ 高达 1.8×10^5 ,进一步说明了器件对SBUV的超高选择性。

2 日盲响应测试与分析

2.1 测量设备与条件

紫外测量方面,采用3535深紫外模组获得254 nm紫外光并通过光功率计(S401C和PM100D)进行光强校准。X射线方面,采用TUB00154-SA-W06微型X射线源,其电压4~70 kV可调,功率最大为12 W。使用MagicMax XR辐射剂量探测器对相应的X射线剂量进行量化,标定X射线的剂量率和kVp。利用半导体器件分析仪(B1500A, Agilent)和定制的半导体测试探针台进行器件紫外和X射线下的光电响应测试。其中,X射线响应测试全程在铅箱防护中进行。

2.2 I-V特性曲线

为了进一步探究器件的紫外探测性能,测试了黑暗中与不同光强下的I-V曲线。图3(a)显示了器件在线性坐标下的I-V特性。在不同功率强度的254 nm光照下,电流都随着偏压的增加而线性增加,这归因于更大的偏压会在器件内形成更高的电场,从而提高载流子速度,加快载流子的收集,宏观上即表现为光电流的上升。良好的线性度体现了电压对光电流出色的调节能力,对光探测设备精度的提高有重要意义。电流与光强呈正相关,这是因为光子密度的提升使得器件在单位时间内能吸收更多的光子,从而激发更多的光生载流子。从对数坐标下的I-V曲线(图3(b))可以看出,暗电流较低,且不同的偏压下光电流都远大于暗电流,显示了器件出色的SBUV探测能力。黑暗条件下,由不对等的I-V曲线可以判断器件由于未进行电极退火处理而表现出肖特基特性,而在紫外光照射下表现出类欧姆接触性质。主要原因为:紫外照射下,光生电子-空穴对被激发,部分空穴在半导体/金属界面处被界面态俘获^[14-16]。界面陷阱被填充,导致肖特基势垒高度降低^[17],引起较大的光电流增益,从而使器件I-V曲线呈现欧姆接触性质。

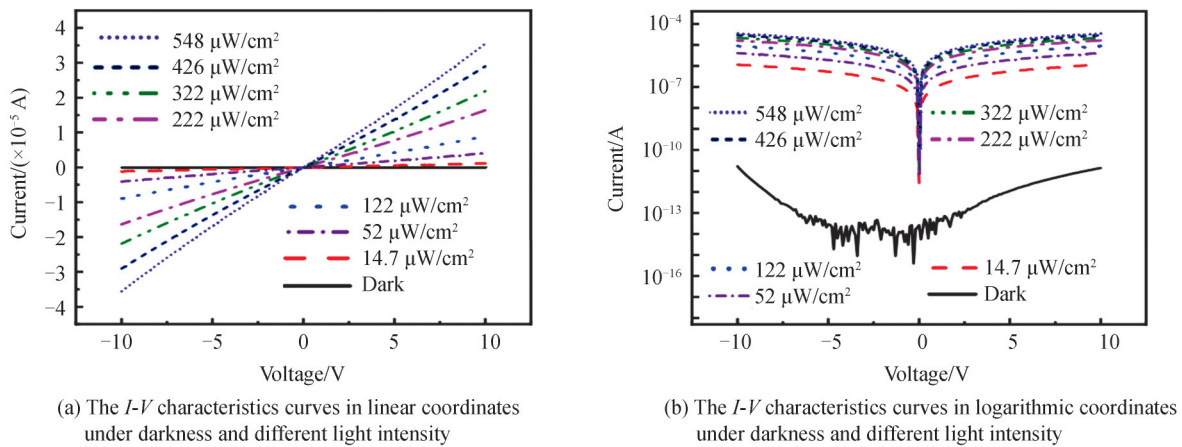
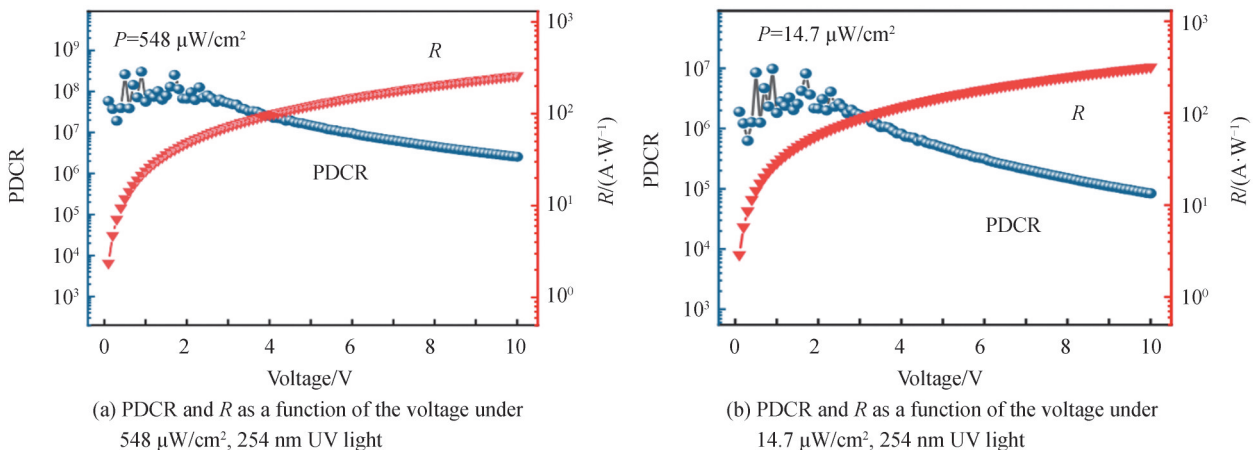


图3 MSM Ga₂O₃探测器的I-V特性曲线
Fig. 3 I-V characteristic curves of MSM Ga₂O₃ PD

2.3 日盲光响应参数计算与性能分析

为了进一步分析电压及光强对器件性能的影响,从图3中可以进一步算出PDCR、R、D*、EQE等重要参数,对器件的性能进行更加深入的评估与分析。

PDCR定义为光电流与暗电流的比值,响应度R定义为在光电器件有效面积上每单位功率入射光产生的光电流。图4(a)、(b)显示了在强度分别为548、14.7 μW/cm²的254 nm紫外光照射下,器件PDCR和R随外加偏压的变化情况。器件的PDCR达到了10⁸超高水平,高于之前所报道的数量级^[14,18-24]。由图中曲线可以看出PDCR随着电压的上升先维持相对稳定,后逐步下降,但降幅不超过两个数量级,在光强P=



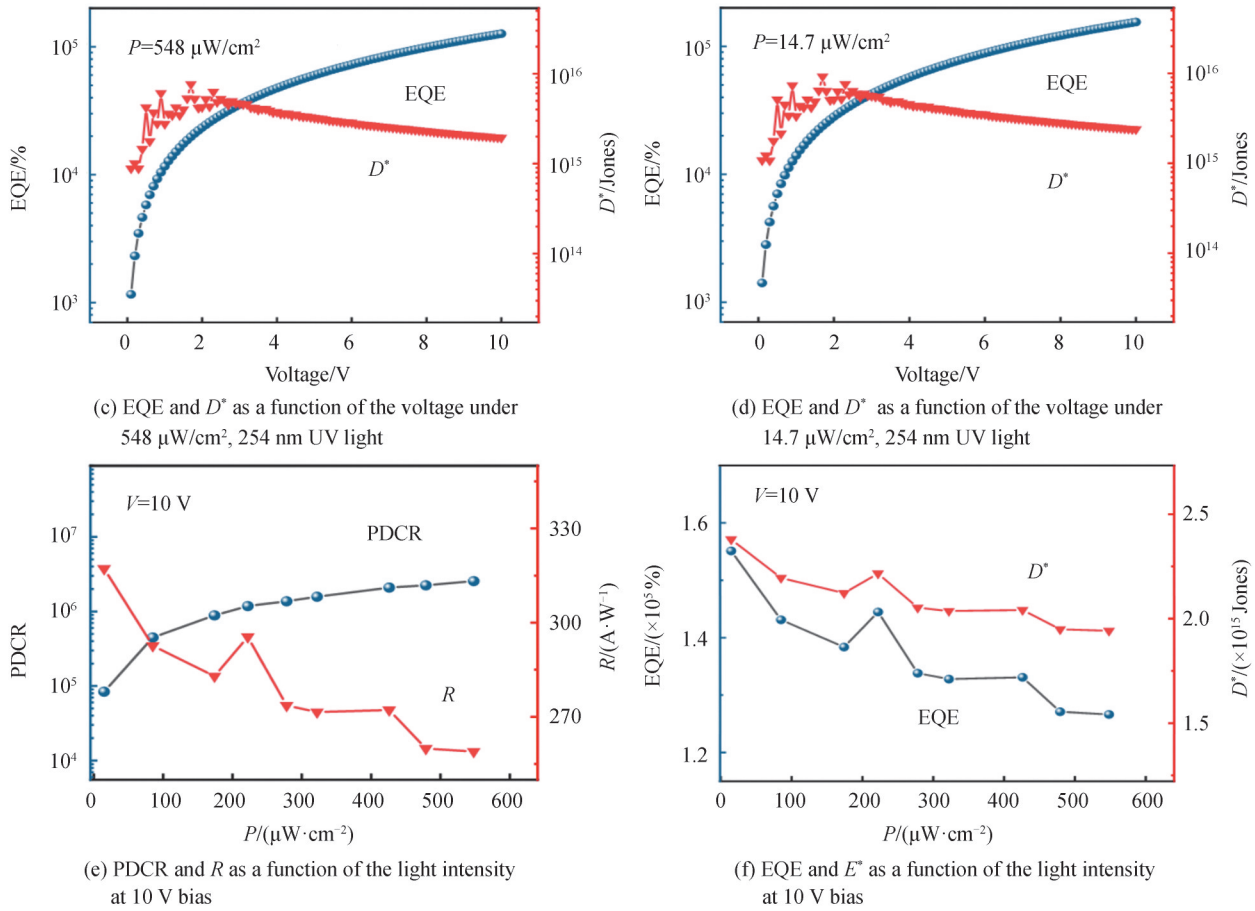


图4 不同光强及电压下各参数的提取与趋势变化

Fig. 4 Various parameters as a function of different light intensities and voltages

548 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ 、 $V=0.9 \text{ V}$ 处达到最大值 3.02×10^8 。响应度 R 随着电压的增大而增大,在 $P=14.7 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ 、 $V=10 \text{ V}$ 时达到最大值 317.21 A/W。

EQE 与每个吸附光子和单位时间内光电探测器激发的电子-空穴对的数量有关,定义为

$$\text{EQE} = hcR/q\lambda \times 100\% \quad (1)$$

式中, h 为普朗克常数, c 为光速, q 为电子电荷。

探测率定义为

$$D^* = RS^{1/2}/(2qI_{\text{dark}})^{1/2} \quad (2)$$

式中, S 为器件的有效照光面积, I_{dark} 为暗电流。

图 4(c)、(d) 显示了在强度分别为 548、14.7 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ 的 254 nm 紫外光照射下,器件的 EQE、 D^* 随外加偏压的变化情况。由图可知, EQE 随着电压的增大而增大, $P=14.7 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ 、 $V=10 \text{ V}$ 时取得最大值,为 $1.55 \times 10^5\%$ 。 D^* 在电压逐渐加大时呈先上升后下降的趋势,在 $P=14.7 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ 、 $V=1.7 \text{ V}$ 时可取到最大值 9.22×10^{15} Jones。为了说明器件在实际工作中的性能,取固定光强 $P=548 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ 、电压 $V=3 \text{ V}$,此时器件 PDCR、 R 、EQE、 D^* 分别为 5.5×10^7 、72.2 A/W、 $3.53 \times 10^4\%$ 、 4.65×10^{15} Jones,表明器件具有很高的综合性能。

为了进一步探究上述参数与光强的关系,提取了 10 V 电压下 PDCR、 R 、 D^* 、EQE 各参数随光强由 14.7~548 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ 的变化情况。如图 4(e)、(f) 所示, PDCR 随着光强的增加而增加,而 R 、 D^* 、EQE 随着光强的增加缓慢降低。低光强度下,以氧空位为主的陷阱态俘获载流子,从而减少电子-空穴对的复合,表现出 R 、 D^* 、EQE 的增加;高光强下,大量陷阱态被填充甚至饱和,可用氧空位数量显著降低^[16,25],这也许是 R 、 D^* 、EQE 降低主要的原因。此外,根据以往报道,自热效应所致载流子散射的增强和复合率的提升也会导致该现象的发生^[10,26-28]。虽然 R 、 D^* 、EQE 总体呈下降趋势,但降幅在一个量级内,说明该器件对不同光强的紫外光

都能保持较为优异的性能。表1总结了基于不同方法制成的Ga₂O₃ SBUV探测器的各项性能参数。从表中不难发现,该器件与已报道的器件相比,单位厚度下兼具了PDCR、 R 、 D^* 等参数的优越性,综合性能明显优于已报道的器件。也由此可见,高质量光敏薄膜的获取可以使器件在更薄的情况下实现更佳的探测性能。

表1 不同方法生长的Ga₂O₃制成SBUV探测器的性能
Table 1 Performance of Ga₂O₃ SBUV PD grown by different methods

Material	Method	Thickness d/nm	PDCR	(PDCR/ d)/ nm^{-1}	R / ($\text{A}\cdot\text{W}^{-1}$)	(R/d)/ ($\text{A}\cdot\text{W}^{-1}\cdot\text{nm}^{-1}$)	D^*/Jones	(D^*/d)/ ($\text{Jones}\cdot\text{nm}^{-1}$)	Ref.
β -Ga ₂ O ₃ film	MOCVD	70	5.5×10^7	7.9×10^5	72.2	1.03	4.7×10^{15}	6.7×10^{13}	This work
ϵ -Ga ₂ O ₃ film	MOCVD	1 000	1.7×10^5	170	230	0.23	1.2×10^{15}	1.2×10^{12}	[18]
ϵ -Ga ₂ O ₃ film	MOCVD	508	1.8×10^4	35	0.5	10^{-3}	1.67×10^{13}	3.3×10^{10}	[19]
β -Ga ₂ O ₃ Nanowire	HVPE	800	9.4×10^3	12	0.1	1.53×10^{-4}	4.4×10^{11}	5.5×10^8	[20]
β -Ga ₂ O ₃ film	mist CVD	600	1.5×10^5	2.5×10^2	22 000	36.67	1.1×10^{16}	1.8×10^{13}	[10]
β -Ga ₂ O ₃ film	mist CVD	500	10^5	2×10^2	150	0.3	N/A	N/A	[9]
β -Ga ₂ O ₃ film	PLD	383	2.5×10^3	7	0.3	8.62×10^{-4}	N/A	N/A	[8]
β -Ga ₂ O ₃ micro- flake	PLD	300	1.9×10^3	6	1.7	5.67×10^{-3}	3.7×10^{10}	1.2×10^{-2}	[29]
β -Ga ₂ O ₃ film	RFMS	200	10^5	5×10^2	52.6	0.26	N/A	N/A	[23]
Cr-doped Ga ₂ O ₃ flakes	MF	142	8×10^5	563	4.8×10^5	3.38×10^3	6.7×10^{14}	4.7×10^{12}	[24]
β -Ga ₂ O ₃	MF	280	6×10^6	2.1×10^4	2.6×10^3	9.28	9.7×10^{13}	3.5×10^{11}	[22]
β -Ga ₂ O ₃ film	MF	80	4.56	6×10^{-2}	1.8×10^5	2250	7.1×10^{11}	9×10^9	[21]
β -Ga ₂ O ₃ microwire	MF	10^7	4.1×10^4	4.1×10^{-3}	1.3×10^{-2}	1.3×10^{-9}	9.4×10^{11}	9.4×10^4	[14]

PLD: pulsed laser deposition; MF: mechanical exfoliation; RFMS: radio frequency magnetron sputtering; mist CVD: mist chemical vapor eposition; HVPE: halide vapor phase epitaxy

2.4 重复性测试与响应时间分析

良好的稳定性和瞬态响应也是决定器件性能的重要指标。如图5(a)所示,将器件置于254 nm UV下进行周期性触发并绘制 $I-t$ 曲线。不同光强下的光电流(读取电压为10 V)具有良好的区分度。且器件在多次循环后依然表现出近乎相同的响应,体现了器件良好的稳定性。进一步固定光强为 $548 \mu\text{W}/\text{cm}^2$,改变偏压进行上述测试,依然可以得出同样的结论。

从图5(a)、(b)中还可提取响应速度的相关参数:上升时间和下降时间。上升时间(t_r)定义为响应曲线从稳态值10%上升到稳态值90%所需的时间,下降时间(t_d)定义为响应曲线从稳态值90%下降到稳态值

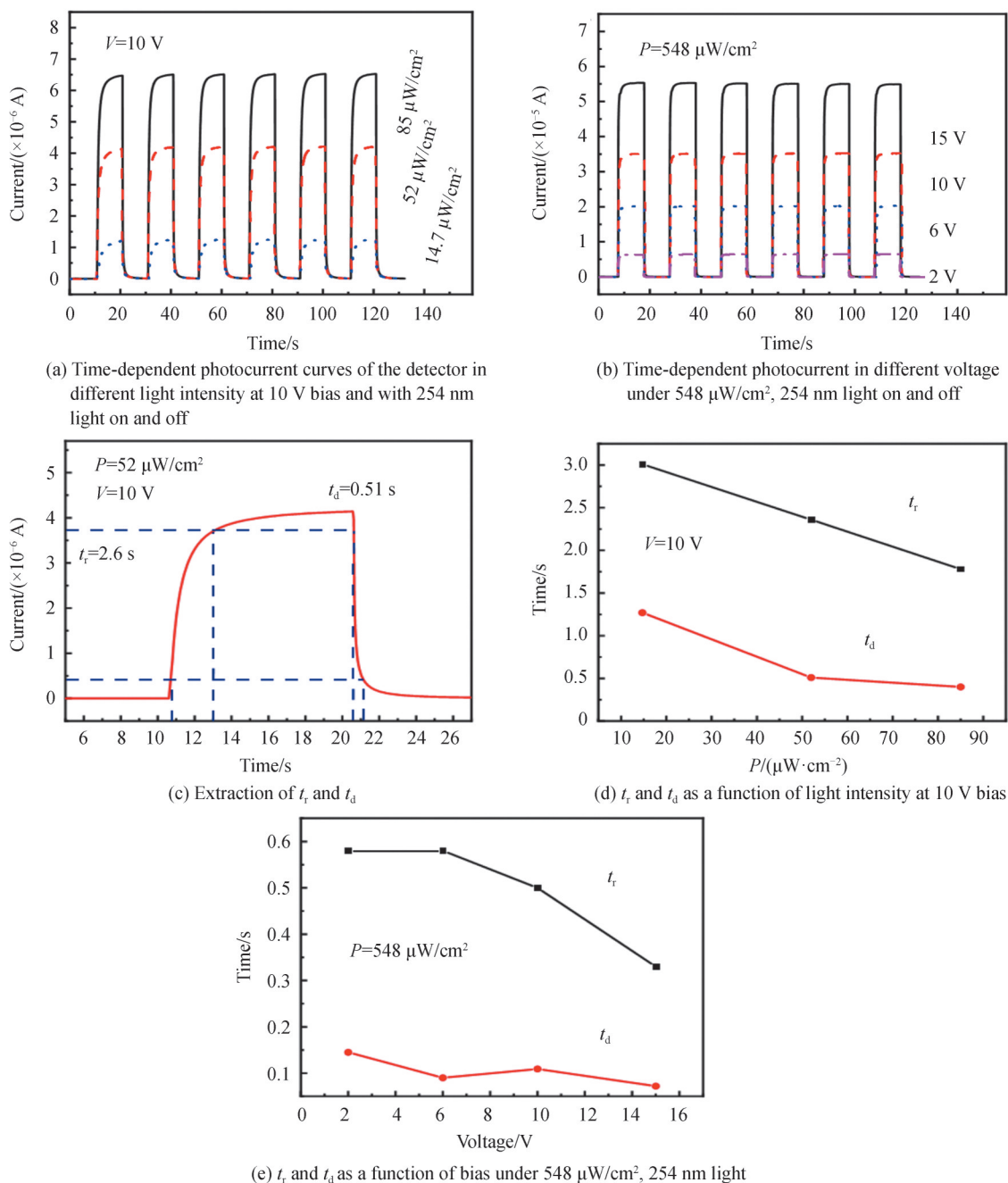


图5 不同条件下MSM Ga_2O_3 探测器的 $I-t$ 曲线及响应时间
Fig. 5 $I-t$ curve and respond time of MSM Ga_2O_3 PD under different conditions

10% 所需的时间。在图 5(c) 中, 以光强 $P=52 \mu\text{W}/\text{cm}^2$, 偏压为 10 V 的响应曲线为例, 显示了上升/下降时间的提取方法。将不同光强、电压下的 t_r 、 t_d 分别提取并绘制出折线图 5(d)、(f)。分析两图可得出: 下降时间小于上升时间; 上升/下降时间随着光强的增大而减小, 响应速度由此变快, 是由于更高的光功率促使更多的电子-空穴对产生^[30-31]; 当光强为 $548 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ 时, 响应时间明显缩短, 达到 0.1 s 量级, 上升/下降时间随电压的增大而减小, 这是由于更高的电场强度加快了载流子的产生和复合。

3 X 射线性能测试与分析

3.1 X 射线性能测试

为了探究实现日盲紫外-X 射线双波段探测的可能性, 还探究了器件在不同能量、剂量率的 X 射线照射下电流关于电压的变化关系, 绘制成 $I-V$ 曲线。图 6(a)、(b) 显示出器件对 X 射线有很好的响应, 且对不同剂

量率下的X射线有很好的区分度。对于X射线探测器,灵敏度 S 定义为

$$S=q/D=Q/AD't \quad (3)$$

式中, q 为电荷密度, D 为X射线在检测器上的照射剂量, Q 为X射线引起的总电荷, A 为照射面积, D' 为X射线的剂量率, t 为X射线曝光时间。当X射线能量分别为60、70 keV时,经计算,器件在10 V下分别实现了 $1.91 \times 10^4 \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{Gy}^{-1}$ 、 $1.42 \times 10^4 \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{Gy}^{-1}$ 的超高灵敏度,说明器件对X射线具有极佳的探测能力。

除此之外,为了对不同剂量率X射线照射下的光电流进行研究,绘制了在10 V偏压下电流随时间的变化曲线。如图6(c)所示,光电流随着X射线(60 keV)剂量率的增大而明显增大。对响应曲线进行更加细致的研究发现,其响应过程较为缓慢,下降过程中电流先迅速减小,随后缓慢降低,趋于平缓,但难以恢复到暗电流量级。

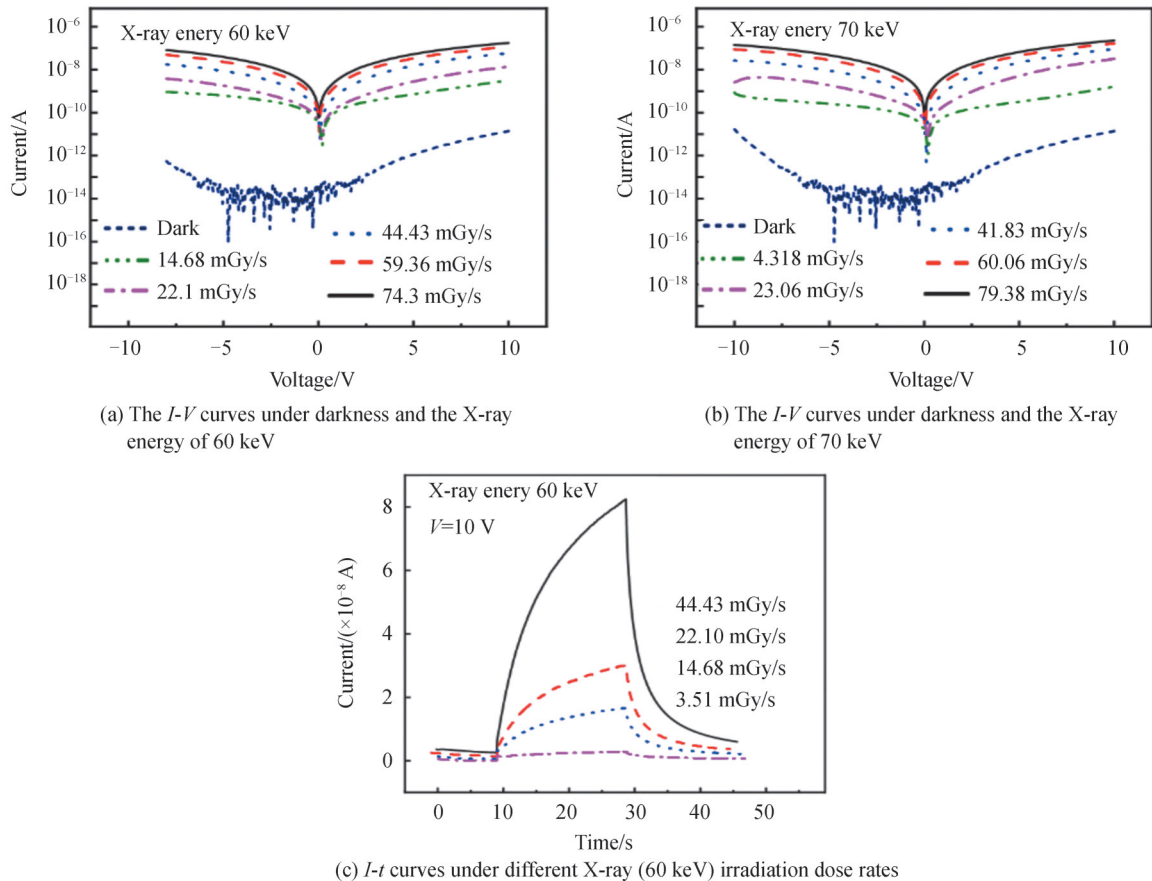


图6 MSM Ga_2O_3 探测器的X射线响应测试
Fig. 6 X-ray response test of MSM Ga_2O_3 PD

3.2 探测机理分析

Ga_2O_3 材料对X射线探测存在以下潜在增益机制:1)被吸收的X射线光子以碰撞的形式激发被束缚电子,其余能量转化为电子动能^[32-33],高能电子与原子相互作用转移多余能量^[34-35]。一方面产生电子-空穴对,另一方面,高能电子离化 Ga_2O_3 材料中的本征氧空位^[35-37],使X射线在 Ga_2O_3 中产生大量可探测载流子,从而表现较高的量子效率;2)X射线照射下,界面陷阱对空穴的俘获,会使界面处的肖特基势垒降低^[14-17];3)材料中的深能级陷阱对载流子的俘获可以延长载流子寿命,减少电子-空穴的复合^[37]。上述高的量子效率、光致势垒降低效应及长的载流子寿命共同导致了 Ga_2O_3 对X射线探测的高增益机制。根据美国国家标准与技术研究院(NIST)数据库中关于衰减系数的数据和吸收效率公式计算,70 nm薄膜对60、70 keV能量射线的吸收效率约为 $6.9 \times 10^{-3}\%$ 和 $4.1 \times 10^{-3}\%$ 。虽然对60、70 keV能量的射线理论吸收效率较低,但上述潜在增益机制弥补了 Ga_2O_3 薄膜吸收效率不足的问题,使器件表现出了对60、70 keV X射线的超高灵敏度。表2对比了不同X射线探测器等效厚度灵敏度,展示了器件在单位厚内部领先的灵敏度性能。

表2 不同X射线探测器等效厚度灵敏度
Table 2 Equivalent thickness sensitivity of different X-ray detectors

Material	Thickness $d/\mu\text{m}$	Sensitivity		X-ray energy/keV	Ref.
		$S/(\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{Gy}^{-1})$	$(S/d)/(\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-3}\cdot\text{Gy}^{-1})$		
$\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$	7×10^{-2}	1.91×10^4	2.72×10^9	60	This work
amorphous Ga_2O_3	0.25	6.77	2.71×10^5	40	[34]
$\epsilon\text{-Ga}_2\text{O}_3$	0.4	1.9×10^4	4.75×10^8	30	[42]
$\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3:\text{Mg}$	1 000	338.9	3.40×10^3	16	[35]
MAPbBr_3	2 000	80	400	50	[5]
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$	0.6	1.5	25 000	8	[43]
$\alpha\text{-Se}$	200	20	1 000	20	[31]
CsPbBr_3	1 000	17.7	177	2.5	[44]
$\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$	100	40	4 000	<45	[45]
GaN	356	0.17	5	30	[3]

高能电子增益过程需要一定的时间,此外,氧空位和其他深能级陷阱不断俘获载流子同时又缺乏快速的脱俘获过程^[38-39],导致上升曲线呈现缓慢爬坡的慢速响应。当X射线光照停止时,离化氧空位的还原过程和被俘获载流子的释放过程延缓了光电流下降的速度^[40-41]。所以,探究合适的生长条件以提高 Ga_2O_3 晶体质量并控制最佳的氧空位浓度,使器件在响应度和响应速度上实现很好的平衡,是提升器件性能的重要方法,也是 Ga_2O_3 光电探测器亟待解决的问题。

4 结论

利用MOCVD生长70 nm的高质量超薄 Ga_2O_3 膜,设计并制造了MSM结构光电探测器。器件不仅实现了超高综合性能的SBUV探测,而且对X射线具有极高的灵敏度。在SBUV探测方面,该器件达到了 5.5×10^7 的PDCR, 4.65×10^{15} Jones的探测率, $3.53\times 10^4\%$ 的EQE, 72.2 A/W 的响应度;在X射线探测方面,器件实现了 $1.91\times 10^4\ \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{Gy}^{-1}$ 的超高灵敏度。两者的综合性能皆在已报道的 Ga_2O_3 探测器中名列前茅,等效厚度内的性能更是遥遥领先,说明MOCVD对 Ga_2O_3 薄膜质量的提升可以使器件在薄的厚度下达到优越的性能。此器件具有初步日盲和X射线双功能探测的能力,为超薄日盲紫外和X射线探测器提供了一种有益的参考,但仍需要更多详细的探究去验证其商用潜力。

参考文献

- [1] XIE C, LU X T, TONG X W, et al. Recent progress in solar-blind deep-ultraviolet photodetectors based on inorganic ultrawide bandgap semiconductors[J]. *Advanced Functional Materials*, 2019, 29(9): 1806006.
- [2] ZOU Y, ZHANG Y, HU Y, et al. Ultraviolet detectors based on wide bandgap semiconductor nanowire: a review[J]. *Sensors*, 2018, 18(7): 2072.
- [3] ZHOU L, LU X, WU J, et al. Self-powered fast-response X-ray detectors based on vertical GaN p-n diodes[J]. *IEEE Electron Device Letters*, 2019, 40(7): 1044-1047.
- [4] YAKUNIN S, SYTNYK M, KRIEGNER D, et al. Detection of X-ray photons by solution-processed organic-inorganic perovskites[J]. *Nature Photonics*, 2015, 9(7): 444-449.
- [5] WEI H, FANG Y, MULLIGAN P, et al. Sensitive X-ray detectors made of methylammonium lead tribromide perovskite single crystals[J]. *Nature Photonics*, 2016, 10(5): 333-339.
- [6] ZHANG J, SHI J, QI D C, et al. Recent progress on the electronic structure, defect, and doping properties of Ga_2O_3 [J]. *APL Materials*, 2020, 8(2): 020906.
- [7] LU X, ZHOU L, CHEN L, et al. X-ray detection performance of vertical schottky photodiodes based on a bulk $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ substrate grown by an EFG method[J]. *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, 2019, 8(7): Q3046-Q3049.
- [8] CHEN X H, HAN S, LU Y M, et al. High signal/noise ratio and high-speed deep UV detector on $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ thin film composed of both (400) and (-201) orientation $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ deposited by the PLD method[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 747: 869-878.
- [9] XU Y, AN Z, ZHANG L, et al. Solar blind deep ultraviolet $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ photodetectors grown on sapphire by the Mist-CVD method[J]. *Optical Materials Express*, 2018, 8(9): 2941.
- [10] XU Y, CHENG Y, 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]. *Advanced Materials Technologies*, 2021, 6(6): 2001296.
- [11] ABBENE L, SORDO S D, CAROLI E, et al. Hard x-ray response of pixellated CdZnTe detectors[J]. *Journal of Applied Physics*, 2009, 105(12): 124508.
- [12] SORDO S D, ABBENE L, CAROLI E, et al. Progress in the development of CdTe and CdZnTe semiconductor radiation detectors for astrophysical and medical applications[J]. *Sensors (Basel)*, 2009, 9(5): 3491-3526.
- [13] KIM Y C, KIM K H, SON D Y, et al. Printable organometallic perovskite enables large-area, low-dose X-ray imaging[J]. *Nature*, 2017, 550(7674): 87-91.
- [14] SHAN, DAOYOU, GUO, et al. Ultrasensitive, superhigh signal-to-noise ratio, self-powered solar-blind photodetector based on n-Ga₂O₃/p-CuSCN core-shell microwire heterojunction[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(38): 35105-35114.
- [15] LIU J S, SHAN C X, LI B H, et al. High responsivity ultraviolet photodetector realized via a carrier-trapping process[J]. *Applied Physics Letters*, 2010, 97(25): 251102.
- [16] XIE F, LU H, XIU X, et al. Low dark current and internal gain mechanism of GaN MSM photodetectors fabricated on bulk GaN substrate[J]. *Solid-State Electronics*, 2011, 57(1): 39-42.
- [17] SINGH PRATIYUSH A, KRISHNAMOORTHY S, VISHNU SOLANKE S, et al. High responsivity in molecular beam epitaxy grown β -Ga₂O₃ metal semiconductor metal solar blind deep-UV photodetector[J]. *Applied Physics Letters*, 2017, 110(22): 221107.
- [18] QIN Y, LI L, ZHAO X, 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.
- [19] LIU Z, HUANG Y, ZHANG C, et al. Fabrication of ϵ -Ga₂O₃ solar-blind photodetector with symmetric interdigital Schottky contacts responding to low intensity light signal[J]. *Journal of Physics D Applied Physics*, 2020, 53(29): 295109.
- [20] ZHANG L, XIU X, LI Y, et al. Solar-blind ultraviolet photodetector based on vertically aligned single-crystalline β -Ga₂O₃ nanowire arrays[J]. *Nanophotonics*, 2020, 9(15): 4497-4503.
- [21] LI Z, LIU Y, ZHANG A, et al. Quasi-two-dimensional β -Ga₂O₃ field effect transistors with large drain current density and low contact resistance via controlled formation of interfacial oxygen vacancies[J]. *Nano Research*, 2019, 12(1): 143-148.
- [22] KIM S, OH S, KIM J. Ultrahigh deep-UV sensitivity in graphene-gated β -Ga₂O₃ phototransistors[J]. *ACS Photonics*, 2019, 6(4): 1026-1032.
- [23] LI Z, HAO Y, ZHANG C, et al. Flexible solar-blind Ga₂O₃ ultraviolet photodetectors with high responsivity and photo-to-dark current ratio[J]. *IEEE Photonics Journal*, 2019, 11(6): 1-9.
- [24] LIU Y, DU L, LIANG G, et al. Ga₂O₃ field-effect-transistor-based solar-blind photodetector with fast response and high photo-to-dark current ratio[J]. *IEEE Electron Device Letters*, 2018, 39(11): 1696-1699.
- [25] YOU D, XU C, ZHAO J, et al. Vertically aligned ZnO/Ga₂O₃ core/shell nanowire arrays as self-driven superior sensitivity solar-blind photodetectors[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2019, 7(10): 3056-3063.
- [26] GUO D, SU Y, SHI H, et al. Self-powered ultraviolet photodetector with superhigh photoresponsivity (3.05 A/W) based on the GaN/Sn:Ga₂O₃ pn junction[J]. *ACS Nano*, 2018, 12(12): 12827-12835.
- [27] WANG H, CHEN H, LI L, et al. High responsivity and high rejection ratio of self-powered solar-blind ultraviolet photodetector based on PEDOT:PSS/ β -Ga₂O₃ organic/inorganic p-n junction[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2019, 10(21): 6850-6856.
- [28] LI S, YAN Z, LIU Z, et al. A self-powered solar-blind photodetector with large Voc-enhancing performance based on the PEDOT:PSS/Ga₂O₃ organic-inorganic hybrid heterojunction[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2020, 8(4): 1292-1300.
- [29] OH S, MASTRO M A, TADJER M J, et al. Solar-blind metal-semiconductor-metal photodetectors based on an exfoliated β -Ga₂O₃ micro-flake[J]. *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, 2017, 6(8): Q79-Q83.
- [30] ZHANG D, ZHENG W, LIN R C, et al. High quality β -Ga₂O₃ film grown with N₂O for high sensitivity solar-blind-ultraviolet photodetector with fast response speed[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 735: 150-154.
- [31] KASAP S O. X-ray sensitivity of photoconductors: application to stabilized a-Se[J]. *Journal of Physics D Applied Physics*, 2000, 33(21): 2853.
- [32] LIU J, SHABBIR B, WANG C, et al. Flexible, printable soft-X-ray detectors based on all-inorganic perovskite quantum dots[J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(30): 1901644.
- [33] OU X, QIN X, HUANG B, et al. High-resolution X-ray luminescence extension imaging[J]. *Nature*, 2021, 590(7846): 410-415.
- [34] LIANG H, CUI S, SU R, et al. Flexible X-ray detectors based on amorphous Ga₂O₃ thin films[J]. *ACS Photonics*,

- 2018, 6(2): 351-359.
- [35] CHEN J, TANG H, LIU B, et al. High-performance X-ray detector based on single-crystal beta-Ga₂O₃:Mg[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2021, 13(2): 2879-2886.
- [36] LEE M, LEE W, CHOI S, et al. Brain-inspired photonic neuromorphic devices using photodynamic amorphous oxide semiconductors and their persistent photoconductivity[J]. Advanced Materials, 2017, 29(28): 1700951.
- [37] ZHOU C, LIU K, CHEN X, et al. Performance improvement of amorphous Ga₂O₃ ultraviolet photodetector by annealing under oxygen atmosphere[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 840: 155585.
- [38] LU X, ZHOU L, CHEN L, et al. Schottky X-ray detectors based on a bulk β-Ga₂O₃ substrate [J]. Applied Physics Letters, 2018, 112(10): 103502.
- [39] HANY I, YANG G, CHUNG C C. Fast X-ray detectors based on bulk β-Ga₂O₃ (Fe)[J]. Journal of Materials Science, 2020, 55(22): 9461-9469.
- [40] ZHOU H T, CONG L J, MA J G, et al. High-performance high-temperature solar-blind photodetector based on polycrystalline Ga₂O₃ film[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 847: 156536.
- [41] NRT A, MJ B, LEI P A, et al. Large area vertical Ga₂O₃ schottky diodes for X-ray detection[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, 2021, 1013: 165664.
- [42] ZHANG Z, CHEN Z, CHEN M, et al. ε-Ga₂O₃ thin film avalanche low-energy X-ray detectors for highly sensitive detection and fast-response applications[J]. Advanced Materials Technologies, 2021, 6(4): 2001094.
- [43] YAKUNIN S, SYTNYK M, KRIEGNER D, et al. Detection of X-ray photons by solution-processed lead halide perovskites[J]. Nature Photonics, 2015, 9(7): 444-449.
- [44] LIU J, SHABBIR B, WANG C, et al. Perovskite X-ray detectors: Flexible, printable soft-X-ray detectors based on All-inorganic perovskite quantum dots[J]. Advanced Materials, 2019, 31(30): 1970214.
- [45] LI H, SHAN X, NEU J N, et al. Lead-free halide double perovskite-polymer composites for flexible X-ray imaging[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2018, 6(1): 11961-11967.

Foundation item: National Natural Science Foundation of China (Nos. 61925110, U20A20207, 61821091, 62004184, 62004186, 51961145110), Strategic Priority Research Program of the Chinese Academy of Sciences (No. XDB44000000), Key Research Program of Frontier Sciences of Chinese Academy of Sciences (No. QYZDB-SSW-JSC048), Key-Area Research and Development Program of Guangdong Province (No. 2020B010174002), Fundamental Research Funds for the Central Universities (Nos. WK2100000014, WK2100000010), China Postdoctoral Science Foundation (Nos. 2020M671895, BX20200320)