

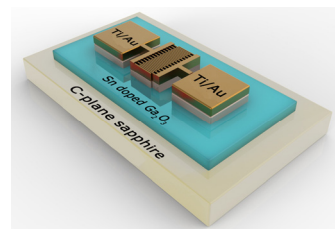


DOI: 10.12086/oe.2019.190011

Sn 掺杂对 Ga₂O₃ 基日盲紫外探测器性能的影响研究

侯爽, 刘庆, 邢志阳, 钱凌轩*, 刘兴钊

电子科技大学电子薄膜与集成器件国家重点实验室, 四川 成都 611731



摘要: 为了提高 Ga₂O₃ 基日盲紫外探测器的性能, 本文使用分子束外延方法对 β -Ga₂O₃ 薄膜进行 Sn 掺杂, 并制备成 MSM 型日盲紫外探测器。结果表明, Sn 掺杂可以改变薄膜晶体结构, 使氧化镓薄膜由单晶向多晶相转变。同时, Sn 掺杂紫外探测器的光电流和响应度相比于未掺杂器件产生了较大的提升, 在 254 nm、42 μ W/cm² 紫外光照下, Sn 源温度 900 °C 制备的薄膜探测器响应度为 444.51 A/W, 远高于未掺杂器件。此外, 器件的 -3 dB 截止波长从 252 nm 调整到 274 nm, 表明 Sn 掺杂可以有效调控紫外响应的波长。Sn 掺杂也会引入杂质能级, 导致器件时间响应特性变差。

关键词: Sn 掺杂; β -氧化镓; 日盲紫外探测器; 响应度

中图分类号: TB872; TN23

文献标志码: A

引用格式: 侯爽, 刘庆, 邢志阳, 等. Sn 掺杂对 Ga₂O₃ 基日盲紫外探测器性能的影响研究[J]. 光电工程, 2019, 46(10): 190011

Effects of Sn doping on Ga₂O₃-based solar blind photodetectors

Hou Shuang, Liu Qing, Xing Zhiyang, Qian Lingxuan*, Liu Xingzhao

State Key Laboratory of Electronic Thin Films and Integrated Devices, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu, Sichuan 611731, China

Abstract: In order to improve the performance of Ga₂O₃-based photodetectors (PDs), Sn-doped gallium oxide thin films were prepared on sapphire substrates by molecular beam epitaxy system. The influence of Sn doping on both Ga₂O₃ crystal structure and photoelectric properties of metal-semiconductor-metal (MSM) PDs were investigated. X-ray diffraction shows that gallium oxide films change from single crystal to polycrystalline phase when increasing the growth temperature of SnO₂. When 254 nm and 42 μ W/cm² light was used, the responsivity of Sn-doped Ga₂O₃ photodetectors reached 444.51 A/W. Compared with the undoped β -Ga₂O₃ PDs, the photocurrent and responsivity of Sn-doped PDs were almost increased by two orders of magnitude, suggesting the improvement on PD performance. Spectral response shows that the cut-off wavelength of Sn-doped PDs changes from 252 nm to 274 nm by increasing Sn dose, which reveals an efficient way toward the development of the UV PDs focus on longer wavelengths. However, Sn doping also introduces impurity levels, resulting in poor time response of the MSM PDs.

Keywords: Sn doping; β -Ga₂O₃; solar blind ultraviolet photodetector; responsivity

Citation: Hou S, Liu Q, Xing Z Y, *et al.* Effects of Sn doping on Ga₂O₃-based solar blind photodetectors[J]. *Opto-Electronic Engineering*, 2019, 46(10): 190011

收稿日期: 2019-01-11; 收到修改稿日期: 2019-03-14

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(61504022); 中央高校基本科研业务费(ZYGX2018J026)

作者简介: 侯爽(1993-), 女, 硕士研究生, 主要从事电子信息材料与元器件的研究。E-mail: houshuang@std.uestc.edu.cn

通信作者: 钱凌轩(1981-), 男, 博士, 副教授, 主要从事半导体器件与材料的研究。E-mail: lxqian@uestc.edu.cn

1 引言

近年来,紫外区域的光电探测技术在民用及军事领域中得到了广泛应用,引起了人们的高度重视。日盲紫外是指波长在 200 nm~280 nm 的紫外波段(UV-C)。由于该波段的紫外线被大气中的臭氧层强烈吸收,难以达到地球表面,因此被叫做“日盲紫外”。地球表面没有太阳光的日盲紫外干扰,同时日盲紫外也不会由地面传输到大气层外,因此日盲紫外技术具有抗干扰能力强的先天优势^[1]。日盲紫外的应用非常广泛,可用于燃烧过程检测、臭氧检测、天基紫外预警、导弹告警及太空探索等领域^[2-3],具有可观的发展前景。

制备日盲紫外探测器时,通常选用对日盲紫外敏感的半导体材料。硅基二极管是紫外光电探测最常用的器件。但硅的禁带宽度较小(1.1 eV~1.3 eV),使用时需要昂贵的高通滤光器和磷光体来避免可见光波段的响应,因此限制了其在紫外探测领域的应用^[4-5]。AlGaIn 是一种优选的日盲紫外半导体材料,使用 AlGaIn 可以制备性能优良的雪崩光电二极管(APD),然而,具有高增益的日盲 AlGaIn APD 的开发仍然受到低 p 型掺杂效率和外延层的高位错密度的限制^[6]。 β -氧化镓(β -Ga₂O₃)薄膜是一种新型的日盲紫外光电材料,具有带隙宽(~4.9 eV)、理化性质稳定的先天优势,非常适合制备日盲紫外光电探测器。目前,越来越多的研究人员将研究重点放到氧化镓基半导体材料上,许多高性能的 β -Ga₂O₃ 薄膜日盲紫外探测器已经被报道^[7-11]。

氧化镓作为一种宽禁带半导体材料,制备过程中会引入 O 空位等缺陷,使 β -Ga₂O₃ 表现出 n 型半导体的特性。但由于氧化镓薄膜的迁移率较低,制备出的氧化镓薄膜通常表现出较差的导电性,影响日盲紫外探测器的性能。为了制备高性能的 β -Ga₂O₃ 日盲紫外探测器,石雄林等^[12]利用铝纳米粒子在氧化镓薄膜表面激发产生局域表面等离子体共振,增强了纳米粒子附近的电场,也增强了薄膜对日盲紫外的吸收,从而提高了探测器的性能。除此之外,掺杂也是一种常见的提高半导体导电性的方法。已有文献报道的氧化镓掺杂元素包括 Si^[13]、Ti^[14]、Sn^[15]、Zn^[16]和 Ge^[17]等。在这些元素中,Sn 的原子半径与 Ga 相似,非常适合进行 Ga₂O₃ 的掺杂。另外,SnO₂ 的带隙为 3.6 eV,Sn 掺杂还可以调节 β -Ga₂O₃ 薄膜的带隙。Orita^[18]课题组在 2002 年利用脉冲激光沉积(pulsed laser deposition, PLD)

的方法生长 Sn 掺杂 Ga₂O₃ 薄膜;2014 年,国内山东大学 Du 等^[19]使用金属有机化学气相沉积法(metal-organic chemical vapor deposition, MOCVD)制备出低电阻率的 Sn 掺杂氧化镓同质外延薄膜。2018 年,Usui 等^[20]使用浮区法(float-zone, FZ)生长出 Sn 掺杂氧化镓单晶。但是使用分子束外延方法制备 Sn 掺杂氧化镓薄膜方面的报道较少,对其器件方面的研究亦是寥寥无几。分子束外延(molecular beam epitaxy, MBE)技术是一种新型的半导体薄膜生长方法,使用 MBE 方法制备出的薄膜晶体完整性好、组分与厚度均匀准确,具有非常广泛的应用前景。本文尝试使用分子束外延方法在蓝宝石衬底上制备 Sn 掺杂氧化镓薄膜并制成金属-半导体-金属(metal-semiconductor-metal, MSM)结构日盲紫外探测器,研究 Sn 掺杂对日盲紫外探测器性能的影响。

结果表明,Sn 掺杂有效地增加了氧化镓日盲紫外探测器的光电流,提高了探测器的响应度,是一种提高探测器性能的有效方法。另外,Sn 的引入导致了探测器光谱响应的红移,可以有效调控紫外响应的波长。但由于引入杂质能级,导致器件时间响应特性变差。

2 实验内容

外延生长的衬底材料为 c 面蓝宝石(Al₂O₃)基片,外延生长之前,分别使用丙酮、酒精和去离子水将蓝宝石基片用超声清洗三分钟。清洗之后的蓝宝石基片用氮气枪吹干,并放在 120 °C 加热台上加热三分钟,去除残留的去离子水。之后,将蓝宝石衬底放入分子束外延设备,外延生长 Sn 掺杂氧化镓薄膜。考虑到 Sn 金属作为源在生长过程中会氧化^[21],影响薄膜生长速率,所以本文选用 SnO₂ 粉末作为 Sn 源进行掺杂 Ga₂O₃ 生长。生长时分别保持 SnO₂ 源温度为 750 °C、850 °C、900 °C,生长室真空度保持为 266.644×10⁻⁵ Pa,外延生长时间为 3 h,薄膜厚度约为 120 nm。同时生长一组未掺杂 β -Ga₂O₃ 薄膜作为对照组。生长完成后,取出样品,放在氮气柜中保存。最后,使用外延生长的 Sn 掺杂 Ga₂O₃ 薄膜制备 MSM 型日盲紫外光电探测器。步骤包括:光刻图形、电子束蒸发沉积 Ti/Au 电极和剥离去胶。器件示意图如图 1 所示,Ti 电极厚度为 20 nm, Au 电极厚度为 100 nm,叉指宽度为 5 μ m,指长 200 μ m,叉指间距为 5 μ m,数量为 20 对。

外延生长的 Ga₂O₃ 薄膜表征以及器件的性能将通过以下测试方法进行分析。薄膜结晶质量通过 X 射线衍射仪(Bede D1)进行检测,使用的 Cu 靶 K α 射线,

$\lambda=0.154\text{ nm}$ ；器件的电流-电压特性和瞬态响应使用 Agilent 4155B 设备进行测试，测试时使用波长为 254 nm 的低压汞灯作为紫外光源；紫外探测器光谱响应系统(Zolix DSR100-X150AUV)用来测试器件在不同波长下的光谱响应。

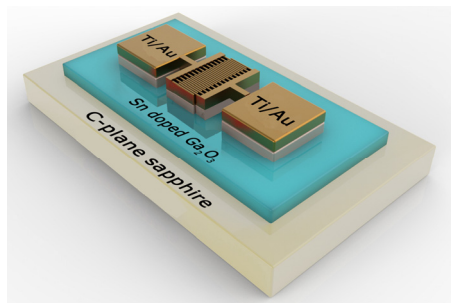


图 1 Ga_2O_3 MSM 型日盲紫外探测器示意图

Fig. 1 The schematic diagram of the Ga_2O_3 MSM solar-blind ultraviolet PD

3 实验结果

图 2 是未掺杂 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 薄膜和不同 SnO_2 源温度下生长的 Ga_2O_3 薄膜的 X 射线衍射(X-ray diffraction, XRD) $\theta\sim 2\theta$ 扫描图谱。从图中可以看到，衍射峰强最高的峰对应的 2θ 角为 41.7° ，该峰为蓝宝石基片对应的(0006)衍射峰。未掺杂 Ga_2O_3 薄膜以及 Sn 掺杂之后的外延薄膜都出现了对应于 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ (-201)、(-402)、和(-603)晶面的衍射峰(PDF#43-1012)，对应的 2θ 角度分别是 18.9° 、 38.3° 和 59.1° ，表明晶体的生长方向是沿着(-201)方向生长。未掺杂薄膜对应的各峰位峰强较强，没有其他杂峰，且每个面的衍射峰半高宽都很小，晶面取向性好。表明未掺杂薄膜为单晶，但是随着 Sn 掺杂的引入，衍射图出现 $2\theta=30.3^\circ$ 与 60.1° 的峰，根据

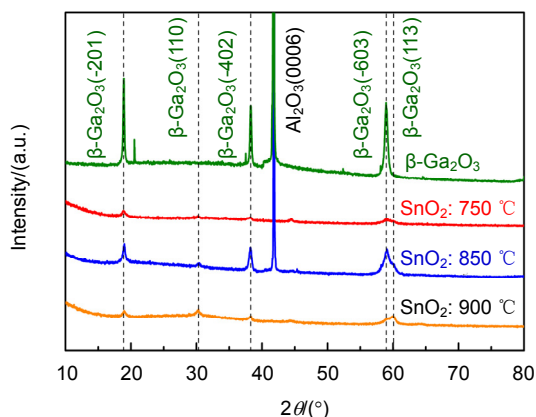


图 2 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 以及不同温度 Sn 掺杂 Ga_2O_3 薄膜 XRD $\theta\sim 2\theta$ 扫描图谱

Fig. 2 XRD spectra of $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ and Sn doped $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ films deposited at different SnO_2 temperatures

粉末衍射联合委员会数据库分析，这两个峰分别是 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 的(110)与(113)峰，Sn 掺杂之后的薄膜逐渐生长为多晶。当 Sn 源温度为 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 时， $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ (113)峰强高于 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ (-603)峰，表明随着 Sn 掺杂量的增加，晶体的结晶质量变差。晶体结构的转变是由于 Sn^{4+} (0.069 nm)的离子半径稍大于 Ga^{3+} (0.062 nm)，因此 Ga^{3+} 离子被 Sn^{4+} 离子替代，或者 Sn^{4+} 离子作为间隙原子出现时， β 相氧化镓的晶体结构受到影响，结晶质量变差。

图 3 是不同 Sn 掺杂 Ga_2O_3 MSM 型探测器的电流电压特性曲线，测试使用的紫外光源波长为 254 nm 。图 3(a)为对数坐标下日盲紫外探测器的暗电流对比图，Sn 掺杂 Ga_2O_3 基 MSM 日盲紫外探测器的暗电流高于未掺杂 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 紫外探测器；图 3(b)为对数坐标下 Ga_2O_3 日盲紫外光电探测器的光电流，由图 3(b)可知，Sn 源温度为 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 的 Sn 掺杂器件光电流相比于未掺杂 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 增加了两个数量级；图 3(c)为线性坐标下无紫外光照的电流电压特性曲线，相比于 Sn 源温度 $750\text{ }^\circ\text{C}$ 的器件，Sn 源温度 $850\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 时暗电流逐渐呈线性增长的趋势，表现出欧姆接触的特性。外加电压为 20 V 时，未掺杂 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 日盲探测器的暗电流为 1.55 nA ，而 SnO_2 源温度 $750\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $850\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 对应的 Sn 掺杂 Ga_2O_3 日盲探测器暗电流分别为 96.89 nA 、 142.83 nA 以及 258.25 nA 。相比于未掺杂器件，Sn 掺杂紫外探测器的暗电流提升了两个数量级，表明 Sn 掺杂明显增加了 Ga_2O_3 薄膜的导电性。在 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 薄膜中， Sn^{4+} 的存在状态包括以下两种：一种是作为替代原子占据晶格中 Ga^{3+} 的位置；另外一种则是 Sn^{4+} 作为间隙原子存在于晶格中。间隙原子的存在会导致原子的平衡位置被破坏而产生晶格畸变。以上两种情况 Sn 都会因价电子的电离而产生电子，使氧化镓薄膜载流子浓度提高，从而降低薄膜的电阻率。

由光电流和暗电流计算得到的响应度对比如图 3(d)所示。响应度是判断光电探测器性能的一个重要指标，响应度的大小体现了光电转换器件对外加光信号的光电转换能力。计算公式如下：

$$R = \frac{I_{\text{ph}} - I_{\text{dark}}}{P_{\lambda} S} \quad (1)$$

其中： I_{ph} 与 I_{dark} 分别表示探测器在外加偏压的光、暗电流； P_{λ} 表示紫外光源的光功率密度，本次实验中使用的低压汞灯光功率密度为 $42\text{ }\mu\text{W}/\text{cm}^2$ ； S 代表光电探测器的有效光照面积。经计算，图 1 所示的日盲紫外光电探测器的有效光照面积为 $3.8\times 10^{-4}\text{ cm}^2$ 。外加电压

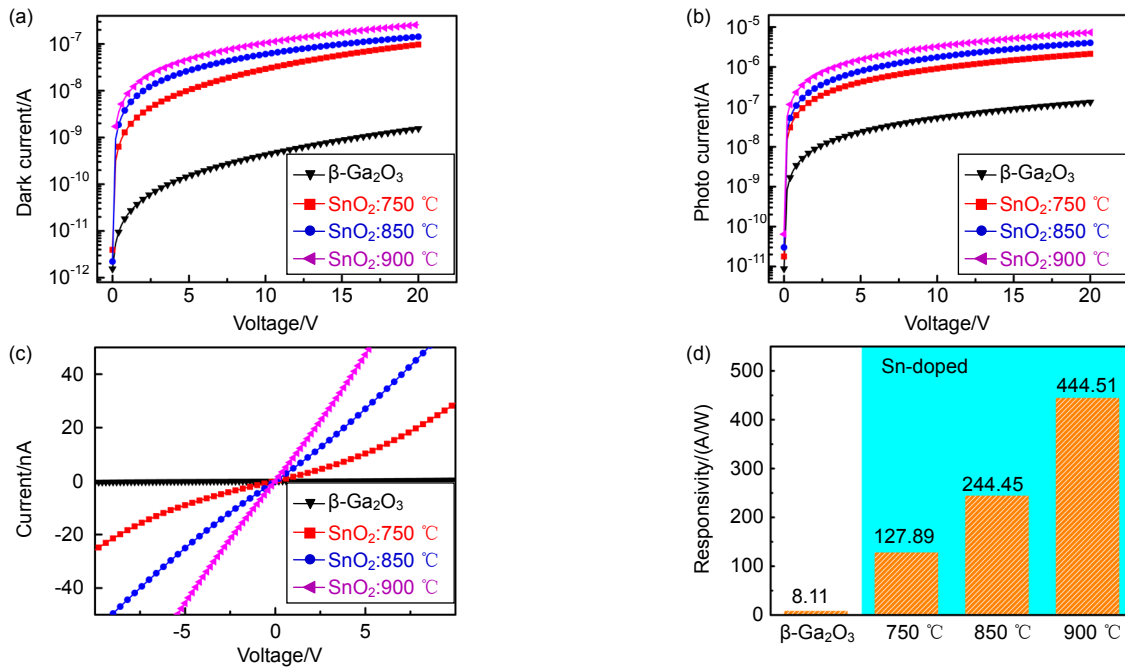


图3 Ga₂O₃ MSM型日盲紫外探测器的电流-电压特性曲线和器件响应度对比。(a) 无紫外光照下的电流电压特性曲线；(b) 254 nm、42 μW/cm²紫外光照下的电流电压特性曲线；(c) 线性坐标无紫外光照下的电流电压特性；(d) 不同Sn掺杂Ga₂O₃对应的器件响应度

Fig. 3 The current-voltage (*I*-*V*) of the Ga₂O₃ MSM PDs with different SnO₂ temperatures. (a) *I*_{dark}-*V* characteristics on a semilogarithmic scale; (b) *I*-*V* characteristics under 254 nm DUV illumination on a semilogarithmic scale; (c) *I*_{dark}-*V* characteristics on a linear scale; (d) Responsivity of Sn-doped Ga₂O₃ MSM PDs with different SnO₂ temperatures

为 20 V 时,未掺杂 Ga₂O₃ 薄膜器件探测器的响应度为 8.11 A/W, Sn 源 750 °C、850 °C、900 °C 对应的器件响应度分别为 127.89 A/W、244.45 A/W 以及 444.51 A/W。如图 3(d) 所示,相比于未掺杂器件,Sn 掺杂器件的响应度提高了两个量级。文献[22]报道的在 SiC 衬底上生长 Ga₂O₃ 薄膜,并由此制备的 MSM 型日盲紫外探测器的光谱响应度只有 2.6 A/W, Sn 掺杂之后的器件响应度产生明显的增加。光电流和响应度增大的主要原因是 Sn 掺杂薄膜导电性的提高。由于 Sn⁴⁺ 的离子半径大于 Ga³⁺, 因此, Sn 的引入导致了一定程度的晶格膨胀,提高了载流子的迁移率,使 Sn 掺杂氧化镓薄膜导电性提高;另外, Sn 的掺杂在氧化镓薄膜中引入了更多的缺陷能级,这些缺陷可以作为陷阱,使探测器产生较大的内部增益。缺陷导致内部增益的增加机制如下^[23]:以 n 型半导体为例,多数载流子为电子,其迁移率较高,渡越时间短于载流子寿命,少数载流子(空穴)运动速度慢,其渡越时间比载流子寿命长,缺陷的存在可以束缚空穴,在这种情况下,电子被快速地扫出探测器,体内空穴多余,另一个电极需提供电子维持电中性,通过这种行为,电子在载流子寿命时间范围内可以来回多次穿过探测器,从而提高了增益,

同时提高探测器的光电流和响应度。

图 4 展现了 20 V 偏压下,不同 Sn 掺杂 Ga₂O₃ 探测器在对数坐标中的光谱响应特性。在日盲紫外波段,Sn 掺杂 Ga₂O₃ 探测器的光响应度远远大于未掺杂 β-Ga₂O₃ 器件;未掺杂器件在 245 nm 处达到了光响应度的峰值,而 Sn 源 750 °C 对应的器件响应度峰值对应波长为 255 nm, 850 °C、900 °C 则在 265 nm 处达到峰值。器件的-3 dB 截止波长由未掺杂器件的 252 nm 增加到 Sn 源 900 °C 的 274 nm,表明 Sn 掺杂的器件对紫外光响应产生了红移,但仍然处于日盲紫外区。响应谱截止波长的变化主要是由于 Sn 掺杂在 Ga₂O₃ 薄膜中引入杂质能级,影响了氧化镓的禁带宽度。另外, SnO₂ 的禁带宽度为 3.6 eV, 小于氧化镓的禁带宽度 4.9 eV。因此,通过调节 Sn 掺杂来调节紫外响应的波长是一种有效的方法。由图 4 可知,Sn 掺杂之后的器件在 280 nm 以上的波段,也产生了较大的响应。相比于未掺杂器件,掺杂之后的器件在中紫外、近紫外的波段响应度远高于未掺杂器件,因此 Sn 掺杂会造成日盲紫外探测精确度的一些损失。通过前置信号放大器等装置可以提高探测器的处理精度,降低噪声,解决信噪比较大的问题。

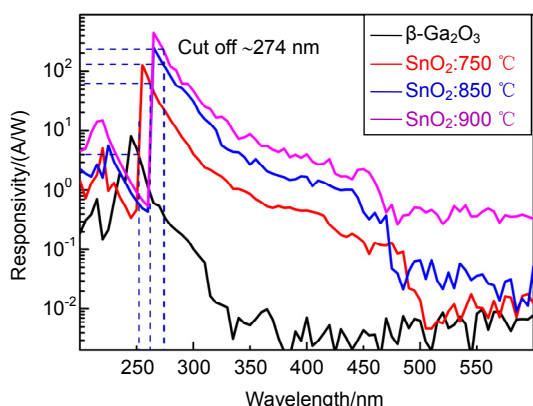


图 4 Ga₂O₃ MSM 型日盲紫外探测器的光谱响应特性

Fig. 4 Spectral response of the Ga₂O₃ MSM PDs on a semilogarithmic scale

Sn 掺杂 Ga₂O₃ 探测器的瞬态响应特性如图 5 所示, 紫外光源的开关时间各为 20 s。从图 5(a)可以发现, 掺杂与未掺杂日盲紫外探测器都可以被 254 nm 的紫外光调制, 测试过程中所有器件都表现出优异的重复性和稳定性。施加紫外光照的情况下, Sn 掺杂 Ga₂O₃

探测器的光电流远远大于未掺杂探测器。图 5(b)为不同 Ga₂O₃ 日盲紫外探测器单个周期归一化瞬态响应的对比图。由图 5(b)可知, Sn 掺杂 β-Ga₂O₃ 探测器的上升时间(最大光电流值的 10% 上升到 90% 所需的时间)小于未掺杂器件, 然而 Sn 掺杂器件的衰减时间(最大光电流值的 90% 衰减到 10% 所需的时间)明显增大, 从未掺杂器件的 0.65 s 增加到 Sn 源 900 °C 掺杂器件的 6.4 s。如图 5(c)、5(d)所示, 使用双指数弛豫方程可以很好地拟合器件的瞬态响应曲线, 拟合方程如下:

$$I = I_0 + A \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + B \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right), \quad (2)$$

式中: I_0 为施加紫外光照或无紫外光照时电流的稳定值, A 、 B 为常数, t 为时间, τ 为弛豫时间常数, τ_r 和 τ_d 分别表示图 5(c)、5(d)中上升沿和下降沿的弛豫时间常数。未掺杂器件的下降时间弛豫常数为 0.30 s, Sn 源温度 900 °C 器件的下降时间可以拟合为两个部分, 分别是 0.34 s 和 6.20 s, 其中快速响应部分是由光源的开关引起的载流子浓度变化导致的, 慢速响应部

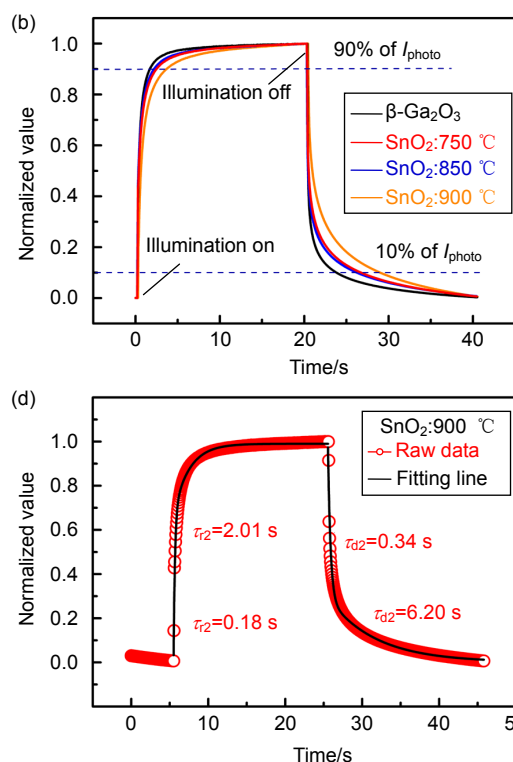
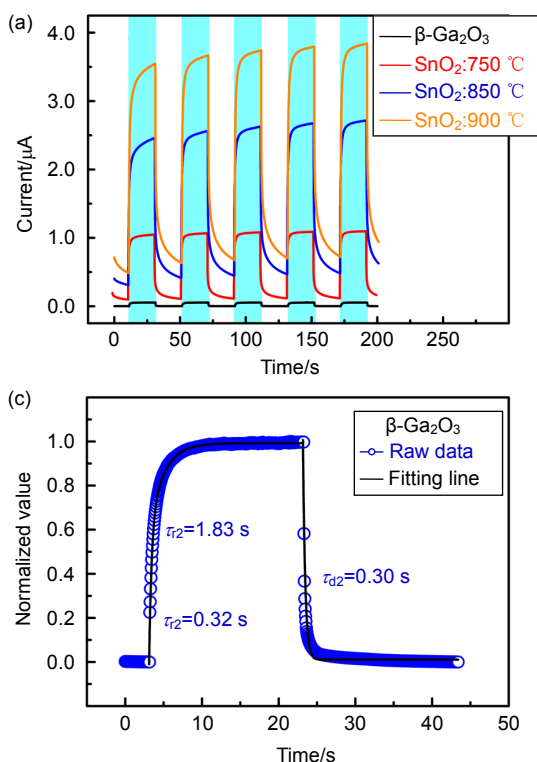


图 5 Ga₂O₃ MSM 型日盲紫外探测器的时间响应特性。(a) 探测器多周期时间响应; (b) 单个周期探测器归一化时间响应; (c) 未掺杂 β-Ga₂O₃ 器件上升和衰减过程的实验数据和拟合曲线; (d) Sn 源 900 °C Ga₂O₃ 器件上升和衰减过程的实验数据和拟合曲线

Fig. 5 Time-dependent photoresponse of the Ga₂O₃ MSM PDs with different SnO₂ temperature. (a) Response for multicycles on a linear scale; (b) Normalized transient response on a linear scale; (c) Experimental and fitted curves of rise and decay processes for β-Ga₂O₃ PDs; (d) Sn doped β-Ga₂O₃ PDs with SnO₂ temperature of 900 °C

分与薄膜的缺陷相关^[10,24], 移除光照后, 被缺陷束缚的载流子将会被释放并复合, 但通常这个过程所需时间较长。衰减时间的延长表明 Sn 的掺杂在 β -Ga₂O₃ 薄膜中引入大量缺陷, 这些缺陷可以作为陷阱阻碍载流子的复合, 导致器件恢复时间延长。缺陷的存在虽然可以增加探测器的内部增益, 提高探测器的响应度, 但也会使器件的持续光电导(PPC)效应加强, 时间响应变差。因此, 探测器的增益和时间响应通常需要折衷考虑。

4 结论

本文研究了利用分子束外延生长了 Sn 掺杂 Ga₂O₃ 薄膜, 并成功制备了 Ga₂O₃ 基日盲紫外探测器。Sn 的掺杂使 β -Ga₂O₃ 发生相变, 出现了 β -Ga₂O₃ 与 ϵ -Ga₂O₃ 共存相。Sn 掺杂可以有效提高探测器的光电流和响应度。主要原因是由于 Sn 掺杂使 β -Ga₂O₃ 薄膜发生晶格膨胀, 使薄膜迁移率增加; 另一方面, Sn 掺杂之后在氧化镓薄膜中引入缺陷能级, 这些缺陷可以作为陷阱, 阻碍载流子的复合, 增大器件的内部增益。同时, Sn 掺杂使器件光谱响应产生红移, 表明 Sn 掺杂可以有效调节紫外响应的波长。但是 Sn 掺杂也会使器件暗电流偏大, 不利于信号的放大与检测。另外, 由于 Sn 的引入, 导致 β -Ga₂O₃ 薄膜出现杂质能级, 阻碍载流子的复合, 导致时间响应变差。

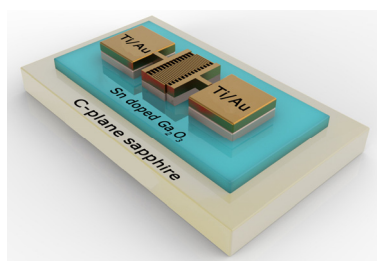
参考文献

- [1] Wang B H, Li T T, Zheng G X. Research of solar blind ultraviolet detection system[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2014, **51**(2): 022202.
王保华, 李妥妥, 郑国宪. 日盲紫外探测系统研究[J]. *激光与光电子学进展*, 2014, **51**(2): 022202.
- [2] Giza R H, Acevedo P A, Bliss J D. Ultraviolet scene simulation for missile approach warning system testing[J]. *Proceedings of SPIE*, 1997, **3084**: 282–291.
- [3] Brown D M, Downey E, Kretchmer J, et al. SiC flame sensors for gas turbine control systems[J]. *Solid-State Electronics*, 1998, **42**(5): 755–760.
- [4] Sang L W, Liao M Y, Sumiya M. A comprehensive review of semiconductor ultraviolet photodetectors: from thin film to one-dimensional nanostructures[J]. *Sensors*, 2013, **13**(8): 10482–10518.
- [5] Razeghi M. Short-wavelength solar-blind detectors-status, prospects, and markets[J]. *Proceedings of the IEEE*, 2002, **90**(6): 1006–1014.
- [6] Dong K X, Chen D J, Zhang Y Y, et al. AlGaIn solar-blind APD with low breakdown voltage[J]. *Opto-Electronic Engineering*, 2017, **44**(4): 405–409.
- [7] Qian L X, Wu Z H, Zhang Y Y, et al. Ultrahigh-responsivity, rapid-recovery, solar-blind photodetector based on highly non-stoichiometric amorphous gallium oxide[J]. *ACS Photonics*, 2017, **4**(9): 2203–2211.
- [8] Guo D Y, Liu H, Li P G, et al. Zero-power-consumption solar-blind photodetector based on β -Ga₂O₃/NSTO heterojunction[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, **9**(2): 1619–1628.
- [9] Qian L X, Zhang H F, Lai P T, et al. High-sensitivity β -Ga₂O₃ solar-blind photodetector on high-temperature pretreated c-plane sapphire substrate[J]. *Optical Materials Express*, 2017, **7**(10): 3643–3653.
- [10] Oh S, Jung Y, Mastro M A, et al. Development of solar-blind photodetectors based on Si-implanted β -Ga₂O₃[J]. *Optics Express*, 2015, **23**(22): 28300–28305.
- [11] Ravadgar P, Horng R H, Yao S D, et al. Effects of crystallinity and point defects on optoelectronic applications of β -Ga₂O₃ epilayers[J]. *Optics Express*, 2013, **21**(21): 24599–24610.
- [12] Shi X L, Liu H Y, Hou S, et al. The applications of surface plasmons in Ga₂O₃ ultraviolet photodetector[J]. *Opto-Electronic Engineering*, 2018, **45**(2): 170728.
石雄林, 刘宏宇, 侯爽, 等. 表面等离子体在氧化镓基紫外探测器中的应用[J]. *光电工程*, 2018, **45**(2): 170728.
- [13] Ueda N, Hosono H, Waseda R, et al. Synthesis and control of conductivity of ultraviolet transmitting β -Ga₂O₃ single crystals[J]. *Applied Physics Letters*, 1997, **70**(26): 3561–3563.
- [14] Matsumoto T, Aoki M, Kinoshita A, et al. Absorption and reflection of vapor grown single crystal platelets of β -Ga₂O₃[J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 1974, **13**(10): 1578.
- [15] Kohei Sasaki, Akito Kuramata, Takekazu Masui, et al. Device-Quality β -Ga₂O₃ Epitaxial Films Fabricated by Ozone Molecular Beam Epitaxy[J]. *Applied Physics Express*, 2012, **5**: 035502.
- [16] Chang P C, Fan Z Y, Tseng W Y, et al. β -Ga₂O₃ nanowires: synthesis, characterization, and p-channel field-effect transistor[J]. *Applied Physics Letters*, 2005, **87**(22): 222102.
- [17] Varley J B, Weber J R, Janotti A, et al. Oxygen vacancies and donor impurities in β -Ga₂O₃[J]. *Applied Physics Letters*, 2010, **97**(14): 142106.
- [18] Orita M, Hiramatsu H, Ohta H, et al. Preparation of highly conductive, deep ultraviolet transparent β -Ga₂O₃ thin film at low deposition temperatures[J]. *Thin Solid Films*, 2002, **411**(1): 134–139.
- [19] Du X J, Li Z, Luan C N, et al. Preparation and characterization of Sn-doped β -Ga₂O₃ homoepitaxial films by MOCVD[J]. *Journal of Materials Science*, 2015, **50**(8): 3252–3257.
- [20] Usui Y, Nakauchi D, Kawano N, et al. Scintillation and optical properties of Sn-doped Ga₂O₃ single crystals[J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2018, **117**: 36–41.
- [21] Sasaki K, Higashiwaki M, Kuramata A, et al. Growth temperature dependences of structural and electrical properties of Ga₂O₃ epitaxial films grown on β -Ga₂O₃ (010) substrates by molecular beam epitaxy[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2014, **392**: 30–33.
- [22] 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]. *Applied Surface Science*, 2019, **471**: 694–702.
- [23] Carrano J C, Li T, Grudowski P A, et al. Comprehensive characterization of metal-semiconductor-metal ultraviolet photodetectors fabricated on single-crystal GaN[J]. *Journal of Applied Physics*, 1998, **83**(11): 6148–6160.
- [24] Guo D Y, Wu Z P, Li P G, et al. Fabrication of β -Ga₂O₃ thin films and solar-blind photodetectors by laser MBE technology[J]. *Optical Materials Express*, 2014, **4**(5): 1067–1076.

Effects of Sn doping on Ga₂O₃-based solar blind photodetectors

Hou Shuang, Liu Qing, Xing Zhiyang, Qian Lingxuan*, Liu Xingzhao

State Key Laboratory of Electronic Thin Films and Integrated Devices, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu, Sichuan 611731, China



The schematic diagram of the Ga₂O₃ MSM solar-blind ultraviolet PD

Overview: Deep ultraviolet (DUV) photodetectors with solar-blind sensitivity (cutoff wavelength shorter than 280 nm) have received much attention because their photo response can be further restricted within the DUV region only even under sun or room illuminations. Solar-blind DUV photodetectors (PDs) are important devices that can be used in various commercial and military applications, such as flame detector, missile plume sensor, and ozone holes' monitor. Currently, Si-based photodiodes are the most commonly used ultraviolet photodetector in the commercial market because of their high compatibility with the highly mature silicon processes. However, expensive and cumbersome Wood's optical filters are required because Si is sensitive to infrared, visible, and near UV lights due to its small bandgap (1.1 eV~1.3 eV). Therefore, PDs based on wide-bandgap (E_g) semiconductors are regarded as more promising alternatives. In recent years, several wide bandgap materials consisting of AlGaN, Ga₂O₃, ZnMgO, BN, and diamond were proposed for solar-blind DUV photodetectors. Among these materials, gallium oxide, which has an E_g of 4.9 eV, is intrinsically suitable for solar-blind photodetection. In the past few years, gallium oxide-based metal-semiconductor-metal (MSM) PDs have been intensively explored.

It is found that the undoped Ga₂O₃ thin films are of n-type conductivity as defects such as oxygen vacancies will be introduced during the preparation process. However, pure β-Ga₂O₃ demonstrates poor conductivity at room temperature because of low electronic mobility, hindering its practical applications based on conductance response. In order to overcome this obstacle, intentionally controlled doping becomes a very important and feasible method. Tetravalent Sn is a superb doping candidate for Ga₂O₃ because it is not only an effective n-type dopant, but also has a close ionic radius with the octahedrally coordinated Ga³⁺. Masahiro Orita group used the method of pulsed laser deposition (PLD) to grow Sn-doped Ga₂O₃ film in 2002; Azuaki Akaiwa prepared a Sn-doped Ga₂O₃ film in 2012 using the spray-assisted mist chemical vapor deposition (mist CVD) method. In 2014, Du Xuejian and others from Shandong University of China used the metal-organic chemical vapor deposition (MOCVD) method to prepare a low-resistivity Sn-doped gallium oxide homoepitaxial film. However, there are few reports on the Sn-doped gallium oxide thin films preparation of molecular beam epitaxy (MBE), which is a new and widely used film preparation technology developed with the improvement of semiconductor crystal quality requirements. In this work, we explored the growth of Sn doped Ga₂O₃ film on sapphire substrates by MBE method. Solar-blind photodetectors with MSM structure based on Sn doped Ga₂O₃ thin films were fabricated and compared with the undoped PDs. Result shows that photocurrent and responsivity almost increased by two order of magnitude for Sn doped devices, suggesting devices performance of PD can be improved by doping Sn in Ga₂O₃ films.

Citation: Hou S, Liu Q, Xing Z Y, *et al.* Effects of Sn doping on Ga₂O₃-based solar blind photodetectors[J]. *Opto-Electronic Engineering*, 2019, 46(10): 190011

Supported by National Natural Science Foundation of China (61504022) and Fundamental Research Funds for the Central Universities (ZYGX2018J026)

* E-mail: lxqian@uestc.edu.cn