

〈综述与评论〉

氧化物基紫外探测器的研究进展

贾梦涵^{1,3}, 唐利斌^{2,3}, 左文彬^{2,3}, 王方³, 姬荣斌², 项金钟^{1,3}

(1. 云南大学 物理与天文学院, 云南 昆明 650500;

2. 昆明物理研究所, 云南 昆明 650223;

3. 云南省先进光电材料与器件重点实验室, 云南 昆明 650223)

摘要: 随着紫外探测技术的不断发展, 氧化物材料在紫外探测领域表现出传统探测器所不具备的优点而成为近年研究的热点, 是继红外探测技术之后又一快速发展的军民两用探测技术。然而, 氧化物基紫外光电探测器的广泛应用, 仍然面临一些问题。本文对国内外紫外探测技术的应用和发展历史进行了概述, 并对3种金属氧化物紫外探测材料的晶体结构、性质及其器件研究进展进行了概括和讨论。最后, 针对氧化物基紫外探测材料及器件在研究中所面临的问题, 进行了分析, 并对氧化物基紫外探测技术的发展进行了总结与展望。

关键词: 光电探测; 氧化物基材料; 紫外探测器

中图分类号: TN204 文献标识码: A 文章编号: 1001-8891(2020)12-1121-13

Progress in Oxide-based Ultraviolet Detectors

JIA Menghan^{1,3}, TANG Libin^{2,3}, ZUO Wenbin^{2,3}, WANG Fang³, JI Rongbin², XIANG Jinzhong^{1,3}

(1. School of Physics and Astronomy, Yunnan University, Kunming 650500, China;

2. Kunming Institute of Physics, Kunming 650223, China;

3. Yunnan State Key Laboratory of Advanced Photoelectric Materials and Devices, Kunming 650223, China)

Abstract: With the development of ultraviolet detection technology, oxide materials showing the unique advantages in the field of ultraviolet detection, which the traditional detectors didn't possess, and becoming a hot research topic in recent years. It is a fast-developing dual-purpose detection technology after the infrared detection technology. However, the wide applications of oxide-based ultraviolet detectors still face challenges. In this paper, we have summarized the applications and development histories of the ultraviolet detection technology at home and abroad. The crystal structures, properties and progresses in devices of three kinds of metal oxide ultraviolet materials are summarized and discussed. In the end, the problems in the research of the oxide-based ultraviolet detection materials and devices are analyzed, and the development of the oxide-based ultraviolet detection technology is summarized and prospected.

Key words: photoelectric detection, oxide-based materials, ultraviolet detectors

0 引言

紫外探测技术是以紫外光(波长范围在10~400 nm之间)辐射的大气传输与衰减特性和高性能紫外光学

传感器为基础的一门新技术。紫外探测技术较早出现于20世纪50年代, 随后步入实质性的研究与应用是在同世纪80年代。当时, 由于主要应用于军事领域, 因此各个国家对紫外探测技术的研究工作是在严格

收稿日期: 2020-11-27; 修订日期: 2020-12-10.

作者简介: 贾梦涵(1993-), 女, 博士研究生, 研究方向是光电材料。

通信作者: 唐利斌(1978-), 男, 研究员级高级工程师, 博士生导师, 主要从事光电材料与器件的研究。E-mail: scitang@163.com。

项金钟(1963-), 男, 教授, 主要从事低维物理、纳米结构材料及光电应用研究。E-mail: jzhxiang@ynu.edu.cn。

基金项目: 国家重点研发计划(2019YFB2203404); 云南省创新团队项目(2018HC020); 自然科学基金项目(11864044)。

保密的情况下开展的。但是随着紫外探测技术在军事领域的不断发展，它的实际应用也开始向民用领域扩展，并且发展的非常迅速和全面^[1-2]。图1为国内外有关紫外探测技术在军事和民用领域的典型应用。在军事上，主要应用于导弹预警、紫外/红外复合制导、紫外通讯^[3]、生化分析等方面，图中导弹预警为美国诺思罗普·格鲁曼公司生产的第四代导弹预警系统，紫外/红外复合制导为美国 FIM-92 毒刺导弹。在民用上，主要用来探测太阳紫外辐射强度、火灾探测、臭氧检测^[4]、公安侦查等，图中臭氧检测为国产 FY-3 号卫星紫外臭氧探测仪，公安侦查为 Nikon 刑侦紫外相机。同时，紫外探测还可应用于分析病变细节和检测细胞病变^[5-6]。一直以来，紫外探测技术备受国内外学者和研究人员的高度关注，是继红外探测技术之后又一快速发展的军民两用探测技术。

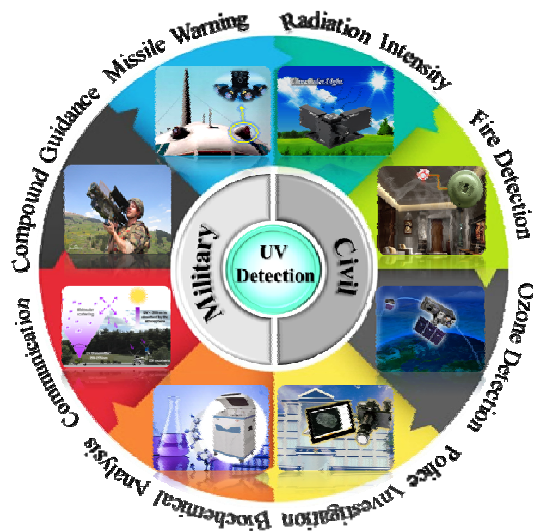


图1 紫外探测技术的应用案例

Fig.1 Application cases of the ultraviolet detecting technique

紫外探测技术得以发展的关键是要研制出低噪声、小体积且具有高灵敏度的一类紫外探测器。紫外探测器是将一种紫外波段的电磁辐射信息转换成另一种易被接收处理信息的传感器。紫外探测器的发展历程大致分为3个阶段：最初，紫外探测器的代表是光电倍增管和真空管紫外传感器，前者紫外灵敏度低，后者体积大、不便于携带等，使其实际应用大受局限；后来，基于半导体技术的发展，紫外探测器开始采用硅基光电二极管，但其光谱响应峰值出现在可见光（400~760 nm）区域，需要在器件前面加上多个昂贵的滤光片，以期消除紫外光以外的光（可见光、红外光等）对探测结果的干扰，这样一来不但增加了成本也增大了体积和重量，并且精度较差；再后来，随着纳米科学与技术的发展，一些宽禁带新型紫外探测材料的出现，如 SiC（禁带宽度 $E_g=2.9\text{ eV}$ ）、GaN

（ $E_g=3.5\sim 6.2\text{ eV}$ ）等，可以在太阳盲区下工作，避免了使用昂贵笨重的滤光器，据此研制出的 SiC 基和 GaN 基紫外探测器均具有良好的光电探测性能，噪音低、灵敏度高、光谱响应峰值在紫外光区、精度较高等^[7]。

近年来，新型宽禁带金属氧化物半导体材料的出现为紫外探测器的研究与发展提供了新的路径和方向。据相关文献报道^[8-10]，可以看出，基于氧化物半导体材料所制备出的探测器具有传统的 SiC 基和 GaN 基探测器没有的优点，诸如不易氧化、尺寸小、反应灵敏、易操作等，使得氧化物的制备及其器件的研究逐渐成为光电探测领域的研究热点。表 1^[11-17]列举了几种典型金属氧化物紫外探测材料（包括 ZnO、 Ga_2O_3 、 TiO_2 、 SnO_2 、 In_2O_3 、 Sm_2O_3 和 CdO 等）及其探测器件的主要性能指标；根据列出的数据可以预见，在不久的将来基于金属氧化物的紫外探测器具有很大的应用前景。

近年来，在国内外研究的众多金属氧化物当中，将其制作成紫外探测器件的研究较为广泛且成熟的主要数 ZnO、 Ga_2O_3 和 TiO_2 。如图 2 所示，给出了主要以这 3 种氧化物材料为主线而展开的紫外探测技术的发展历史。其中不仅包括早年间对紫外探测技术发展具有贡献性的研究发现，如美国海军实验室研制的高空火箭（V-2 火箭）^[18]、前苏联的“宇宙 51 号”空间探测器以及由美国、英国和欧洲空间局三方运营的“国际紫外探测器”（international ultraviolet explore, IUE），还包括这 3 种材料标志性的研究发现：1997 年，Tang 等^[19]在室温下获得了 ZnO 材料的紫外激光发射光谱，随后《Nature》和《Science》杂志相继发表文章高度评价了该项发现^[20-21]，并在国际上掀起了对 ZnO 半导体薄膜光电性质研究的热潮；2005 年，Dittrich 等^[22]首次对 TiO_2 肖特基二极管的电学性质进行了研究，该二极管具有肖特基势垒较高和紫外响应明显等优点，但是器件的暗电流较大；2007 年，Xue 等^[23]最先报道了在 TiO_2 纳米多晶薄膜上制作的金属-半导体-金属结构（metal-semiconductor-metal, MSM）的紫外探测器，用 Au 作为金属电极；2009 年，Oshima 等^[24]采用透明导电电极和 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 结合形成肖特基接触并制成器件，该器件具备显著的日盲光电特性，响应波段为 250~300 nm，在 250 nm 处的响应时间为 9 ms；2012 年，Tzeng 等^[25]通过光还原反应制得 Ag/ZnO 异质结构，通过形成 AgO_x 实现肖特基接触，制备了一种基于 ZnO 纳米线的紫外探测器，从而使得该类器件的性能显著提高；2014 年，Wei 等^[26]首先采用金属有机物化学气相沉积法（metal-organic chemical vapour

deposition, MOCVD) 在蓝宝石衬底上生长 β -Ga₂O₃ 薄膜, 然后采用磁控溅射技术镀上氧化镉锌 (IZO) 电极并制成了 MSM 紫外探测器, 该器件可在较恶劣的环境下工作, 在 10 V 偏压下的光响应率为 0.32

mA/W。

为明确起见, 本文将对 ZnO、Ga₂O₃ 及 TiO₂ 这三种金属氧化物材料及其紫外探测器的研究进展进行相应的分析与概述。

表 1 金属氧化物紫外探测材料及器件性能

Table 1 Metal oxide ultraviolet detection materials and device performance

Materials		Devices						
Preparation method	Form	Wavelength range/nm	Structure	Max responsivity/(A W ⁻¹)	EQE/(%)	Dark current or I _d /I _d ratio	Ref.	
ZnO	RF magnetron sputtering	Thin films	200-380	MSM	3.37×10 ⁻¹	-	1 nA	[11]
Ga ₂ O ₃	RF magnetron sputtering	Thin films	254-365	MSM	8.926×10 ⁻¹	444	1×10 ⁻¹¹ A	[12]
TiO ₂	Hydrothermal	Nano-wires	290-400	Photoconduction	1.021×10 ³	3800	1.67×10 ⁴ A	[13]
SnO ₂	High temperature carbon thermal reduction	Nano-wires	200-400	MSM	10 ⁴	300000	10 ²	[14]
In ₂ O ₃	Electron beam evaporation	Nano-rods	290-390	Schottky	1.5×10 ¹	-	-	[15]
Sm ₂ O ₃	RF magnetron sputtering	Thin films	254-365	Hetero-structure	-	-	172	[16]
CdO	Chemical spray pyrolysis technique	Nano-films	200-386	Photoconduction	-	-	68 mA	[17]

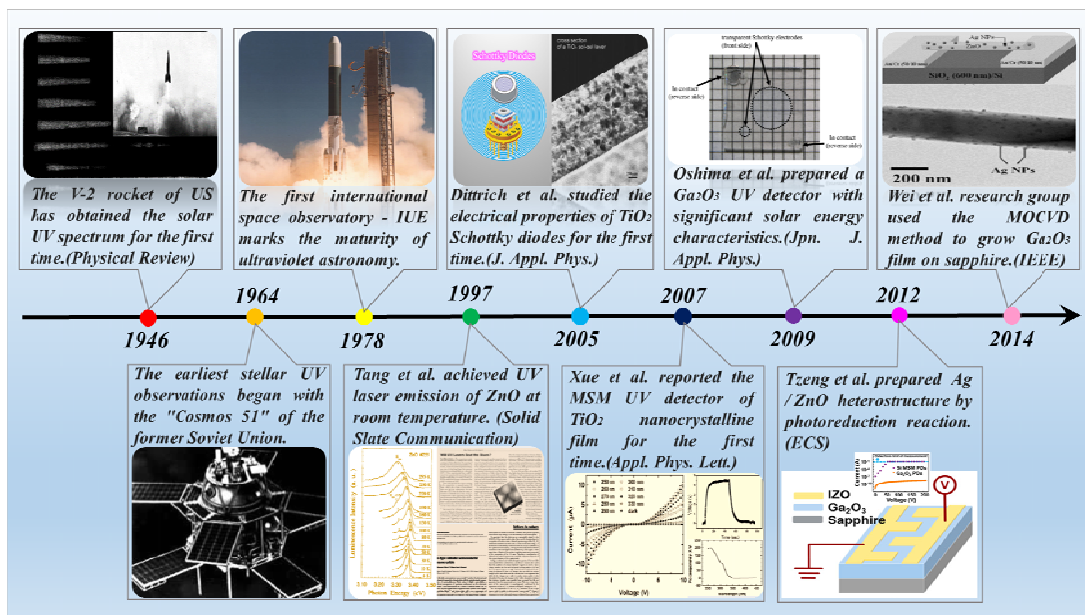


图 2 氧化物基紫外探测技术的发展进程

Fig.2 Development history of oxide-based ultraviolet detection technology

1 基于 ZnO 紫外探测器的研究

ZnO 是一种宽禁带的直接带隙半导体材料,其优点包括可见光透过率高、介电常数低、稳定性好等,在紫外光探测器、发光器件等领域内备受关注,再加上原材料丰富且容易获得、价格低廉,是一种公认的、发展前景十分广阔的第三代半导体材料。纳米材料由于其特征尺度在纳米量级(1~100 nm),因而具有一些独特的物理和化学性质,比如小尺寸效应、量子尺寸效应、宏观量子隧道效应、表面与界面效应、介电限域效应等,正是这些独特的物化性质使得纳米材料具有特殊的电学、磁学和光学特性,因而具有广泛的研究意义与应用前景^[27]。在众多的纳米结构材料中,纳米 ZnO 材料的形貌最为丰富,有纳米颗粒(NPs)、纳米线(NWs)、纳米棒(NRs)、纳米管(NTs)、纳米带(NBs)、纳米锯(NSs)、纳米螺旋(NHs)、纳米环(NRs)以及多级纳米结构等,如图 3^[28-35](a)~(h) 中所示。

1.1 ZnO 的晶体结构和性质

ZnO 在室温(300 K)下的 E_g 为 3.37 eV,激子结合能高达 60 meV。晶胞参数 $a=0.32496$ nm, $c=0.52065$ nm, ZnO 晶体在常温下的稳定结构是纤锌矿

结构,属六角晶系 6 mm 点群,空间群为 P63mc^[36]。

图 4(a)为三维空间 ZnO 晶体结构示意图,图 4(b)为其晶体显微图像。ZnO 是由 Zn 原子和 O 原子沿 $\langle 0001 \rangle$ 方向排列形成的晶体,这种排列使 ZnO 具有两个极性表面 $\pm(0001)$,即一个锌极性面和一个氧极性面,且沿 c 轴 $\langle 0001 \rangle$ 方向择优生长^[37]。每个 Zn 原子与最近邻的 4 个 O 原子共同构成一个四面体结构,同理,每个 O 原子也与最近邻的 4 个 Zn 原子共同构成一个四面体结构,每个四面体均有一个顶角指向 c 轴。 (0001) 上原子的排列呈现为 Zn 原子占据顶点位置, O 原子占据间隙位置。由此可知,该纤锌矿结构中 Zn 原子和 O 原子的配位数相同且均构成四面体配位,使得在该位置上的 Zn 原子和 O 原子等价。图 4(c)和 4(d)分别是在 $Zn(NO_3)_2$ 水溶液中电沉积不同时间而获得的 ZnO 多孔薄膜的扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)图像,将其裂纹区域与完美区域进行比较,发现 ZnO 多孔薄膜是 2D 有序的,且两个样品(沉积时间分别为 40 min 和 2 h)具有相同的结构,其中的孔是类六边形并且排列有序^[38]。图 4(e)为单壁 ZnO 纳米管的展开蜂巢晶格,其为优化后的 2D 平面六边形网格结构,其中小球和大球分别代表锌原子和

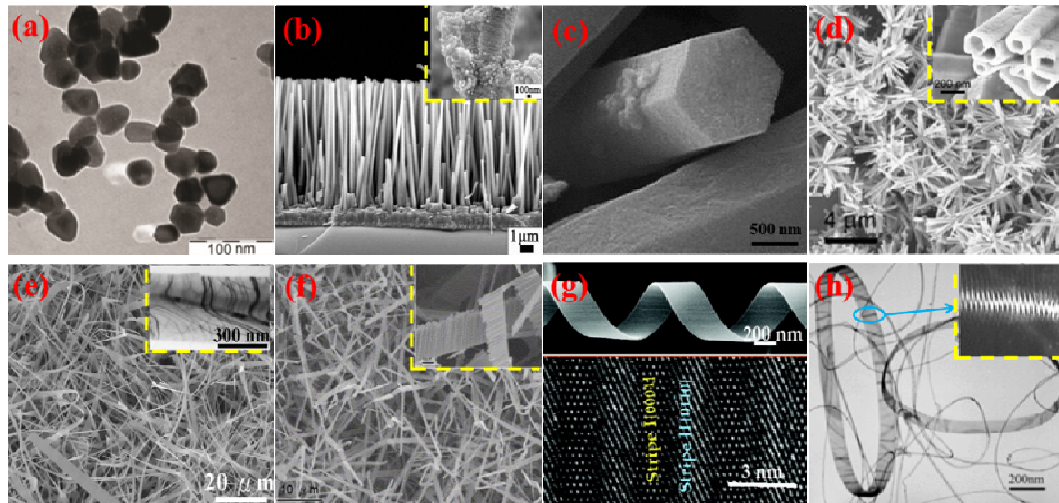


图 3 不同形貌的 ZnO 纳米结构: (a) ZnO 纳米颗粒的透射电子显微镜(transmission electron microscope, TEM)图^[28]; (b) ZnO 纳米线的场发射扫描电子显微镜(field emission scanning electron microscope, FE-SEM)图,插图为局部放大图^[29]; (c) 单个 ZnO 纳米棒横截面的 SEM 图^[30]; (d) ZnO 纳米管的 SEM 图,插图为高分辨 SEM 图^[31]; (e) ZnO 纳米带的 SEM 图,插图是 ZnO 纳米带的 TEM 图^[32]; (f) ZnO 纳米锯的 SEM 图,插图为放大的 SEM 图^[33]; (g) ZnO 纳米螺旋的 SEM 图和 TEM 图^[34]; (h) ZnO 纳米环的 TEM 图,插图是椭圆选区放大图^[35]

Fig.3 ZnO nanostructures with different morphologies: (a) TEM image of ZnO nanoparticles^[28]; (b) FE-SEM image of ZnO nanowires and the inset is a partial enlarged detail^[29]; (c) SEM image of cross section of single ZnO nanorod^[30]; (d) SEM image of ZnO nanotubes and the inset is a HR-SEM image^[31]; (e) SEM image of ZnO nanobelts and the inset is a TEM image of a ZnO nanobelt^[32]; (f) SEM image of ZnO nanosaws and the inset shows magnified SEM image^[33]; (g) SEM and TEM images of ZnO nanohelix^[34]; (h) TEM image of ZnO nanorings and the inset is a magnified image from the elliptical selection^[35]

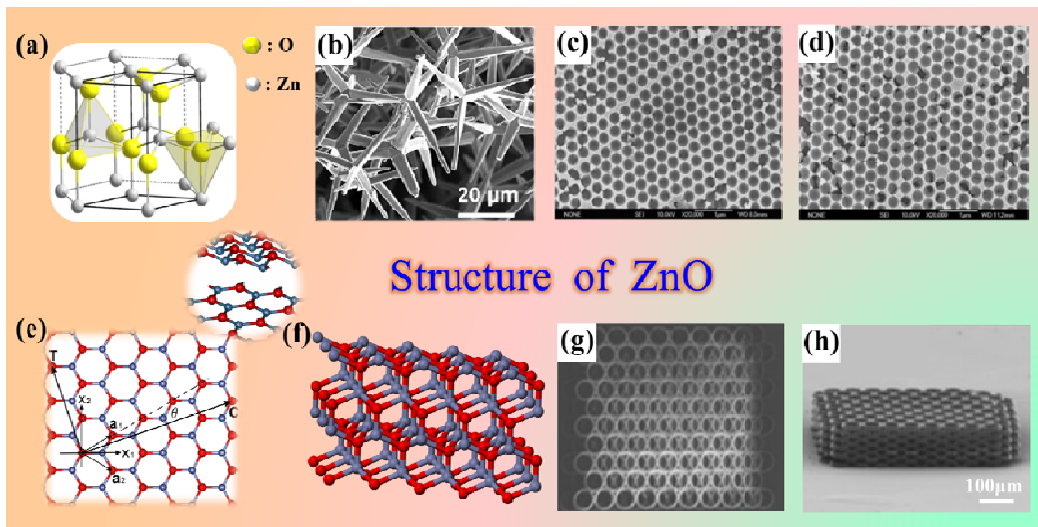


图4 ZnO的结构图:(a) ZnO晶体结构;(b) ZnO晶体显微图;(c)和(d)在不同沉积时间下2D有序ZnO多孔薄膜的SEM图^[38];
(e)单壁ZnO纳米管的展开蜂巢晶格,插图是单层ZnO^[39];(f) ZnO三维空间结构;(g)和(h) 3D阵列ZnO纳米棒的SEM图^[40]
Fig.4 Structure diagrams of ZnO: (a) Crystal structure of ZnO;(b) Micrograph of ZnO crystal; (c)and(d) SEM images of the 2D ordered
ZnO porous films with different deposition times: (c) 40 min and (d) 2 h^[38]; (e) Unrolled honeycomb lattice of a single-walled ZnO
NTs and the inset is single layer ZnO^[39]; (f) 3D structure of ZnO; (g) and (h) SEM images of 3D array ZnO NRs^[40]

氧原子, 矢量 a_1 和 a_2 是单位矢量, 可以通过卷起片材使得矢量 C 两端的原子重合而形成 ZnO 纳米管, 插图是从纤锌矿 ZnO 晶体中剥离出的单层 ZnO^[39]。单层 ZnO 在空间中重复排列即形成纤锌矿型 ZnO 三维结构, 如图 4(f) 中所示。图 4(g) 和 4(h) 为 3D 阵列 ZnO 纳米棒的 SEM 图^[40], 从中可以看出孔的部分呈现出近似六边形的结构。

1.2 ZnO 基紫外探测器及其研究进展

ZnO 基紫外探测器主要有以下 3 种类型: 光电导紫外探测器、肖特基紫外探测器和 p-n 结紫外探测器。

光电导型探测器最显著的优点是光增益高, 光响应大, 但由于光电导弛豫, 所以响应速度慢、响应时间长, 在实际应用中的性能还有待提高。该方面较早的研究可以追溯到 1999 年 Liu 等^[41] 和美国军队实验室合作, 在蓝宝石上采用 MOCVD 方法外延生长了高质量 N 掺杂的 ZnO 薄膜, 制成 Al-ZnO-Al 结构紫外光电导探测器, 获得了快速的光响应特性, 上升时间达到 1 μ s, 下降时间为 1.5 μ s。该探测器的暗电流较低, 在 5 V 偏压下仅有 450 nA, 而光响应率达到 400 A/W, 其光谱响应曲线在 373 nm 处有一陡峭的截止边, 在 15 nm 的波段内光响应降低了两个数量级以上。

相比于光电导紫外探测器, 肖特基紫外探测器的光响应速度较快, 大大缩短了响应时间。相比于 p-n 结型紫外探测器, 选择肖特基紫外探测器就解决了想要实现 p 型的困难, 使得制作工艺简单化, 并且肖特基势垒高度可以做得很高, 暗电流也能做得很小, 从而实现器件的良好性能。在国外, 1986 年 Fabricius

等^[42] 比较早地利用溅射方法成功制备出 ZnO 薄膜并研制出肖特基型紫外探测器, 该器件的上升时间和下降时间分别为 20 μ s 和 30 μ s。可以看出该探测器的响应时间较长, 响应速度较慢, 且量子效率只有 1%, 这可能是由于探测器是基于 ZnO 多晶薄膜制备而成的, 存在大量复合中心, 使得电子-空穴成对消失。在国内, 2008 年电子科技大学王培利^[43] 采用水热法制得六棱微管 ZnO, 并以此利用平面磁控溅射技术沉积 Ag 叉指电极, 制备出 Ag-ZnO 肖特基结紫外探测器。同样在 5 V 偏压条件下, 测得该探测器的暗电流为 54.1 μ A, 最大响应率为 0.161 A/W (大约出现在 366 nm 波长处), 量子效率可达到 54.7%。

相较于肖特基型探测器, 在内建电场的作用下, p-n 结中饱和电流比肖特基势垒二极管中的饱和电流要小几个数量级。由于 p 型 ZnO 薄膜不易制得, 所以 p-n 结型紫外探测器大都采用异质结的形式制得。例如, 2003 年韩国的 Jeong 等^[44] 在 p-Si(100) 上利用磁控溅射法制备出 ZnO 薄膜, 并研制出 p-n 结型紫外增强型探测器, 在反向偏压 30 V 的条件下, 其光响应率为 0.5 A/W (大约出现在 310 nm 波长处), 该 n-ZnO/p-Si 异质结型探测器适用于紫外和可见光两个区域。随着研究的不断深入, 国内外在异质结方面的研究取得了突破, 继而开始了对 ZnO 基同质结紫外探测器的研究。Moon 等^[45] 在 GaAs 衬底上利用磁控溅射技术生长出一层 900 nm 的 p-ZnO, 并在 p-ZnO 上溅射上一层 300 nm 厚的 n-ZnO, 据此首次制备出 p-n 同质结型紫外探测器, 其在 3 V 偏压的条件下, 光生

电流可达到 2 mA。

2 基于 Ga₂O₃ 日盲型紫外探测器的研究

Ga₂O₃ 作为第三代半导体材料的代表,是一种直接宽带隙氧化物半导体材料,室温下 E_g 约为 4.2~4.9 eV。第三代半导体材料氧化镓相较于第一代和第二代半导体材料来说,其具有更宽的带隙、更高的击穿电场、更大的电子饱和迁移率和热导率等优点^[46]。由于 Ga₂O₃ 带隙宽度所对应的波长范围在 250~260 nm 之间,正好位于日盲紫外波段(200~290 nm),并且不吸收可见光和红外光,不产生光响应。正是由于这些特性, Ga₂O₃ 特别适合用于制造日盲型紫外光电探测器,是制作此类探测器的理想材料之一,且国内外近几年相关研究较多,技术相对成熟。目前,应用于日盲型探测器的材料主要有 AlGa₂N、金刚石、Ga₂O₃ 等。AlGa₂N 应用于日盲型探测技术,需要高掺杂的 Al,但是在制备高掺杂 Al 且质量较高的薄膜时困难很大,不易制得^[47]。金刚石的禁带宽度过大(E_g 约为 5.45 eV),无法实现对整个日盲波段的探测,且该材料相对昂贵,不适合规模化生产,现实意义较差。相较于前两种材料, Ga₂O₃ 作为一种二元氧化物材料,实验中容易获得完美的单晶样品,且制备方法相对简单, Ga 与 O 形成氧化物后其物理和化学性质变得更加稳定。因此,国内外学者和研究人员对 Ga₂O₃ 材料的研究越来越重视。

2.1 Ga₂O₃ 的晶体结构和性质

氧化镓(又称三氧化二镓)是一种镓的氧化物,外观呈白色结晶粉末,熔点为 1740℃,其优异的导电性能和发光特性长期以来引起人们的注意。氧化镓有 5 种不同的结构,分别为: α -Ga₂O₃、 β -Ga₂O₃、 γ -Ga₂O₃、 δ -Ga₂O₃ 和 ϵ -Ga₂O₃。其中,最常见的结构有 α -Ga₂O₃(属六方晶系)和 β -Ga₂O₃(属单斜晶系)^[48]。又由于 β 相氧化镓的晶体结构最稳定,国内外对于氧化镓材料的研究主要集中于 β 结构,即 β -Ga₂O₃。 β -Ga₂O₃ 为单斜晶系,晶胞参数 $a=1.22$ nm, $b=0.30$ nm, $c=0.58$ nm, $\beta=103.8^\circ$, 空间群为 C2/m。图 5(a)为 β -Ga₂O₃ 晶体结构示意图,其中 Ga(1)和 Ga(2)分别是六配位和四配位的镓原子位置, O(1)、O(2)和 O(3)是 3 种不同的氧原子位置。氧化镓晶胞由两个 GaO₆ 八面体和两个 GaO₄ 四面体构成,其中镓离子则分别占据八面体和四面体的位置^[49]。在图 5(b)和图 5(c)中分别展示了(100) β -Ga₂O₃ 和 [010] β -Ga₂O₃ 的原子排列模型。并且其他 4 种结构的氧化镓均可以在一定条件下转化为稳定相 β -Ga₂O₃, 其转化关系及条件见图 5(d)中所示。图 5(b)中显示的(100) β -Ga₂O₃ 单晶间界面附近区域的横截面

TEM 图如图 5(e)中上方所示,相邻氧原子之间的距离为 0.290 nm 或 0.304 nm,对角氧原子之间的距离为 0.420 nm^[50]。在图 5(e)下方中则展示了通过金属有机物气相外延(metal organic vapor phase epitaxy, MOVPE)、脉冲激光沉积(pulsed laser deposition, PLD)和分子束外延(molecular beam epitaxy, MBE) 3 种方法生长的典型 β -Ga₂O₃ 层的扫描透射电子显微镜(scanning transmission electron microscopy, STEM)高角环形暗场(high-angle annular dark-field, HAADF)图^[51]。图 5(f)描绘了在黑暗条件和紫外光(UV)照射下基于 β -Ga₂O₃ 的 MSM 光电探测器的能带结构,其中在 UV 条件下,光生电子被电场快速扫除,而空穴仍然在耗尽区中被剥离,从而降低了势垒高度(虚线),这就从能带理论角度说明了 β -Ga₂O₃ 材料在紫外探测领域具备较大的研究价值。采用 MBE 方法在蓝宝石衬底上生长的 β -Ga₂O₃ 薄膜的 X 射线衍射(diffraction of x-rays, XRD)和 X 射线反射(reflection of x-rays, XRR)测试结果如图 5(g)中所示,其中薄膜厚度约为 150 nm^[52]。

2.2 β -Ga₂O₃ 基日盲紫外探测器及其研究进展

目前, β -Ga₂O₃ 薄膜的制备方法有很多,如 MBE 法、磁控溅射法、PLD 法、溶胶-凝胶法(Sol-gel)、MOCVD 等。

MBE 法是一种建立在原子级层面上的新型晶体生长技术。相比于其他的制备方法,该方法制备薄膜的生长温度低,能够制备出高质量的外延薄膜且能精确控制其厚度,但所用设备比较昂贵。2007 年, Oshima 等^[53]采用 MBE 法在 c 面蓝宝石衬底上成功地制备出高质量的 β -Ga₂O₃ 薄膜,并以此研制出日盲紫外探测器,在 10 V 偏压的条件下,探测器的暗电流较小,仅为 1.2 nA,其光响应率为 0.037 A/W(大约出现在 254 nm 波长处)。

2009 年, Suzuki 等^[54]利用 Au 与 β -Ga₂O₃ 单晶晶片之间所形成的肖特基接触成功研制出肖特基日盲型紫外探测器,且通过退火处理对器件性能的影响进行了研究与分析。结果表明, β -Ga₂O₃ 单晶晶片经过 400℃ 的退火处理后,该探测器的响应率提高了两个数量级,响应率的最大值可达 1000 A/W,并且探测器在 240 nm 和 350 nm 两个波长处的响应率差了近 6 个数量级,所制备的器件表现出良好的日盲紫外特性。随后在 2011 年,该团队通过 Sol-gel 法又在单晶 β -Ga₂O₃ 表层制备出一层高阻 β -Ga₂O₃ 薄膜,再通过 Au 与 β -Ga₂O₃ 单晶之间形成的肖特基接触又基此研制出肖特基日盲型紫外探测器。结果表明,进一步实验在维持光响应的前提下,有效地抑制了探测器的暗电流。

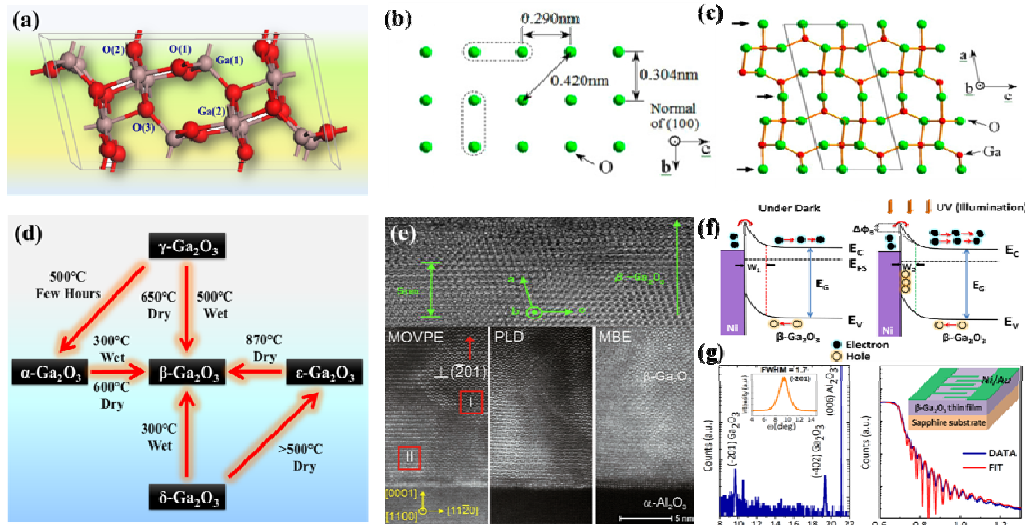


图5 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 的结构与性质: (a) $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 晶体结构示意图^[49]; (b)和(c) (100) $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 和 [010] $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 的原子排列模型^[50]; (d) 5 种不同结构 Ga_2O_3 之间的转化关系及条件; (e) $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 的 TEM 图和 STEM HAADF 图^[50-51]; (f) 在黑暗和紫外光照射下基于 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 的 MSM 光电探测器的能带示意图^[52]; (g) MBE 生长的 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 薄膜的 XRD 图谱和 XRR 图谱与拟合曲线 (红色所示) ^[52]

Fig.5 Structure and properties of $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$: (a) Schematic diagram of $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ crystal structure^[49]; (b) and (c) Atomic arrangement models of (100) $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ and [010] $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ ^[50]; (d) Conversion relationships and conditions among five different structures of Ga_2O_3 ; (e) SEM and STEM HAADF images of $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ ^[50-51]; (f) Energy band diagrams of MSM photodetector based on $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ under dark and UV illumination^[52]; (g) XRD pattern and XRR pattern with fitting curve (shown in red) of $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ film grown by MBE^[52]

2014 年,西南大学冯喜宁研究小组^[55]通过 MOCVD 中的气-固-液 (vapor-solid-liquid) 机制制备了氧化镓纳米线和纳米带等微纳结构,然后采用简单的“刻划法”构建了基于氧化镓纳米级结构的紫外探测器。在 1 V 偏压条件下,当使用 254 nm 紫外光源照射器件表面时,电流从无光照 (黑暗条件) 时的 2.09×10^{-12} A 急剧增加到有光照射时的 2.15×10^{-10} A。由此可见,器件的光暗电流比接近 10^2 倍。该器件具有低成本、制作方便、灵敏度较高、响应速度较快等优点,并且他们所采用的“刻划法”为制备纳米结构紫外探测器及其他纳米器件提供了一种简单、易操作、可行性高且提升空间大的制备方法。

2015 年,电子科技大学盛拓研究小组^[56]同样采用 MBE 方法在蓝宝石衬底上制备出了 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 薄膜并研制出叉指电极结构的 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 薄膜光电导日盲紫外探测器。其研究表明高温退火处理对 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 薄膜晶体结构无明显的优化效果,甚至提高退火温度还会劣化薄膜的质量,从而造成探测器性能的衰退。另外,氧氛围下退火可以减少探测器的下降时间,有效降低持续光电导效应。其中还指出,优化氧化镓薄膜的质量,可以提高光电导探测器的光电流,从而提高器件的光响应率。

磁控溅射法是一种常用的简易镀膜技术。该方法可以用来制备金属、半导体和绝缘体等多种材料,其

优点主要有操作简单、成本低廉、可控性高、成膜尺寸大、附着力强,而在 20 世纪 70 年代发展起来的磁控溅射法更是实现了高速、低温以及低损伤。2015 年,刘浩等^[57]采用射频磁控溅射法在蓝宝石衬底上制备 Ga_2O_3 薄膜,当衬底温度升高至 700°C ,薄膜由非晶相向以 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 为主的多晶相转变。然后基于上述薄膜研制出紫外探测器,该器件在偏压为 10 V 时,暗电流仅为 1 nA,而光电流达到 800 nA,最大光响应率为 0.3 A/W (大约出现在 260 nm 波长处),是 290 nm 波长处光响应率的 40 倍左右,上升时间为 1 s,下降时间为 0.08 s,可实现对日盲紫外波段的探测。此外,2020 年本课题组也采用射频磁控溅射法在 c 面蓝宝石衬底上制备了 Ga_2O_3 薄膜,经 800°C 退火处理的薄膜显示出多个与 Ga_2O_3 的 β 相对应的 XRD 特征峰。并将所制备的 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 薄膜与 NiO 薄膜相结合研制出 NiO/ $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 异质结紫外光电探测器,该器件具有简单的垂直结构,对 245 nm 的日盲紫外光最为敏感。在 10 V 偏压下,器件的响应率达到最大值 27.43 AW^{-1} ,在 -10 V 偏压下,探测率则达到最大值 $3.14 \times 10^{12} \text{ Jones}$ ^[58]。

3 基于 TiO_2 基紫外探测器的研究

TiO_2 同样作为一种宽禁带半导体材料,也是一种十分重要的过渡金属氧化物材料,它有着很好的物理、化学及光学性质,如耐腐蚀、化学性质稳定、不

溶于水、具有紫外吸收等优点,在太阳能电池薄膜、光学薄膜以及紫外探测器等众多领域都有着十分广泛的应用与研究^[59]。其金红石结构的TiO₂在室温下禁带宽度约为3.0 eV,锐钛矿结构的TiO₂约为3.2 eV,可看出无论哪一种结构,TiO₂均有着较大的禁带宽度,因此TiO₂基探测器对波长范围在380 nm以内的紫外光具有良好的光响应效果,使得TiO₂能够更多地应用于紫外探测技术。同样可作为紫外探测材料且目前研究较为成熟的有ZnO、GaN、SiC、Ga₂O₃等宽禁带半导体材料,与TiO₂相比,由于TiO₂所制成的紫外探测器不需要安装滤波片就能应用于实际运用中^[60],因而其制作成本将大大减少,且制作工艺相对前几种更为简单。所以,针对TiO₂基紫外探测器及其相应探测技术的研究逐渐成为近几年关注的重点。

3.1 TiO₂的晶体结构和性质

二氧化钛为白色固体或粉末状的两性氧化物,无毒,不透明,不易引起化学变化。通常,二氧化钛可分为3种结构,分别为金红石(Rutile,简称R型)、锐钛矿(Anatase,简称A型)、板钛矿(Brookite,简称B型),并且这3种结构属于同质异构体。其中,金红石和锐钛矿结构属四方晶系,如图6(a)所示,空间群分别为:P4₂/mmm、C4/amc,晶胞参数分别为: $a=0.459\text{ nm}$ 、 $c=0.296\text{ nm}$ 和 $a=0.536\text{ nm}$ 、 $c=0.953\text{ nm}$;板钛矿结构属斜方晶系,空间群为Pbca,晶胞参数 $a=0.915\text{ nm}$ 、 $b=0.544\text{ nm}$ 、 $c=0.514\text{ nm}$ ^[61]。无论哪一种结构的TiO₂,其基本单元均为八面体结构,只不过是各结构中八面体的连接方式略有不同。在金红石和板钛矿两种结构中,相邻八面体之间通过顶点相连,而锐钛矿结构则是通过棱边相连。

金红石结构作为TiO₂的高温稳定相,它的纯晶体呈现出淡黄色,是3种TiO₂结构中最稳定的一种晶相,金红石是锐钛矿和板钛矿在高温条件下相变的产物。因此,在不断升温的条件下,其他两种结构的二氧化钛终会在一定温度及条件下转变成金红石结构的二氧化钛。从图6(a)中金红石型TiO₂的晶胞可见每一个Ti原子被6个O原子所包围,共同构成一个八面体结构,且各八面体之间通过顶点相连。这种结构的二氧化钛多用于制造光学薄膜和介质薄膜等,相比于其他两种结构,目前应用最为广泛^[62]。

锐钛矿结构是TiO₂的又一稳定相,但不同于金红石的是它属于一种低温稳定相,即低温条件下才能维持晶相的稳定。从图6(a)中锐钛矿型TiO₂的晶胞可见,同样地每个Ti原子和周围6个O原子围成一个八面体,不同的是该结构中八面体之间以棱边相连而结合在一起。这种结构的晶体光活性相对较高,主要用在

光电化学等研究领域。

板钛矿结构相比于前两种结构较不稳定,同锐钛矿一样均属于亚稳定相,在3种结构中,板钛矿的应用最少,在自然界中很少存在,故在应用及研究领域是最不常见的一种。所以,对于TiO₂材料的研究,主要集中于金红石和锐钛矿这两种结构。

2016年Jia等^[63]在溅射过程中通过将衬底置于不同位置来选择性溅射沉积金红石和锐钛矿型TiO₂薄膜,其溅射示意图见图6(b)。图6(c)和6(f)分别为厚度为500 nm的TiO₂薄膜表面区域的TEM图和电子衍射图,从中发现锐钛矿型TiO₂在优先生长条件下的初始阶段是金红石型和锐钛矿型TiO₂相共存。图6(d)和6(e)是在不同衬底位置沉积而获得的TiO₂薄膜的XRD图谱,粉色和蓝色线分别代表锐钛矿(A型)和金红石(R型)TiO₂的衍射峰位,该图谱表明在正对位置(facing position)下沉积得到的金红石TiO₂的衍射峰值强度随着氧气流量比的增加而增加。

3.2 TiO₂基紫外探测器及其研究进展

图7(a)展示了一种金红石TiO₂基MSM紫外光电探测器的器件结构,薄膜厚度约100 nm,该器件的Ni/Au叉指电极的光学显微图像如图7(b)中所示。图7(c)为SiO₂/Si衬底上金红石TiO₂的TEM图像,可见TiO₂薄膜厚度均匀;插图为器件的 $I_{\text{dark}}-V$ 和 $I_{\text{photo}}-V$ 特性曲线,在5 V偏压条件下的暗电流达到0.61 nA,在360 nm和20 μW光照条件下其光电流为38.1 μA,可知该器件具备良好的光电性能^[64]。图7(d)则展示了锐钛矿TiO₂基MSM紫外探测器的器件结构,其中采用Au叉指电极。溅射得到的表面积为2 μm×2 μm的TiO₂薄膜的原子力显微镜(atomic force microscopy, AFM)图像如图7(e)中所示,从中可见薄膜表面光滑,其均方根(root-mean-square, RMS)粗糙度低至1.26 nm。该TiO₂薄膜的平面和横截面的SEM图如图7(f)所示,薄膜表面无明显裂纹或空隙,这可能是由于所制备的薄膜中没有应力存在,从而使薄膜具有均匀致密的表面结构。图7(g)为锐钛矿TiO₂基探测器的 $I-V$ 特性曲线,其中采用不同的指间距(3~10 μm),并在 $I-V$ 曲线的Au/TiO₂接触面上可以找到清晰的肖特基接触^[65]。图7(h)中描绘了Au电极与TiO₂薄膜接触时可能存在的两种物理机制的能带示意图,一种机制是降低由表面状态下的光照和空穴俘获而引起的平均肖特基势垒^[66-68];另一种机制则可以通过空穴碰撞电离的雪崩过程来解释,在高偏压下光电导增益要大得多,而且间距越大,增益越大^[69]。以上两种机制都有效地解释了光电导增益现象。综上所述,TiO₂基紫外探测器具有很大的应用前景及研究意义。

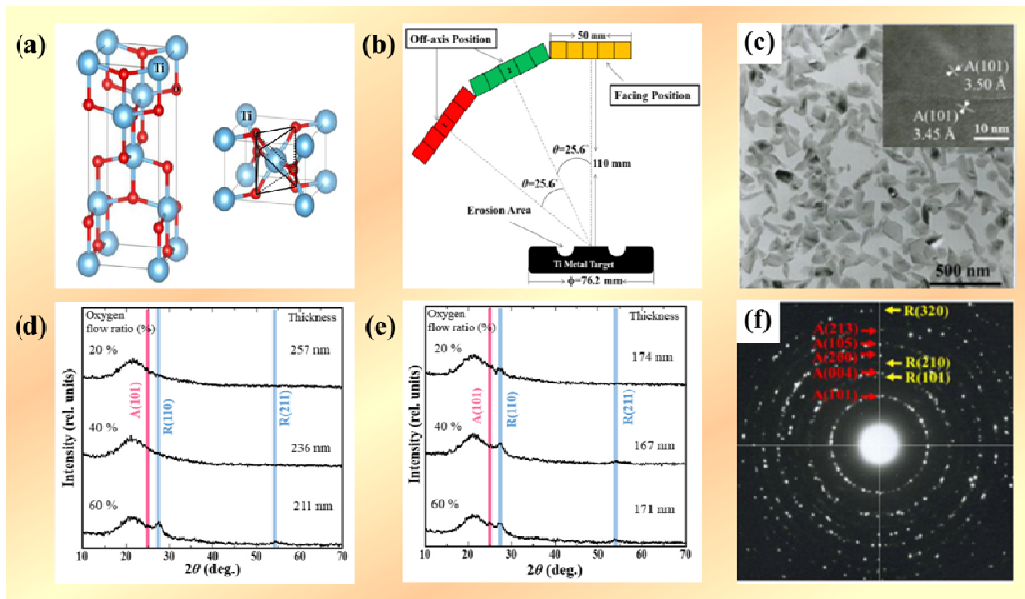


图6 TiO₂的结构与性质: (a) 锐钛矿 TiO₂和金红石 TiO₂的晶胞; (b) 离轴磁控溅射示意图; (c)和(f) 厚度为500 nm的 TiO₂ TEM图和电子衍射图; (d)和(e) 不同位置处沉积的 TiO₂ 薄膜的 XRD 图谱

Fig.6 Structure and properties of TiO₂: (a) Unit cells of anatase TiO₂ and rutile TiO₂; (b) Schematic of off-axis magnetron sputtering; (c) and (f) TEM images and electron diffraction pattern of TiO₂ films with a thickness of 500 nm; (d) and (e) XRD patterns of TiO₂ films deposited at different positions

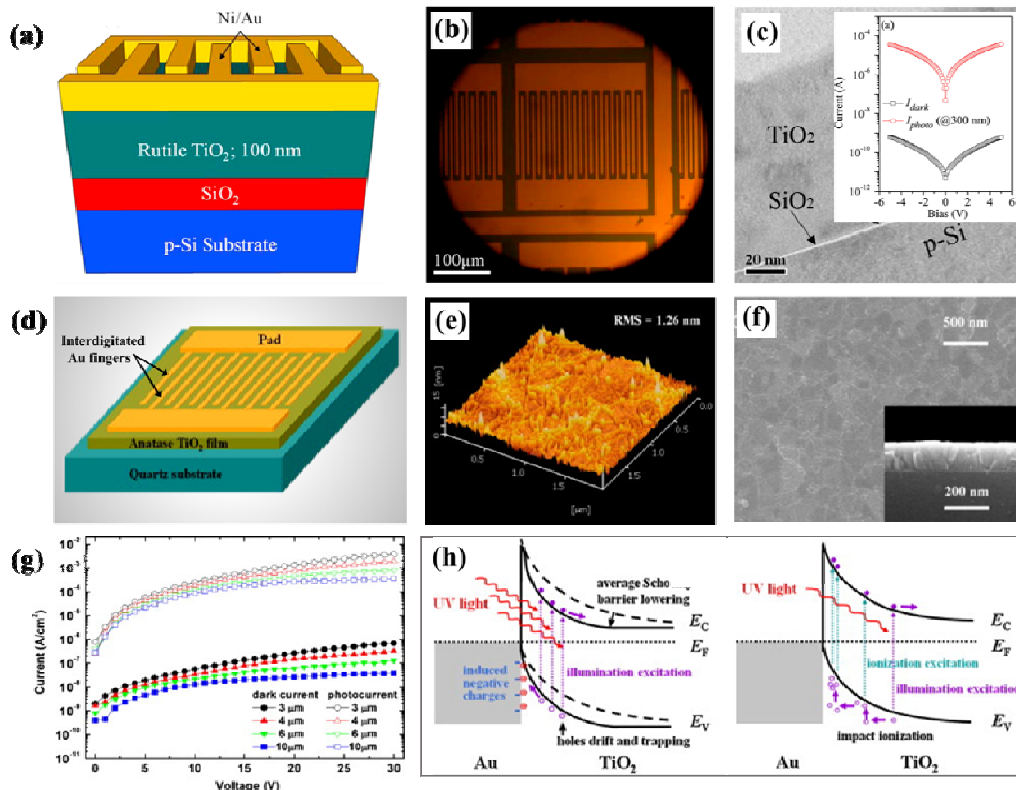


图7 TiO₂基MSM紫外探测器: (a), (b)和(c) 金红石 TiO₂基MSM紫外光电探测器的器件结构及其叉指电极的光学显微图像和 TiO₂薄膜的TEM图^[64]; (d), (e), (f), (g)和(h)锐钛矿 TiO₂基MSM探测器的器件结构、TiO₂薄膜的AFM图像和SEM显微图像、I-V特性以及其能带示意图^[65]

Fig.7 TiO₂-based MSM ultraviolet detectors: (a), (b) and (c) Device structure of rutile-TiO₂-based MSM ultraviolet photodetector, optical microscopic image of its inter digital electrodes, and TEM image of the TiO₂ film^[64]; (d), (e), (f), (g) and (h) Device structure of the anatase-TiO₂-based MSM detector, AFM image and SEM micrograph of the TiO₂ film, I-V characteristics curves, and energy band diagram of the detector^[65]

TiO₂ 薄膜的制备方法按照制备过程中对于温度的要求,可以分为高温制备和低温制备两个过程。在高温制备薄膜的方法中,应用较为广泛的有气相沉积法、Sol-gel 法、水热法等;在低温制备条件下,应用比较多的方法包括电化学制备法、电泳沉积法、紫外光照射法等。

目前, TiO₂ 基紫外探测器主要分为两种: 光伏型和光电导型。其中, 光伏型探测器的结构有: 肖特基光电二极管、MSM 以及光电化学电池。据有关报导记载, 最早的 TiO₂ 基紫外探测器是于 2004 年首次采用磁控溅射法制备而成。磁控溅射属于物理气相沉积 (physical vapour deposition, PVD) 方法中的一种, 该方法是采用引入磁场到靶阴极表面, 再利用磁场对带电粒子所产生的作用来提高离子体密度, 进而提高溅射率, 是一种常用的镀膜技术。2004 年, Zhang 等^[70] 采用磁控溅射法在氧化铟锡 (indium tin oxide, ITO) 石英衬底上沉积出了 TiO₂ 薄膜, 然后基于此制备出了响应较好的光电导型紫外探测器, 该探测器光响应的上升时间为 2 s, 下降时间为 40 s。2008 年, 王怡等^[71] 同样采用磁控溅射法成功沉积出了 TiO₂ 薄膜, 不同的是又在此薄膜上溅射了一层薄 Au, 然后利用光刻技术得到了 MSM 结构光电导型紫外探测器, 该器件光响应的上升时间为 8 s, 下降时间为 15 s, 在 5 V 偏压的条件下, 其光电流约为 200 μA, 在 230~300 nm 波长范围内有很明显的光响应特性, 该探测器为日盲型, 其响应率约为 30 A/W。可见, 相较于 Zhang 等的研究结果, 基于 TiO₂ 薄膜所制备出来的探测器, 后者较前者的光响应特性要好, 这是由于 Au 与 TiO₂ 薄膜形成了良好的欧姆接触。

Sol-gel 法是早在 20 世纪 60 年代就发展起来的一种常用的材料制备方法, 目前采用该方法制备二氧化钛薄膜的应用最广。用该方法制备薄膜时, 首先要合成溶胶, 再将衬底或基底浸渍在溶胶中并以一定速度进行提拉或甩胶过程, 使得溶胶更加牢固地吸附在衬底或基底上, 经过胶化过程使之变成凝胶状态, 最后再在一定温度下加热一段时间后即可得到预制备的薄膜^[72]。早在 2001 年, 国内张永彬等^[73] 就采用 Sol-gel 法在传统的玻璃衬底上制备出了性能较好的二氧化钛催化膜。早些年, 陈士夫等^[74] 也采用同样的方法在空心玻璃表面成功研制出了纳米二氧化钛薄膜。但是近几年来, 人们开始了对改性 Sol-gel 法的研究, 2005 年, 贾桂玲等^[75] 基于传统的 Sol-gel 法对陈化及凝胶工艺进行改进, 并分别采取破胶、回流、重新分散等手段, 从而得到比较稳定的光催化溶胶, 再将制备出来的溶胶均匀地涂抹在玻璃基底上以制备 TiO₂ 薄膜。

该制备的薄膜呈透明状, 主要为锐钛矿型结构, 平均晶粒尺寸为 16.6 nm, 在 UV 的照射下对甲醛具有较好的降解能力。

除了以上两种应用较多的二氧化钛薄膜的制备方法, 还有很多种制备方法。如国外 Tsai 等^[76] 采用电子束蒸发法在玻璃基底上制备出了 TiO₂ 纳米线阵列, 且在 5 V 偏压条件下光响应率很小, 仅有 6.85×10^{-5} AW⁻¹。Natarajan 等^[77] 最早采用阴极电沉积法在 ITO 玻璃基底上沉积出经 400℃ 煅烧后几乎透明的 TiO₂ 薄膜。随后, 国内崔晓莉等^[78] 同样以 ITO 玻璃为基底, 不同的是他们采用的是阳极电沉积法也制备得到了 TiO₂ 薄膜, 并制备出性能较稳定的紫外探测器。以上采用电化学法所制备出的应用于探测器器件研制的二氧化钛薄膜, 其最大的缺点就是必须要依附于能够导电的基底来进行薄膜的制备, 从而在某种程度上限制了该方法在实际制膜中的应用。

4 总结与展望

近年来, 对紫外光波段进行探测的需求日益增大, 相比于传统的 SiC 基和 GaN 基宽禁带紫外探测器, 氧化物基紫外探测器具有不易氧化、尺寸小、反应灵敏、操作简单等优异的特性, 氧化物基材料也已成为紫外探测领域的研究热点。从相关研究成果的报道中可看出, 近年来氧化物基紫外探测器的研究取得了一系列重要进展, 但仍面临着一些问题。如高性能薄膜材料的制备、实现可调控的禁带宽度、外部调节肖特基势垒高度、新型结构高性能氧化物基器件结构的设计仍有待优化; 氧化物与金属或氧化物薄膜相结合形成异质结构时, 其界面处光生载流子的实际传输情况尚未清晰, 需辅以理论计算说明; 对于后期器件的研制, 氧化物薄膜的厚度是否会对紫外探测器的性能产生影响, 仍需要更深入的理论与实验研究。因此, 未来的工作应该集中在材料和器件的优化上, 这样基于宽禁带氧化物材料的紫外探测技术才会得到长足发展, 相关的技术才会逐步走向成熟和应用。

参考文献:

- [1] Lucas R M, Yazar S, Young A R, et al. Human health in relation to exposure to solar ultraviolet radiation under changing stratospheric ozone and climate[J]. *Photochemical & Photobiological Sciences*, 2019, **18**(3): 641-680.
- [2] ZHOU C, AI Q, CHEN X, et al. Ultraviolet photodetectors based on wide bandgap oxide semiconductor films[J]. *Chinese Physics B*, 2019, **28**(4): 48503-048503.
- [3] Siegel A M, Shaw G A, Model J. Short-range communication with ultraviolet LEDs[J]. *Proceedings of SPIE*, The International Society for

- Optical Engineering, 2004, **5530**: 182-193.
- [4] XIA Y, LIU X Z. Study on the new structure of the solar blind ultraviolet detector[J]. *IEEM*, 2016, **1**: 489-496.
- [5] 单海滨, 石艳军, 陈翔, 等. 利用 FY3 地球辐射收支及臭氧探测资料监测紫外辐射[C]//中国气象学会年会 s21 新一代气象卫星技术发展及其应用, 2016: 49.
- SHAN Haibin, SHI Yangjun, CHEN Xiang, et al. Utilizing FY3 earth radiation budget and ozone detection data to monitor ultraviolet radiation[C]//*Annual Development of China Meteorological Society s21 New Generation Meteorological Satellite Technology and Its Application*, 2016: 49.
- [6] Razeghi M, Rogalski A. Semiconductor ultraviolet detectors[J]. *Journal of Applied Physics*, 1996, **79**(10): 7433-7473.
- [7] Butun S, Gokkavas M, YU H B, et al. Dark current reduction in ultraviolet metal-semiconductor-metal photodetectors based on wide band-gap semiconductors[J]. *IEEE Leos Ann Mtg*, 2009: 236-237.
- [8] CHEN H, LIU K, HU L, et al. New concept ultraviolet photodetectors[J]. *Materials Today*, 2015, **18**(9): 493-502.
- [9] Kim M, Seo J H, Singiseti U, et al. Recent advances in free-standing single crystalline wide band-gap semiconductors and their applications: GaN, SiC, ZnO, β -Ga₂O₃, and diamond[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2017, **5**(33): 8338-8354.
- [10] ZOU Yanan, ZHANG Yue, HU Yongming, et al. Ultraviolet detectors based on wide bandgap semiconductor nanowire: a review[J]. *Sensors*, 2018, **18**(7): 2072.
- [11] JIANG D, ZHANG J, LU Y, et al. Ultraviolet Schottky detector based on epitaxial ZnO thin film[J]. *Solid State Electronics*, 2008, **52**(5): 679-682.
- [12] PENG Y, ZHANG Y, CHEN Z, et al. Arrays of solar-blind ultraviolet photodetector based on beta-Ga₂O₃ epitaxial thin films[J]. *IEEE Photonics Technology Letters*, 2018, **30**(11): 993-996.
- [13] ZHANG D, LIU C, YIN B, et al. Organics filled one-dimensional TiO₂ nanowires array ultraviolet detector with enhanced photo-conductivity and dark-resistivity[J]. *Nanoscale*, 2017, **9**(26): 9095-9103.
- [14] SHI H, CHENG B, CAI Q, et al. Surface state controlled ultrahigh selectivity and sensitivity for UV photodetectors based on individual SnO₂ nanowires[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2016, **4**(36): 8399-8406.
- [15] Goswami T, Mondal A, Singh P, et al. In_{2-x}O_{3-y}, 1D perpendicular nanostructure arrays as ultraviolet detector[J]. *Solid State Sciences*, 2015, **48**: 56-60.
- [16] 潘傲秋. Sm₂O₃薄膜异质结的性能及其在紫外光电探测方面的应用研究[D]. 杭州: 浙江理工大学, 2016.
- PAN Aoqiu. Study on the properties of Sm₂O₃ thin film heterojunction and its application in ultraviolet photoelectric detection[D]. Hangzhou: Zhejiang Sci-Tech University, 2016.
- [17] Asama N N, Lamia K A, Ghaida S, et al. Current-voltage characteristics of CdO nanostructure ultraviolet photoconductive detector[J]. *International Journal of Science, Environment and Technology*, 2014, **3**(2): 684-691.
- [18] Baum W A, Johnson F S, Oberly J J, et al. Solar ultraviolet spectrum to 88 kilometers[J]. *Physical Review*, 1946, **70**(9-10): 781-782.
- [19] ZU P, TANG Z K, WONG G K L, et al. Ultraviolet spontaneous and stimulated emissions from ZnO microcrystallite thin films at room temperature[J]. *Solid State Communications*, 1997, **103**(8): 459-463.
- [20] Service R F. Will UV lasers beat the blues[J]. *Science*, 1997, **276**(5314): 895-895.
- [21] Shim M G, Sionnest P. n-type colloidal semiconductor nanocrystals[J]. *Nature*, 2000, **407**(6807): 981-983.
- [22] Dittrich T, Zinchuk V, Skryshevskyy V, et al. Electrical transport in passivated Pt/TiO₂/Ti Schottky diodes[J]. *Journal of Applied Physics*, 2005, **98**(10): 1522.
- [23] XUE H, KONG X, LIU Z, et al. TiO₂ based metal-semiconductor-metal ultraviolet photodetectors[J]. *Applied Physics Letters*, 2007, **90**(20): 223505.
- [24] Oshima T, Okuno T, Arai N, et al. Flame detection by a β -Ga₂O₃-based sensor[J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2009, **48**(1): 011605.
- [25] Tzeng S K, Hon M H, Leu I C, et al. Improving the performance of a Zinc oxide nanowire ultraviolet photodetector by adding silver nanoparticles[J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2012, **159**(4): H440-H443.
- [26] WEI T C, Tsai D S, Ravadgar P, et al. See-through, solar-blind photodetectors for use in Harsh environments[J]. *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, 2014, **20**(6): 112-117.
- [27] CHOU H S, YANG K D, XIAO S H, et al. Temperature-dependent ultraviolet photoluminescence in hierarchical Zn, ZnO and ZnO/Zn nanostructures[J]. *Nanoscale*, 2019, **11**(28): 13385-13396.
- [28] Zak A K, Razali R, Majid W A, et al. Synthesis and characterization of a narrow size distribution of zinc oxide nanoparticles[J]. *International Journal of Nanomedicine*, 2011, **6**(1): 1399-1403.
- [29] Hsu C L, Chen K C, Hsueh T J. UV photodetector of a homojunction based on p-type Sb-doped ZnO nanoparticles and n-type ZnO nanowires[J]. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 2014, **61**(5): 1347-1353.
- [30] Alaie Z, Nejad S M, Yousefi M H. Array of ZnO nanoparticle-sensitized ZnO nanorods for UV photodetection[J]. *Journal of Materials Science Materials in Electronics*, 2014, **25**(2): 852-856.
- [31] YANG K, XU C, HUANG L, et al. Synthesis and reactivity in inorganic, metal-organic, and nano-metal chemistry[J]. *Taylor & Francis*, 2013, **43**(3): 1501-1505.
- [32] HE J H, LIN Y H, Mcconney M E, et al. Enhancing UV

- photoconductivity of ZnO nanobelt by polyacrylonitrile functionalization[J]. *Journal of Applied Physics*, 2007, **102**(8): 354.
- [33] WU C Y, Hsu H C, CHENG H M, et al. Structural and optical properties of ZnO nanosaws[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2006, **287**(1): 189-193.
- [34] GAO P X, DING Y, WANG Z L. Electronic transport in superlattice-structured ZnO nanohelix[J]. *Nano Letters*, 2009, **9**(1): 137-143.
- [35] DING Y, KONG X Y, WANG Z L. Doping and planar defects in the formation of single-crystal ZnO nanorings[J]. *Physical Review B*, 2004, **70**(23): 155-163.
- [36] YAO J Q, DENG H, LI M, et al. Improving processes on ZnO-based ultraviolet photodetector[J]. *Advanced Materials Research*, 2013, **685**: 195-200.
- [37] Desgreniers S. High-density phases of ZnO: structural and compressive parameters[J]. *Physical Review B*, 1998, **58**(21): 14102-14105.
- [38] YAN H, YANG Y, FU Z, et al. Fabrication of 2D and 3D ordered porous ZnO films using 3D opal templates by electrode position[J]. *Electrochemistry Communications*, 2005, **7**(11): 1117-1121.
- [39] TU Z C, HU X. Elasticity and piezoelectricity of zinc oxide crystals, single layers, and possible single-walled nanotubes[J]. *Physical Review B*, 2006, **74**(3): 035434.
- [40] Giakoumaki A N, Kenanakis G, Klini A, et al. 3D micro-structured arrays of ZnO nanorods[J]. *Scientific Reports*, 2017, **7**(1): 2100.
- [41] LIU Y, Gorla C R, LIANG S, et al. Ultraviolet detectors based on epitaxial ZnO films grown by MOCVD[J]. *Journal of Electronic Materials*, 2000, **29**(1): 69-74.
- [42] Fabricius H, Skettrup T, Bisgaard P. Ultraviolet detectors in thin sputtered ZnO films[J]. *Applied Optics*, 1986, **28**: 2764.
- [43] 王培利, 李燕. ZnO 紫外探测器的研究[D]. 成都: 电子科技大学, 2008.
- WANG Peili, LI Yan. Research on ZnO Ultraviolet Detector[D]. Chengdu: University of Electronic Science and Technology of China, 2008.
- [44] Jeong I S, Kim J H, Im S. Ultraviolet-enhanced photodiode employing n-ZnO/p-Si structure[J]. *Applied Physics Letters*, 2003, **83**(14): 2946-2948.
- [45] Moon T H, Jeong M C, Lee W, et al. The fabrication and characterization of ZnO UV detector[J]. *Applied Surface Science*, 2005, **240**(1-4): 280-285.
- [46] ZHANG J, SHI J, QI D C, et al. Recent progress on the electronic structure, defect, and doping properties of Ga₂O₃[J]. *APL Materials*, 2020, **8**(2): 020906.
- [47] Razeghi M. Short-wavelength solar-blind detectors-status, prospects, and markets[J]. *Proceedings of the IEEE*, 2002, **90**(6): 1006-1014.
- [48] CHEN X, REN F, GU S, et al. Review of gallium-oxide-based solar-blind ultraviolet photodetectors[J]. *Photonics Research*, 2019, **7**(4): 381-415.
- [49] ZHANG L, YAN J, ZHANG Y, et al. A comparison of electronic structure and optical properties between N-doped β -Ga₂O₃ and N-ZnCo-doped β -Ga₂O₃[J]. *Physica B*, 2012, **407**(8): 1227-1231.
- [50] Nakagomi S, Kubo S, Kokubun Y. The orientational relationship between monoclinic β -Ga₂O₃, and cubic NiO[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2016, **445**: 73-77.
- [51] Robert S, Guenter W, Michele B, et al. Epitaxial stabilization of pseudomorphic α -Ga₂O₃ on sapphire (0001)[J]. *Applied Physics Express*, 2015, **8**(1):11101.
- [52] Pratiyush A S, Krishnamoorthy S, Solanke S V, et al. High responsivity in molecular beam epitaxy (MBE) grown beta-Ga₂O₃ metal semiconductor metal (MSM) solar blind deep-UV photodetector[J]. *Applied Physics Letters*, 2017, **110**(22): 041910.
- [53] Oshima T, Okuno T, Fujita S. Ga₂O₃ thin film growth on c-plane sapphire substrates by molecular beam epitaxy for deep-ultraviolet photodetectors[J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2007, **46**(11): 7217-7220.
- [54] Suzuki R, Nakagomi S, Kokubun Y, et al. Enhancement of responsivity in solar-blind β -Ga₂O₃ photodiodes with an Au Schottky contact fabricated on single crystal substrates by annealing[J]. *Applied Physics Letters*, 2009, **94**: 222102.
- [55] 冯喜宁. 氧化物纳米结构在紫外探测器件上的应用研究[D]. 重庆: 西南大学, 2014.
- FENG Xining. Research on the Application of Oxide Nanostructures in UV Detectors[D]. Chongqing: Southwest University, 2014.
- [56] 盛拓. 氧化镓薄膜光电导日盲紫外探测器的研制[D]. 成都: 电子科技大学, 2015.
- SHENG Tuo. Development of Gallium oxide thin film photoconductive solar blind ultraviolet detector[D]. Chengdu: University of Electronic Science and Technology of China, 2012.
- [57] 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): 907-910.
- LIU Hao, DENG Hong, WEI Min, et al. Preparation of gallium oxide thin film and its solar blind ultraviolet detection performance[J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2015, **36**(8): 907-910.
- [58] JIA M, WANG F, TANG L, et al. High-performance deep ultraviolet photodetector based on NiO/ β -Ga₂O₃ heterojunction[J]. *Nanoscale Research Letters*, 2020, **15**(1): 47.
- [59] ZHENG L, DENG X, WANG Y, et al. Self-powered flexible TiO₂ fibrous photodetectors: heterojunction with P3HT and boosted responsivity and selectivity by Au nanoparticles[J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, **30**(24): 2001604.
- [60] JI L W, Water W, Hsiao Y J, et al. TiO₂-based ultraviolet photodetectors[J]. *Integrated Ferroelectrics*, 2013, **143**(1): 65-70.

- [61] Goldberg Y. Semiconductor near-ultraviolet photoelectronics[J]. *Semiconductor Technology*, 1999, **14**(7): R41.
- [62] WANG Y Q, WU B C, LIU Z G, et al. The first-principle study oleic acid/hydrazine exciting the growth of TiO₂ (100) crystal face[J]. *ICE Science*, 2018, **6**(4): 31-36.
- [63] JIA J, Yamamoto H, Okajima T, et al. On the crystal structural control of sputtered TiO₂ thin films[J]. *Nanoscale Research Letters*, 2016, **11**(1): 1-9.
- [64] LIU H Y, LIN W H, SUN W C, et al. A study of ultrasonic spray pyrolysis deposited rutile-TiO₂-based metal-semiconductor-metal ultraviolet photodetector[J]. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2017, **57**: 90-94.
- [65] HUANG H, XIE Y, ZHANG Z, et al. Growth and fabrication of sputtered TiO₂ based ultraviolet detectors[J]. *Applied Surface Science*, 2014, **293**(8): 248-254.
- [66] Munoz E, Monroy E, Garrido J A, et al. Photoconductor gain mechanisms in GaN ultraviolet detectors[J]. *Applied Physics Letters*, 1997, **71**(7): 870-872.
- [67] Garrido J A, Monroy E, Izpura I, et al. Photoconductive gain modelling of GaN photodetectors[J]. *Semiconductor Science Technology*, 1998, **13**(6): 563.
- [68] Katz O, Bahir G, Salzman J. Persistent photocurrent and surface trapping in GaN Schottky ultraviolet detectors[J]. *Applied Physics Letters*, 2004, **84**(20): 4092-4094.
- [69] Seo S W, Lee K K, Kang S, et al. GaN, metal-semiconductor-metal photodetectors grown on lithium gallate substrates by molecular-beam epitaxy[J]. *Applied Physics Letters*, 2001, **79**(9): 1372-1374.
- [70] ZHANG L, YAO N, ZHANG B, et al. TiO₂ thin film UV detectors deposited by DC reactive magnetron sputtering[J]. *Semiconductor Photonics and Technology*, 2004, **10**(4): 245-247.
- [71] 王怡, 江伟, 邢光建, 等. TiO₂ 薄膜紫外探测器的光电特性[C]//第七届中国纳米科技西安研讨会论文集, 2008: 165-170.
- WANG Yi, JIANG Wei, XING Guangjian, et al. Optoelectronic characteristics of TiO₂ thin film ultraviolet detector [C]//*Proceedings of the 7th China Nanotechnology Xi'an Conference*, 2008: 165-170.
- [72] Ulrich D R. Prospects for sol-gel processes[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1990, **121**(1-3): 465-479.
- [73] 张永彬, 赵景畅. TiO₂ 薄膜的制备及光催化性能研究[J]. *功能材料*, 2001, **32**(3): 310-311.
- ZHANG Yongbin, ZHAO Jingchang. Study on preparation and photocatalytic performance of TiO₂ thin films [J]. *Functional Materials*, 2001, **32**(3): 310-311.
- [74] 陈士夫, 程雪丽. 空心玻璃微球负载清除水面的油层[J]. *中国环境科学*, 1999, **19**(1): 47-50.
- CHEN Shifu, CHENG Xueli. Hollow glass microspheres for removing oil layer from water surface[J]. *China Environmental Science*, 1999, **19**(1): 47-50.
- [75] 贾桂玲, 谢晓峰, 孙召梅, 等. 低温制备光活性纳米晶二氧化钛薄膜[J]. *上海大学学报*, 2005, **11**(3): 311-313.
- JIA Guiling, XIE Xiaofeng, SUN Zhaomei, et al. Preparation of photoactive nanocrystalline titanium dioxide films at low temperature[J]. *Journal of Shanghai University*, 2005, **11**(3): 311-313.
- [76] Tsai T Y, CHANG S J, WENG W Y, et al. A visible-blind TiO₂ nanowire photodetector[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2012, **159**(4): J132.
- [77] Natarajan C, Nogami G. Cathodic electrodeposition of nanocrystalline titanium dioxide thin films[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1996, **143**(5): 1547-1550.
- [78] 崔晓莉, 江志裕. 纳米二氧化钛薄膜的制备及性能研究[J]. *电镀与涂饰*, 2002, **21**(5): 17-21.
- CUI Xiaoli, JIANG Zhiyu. Study on preparation and properties of nano-titanium dioxide films[J]. *Plating & Finishing*, 2002, **21**(5): 17-21.