

Ga₂O₃薄膜制备及其日盲紫外光电探测性能的研究进展

高悦, 李思雨, 李亚泽, 张敏*

辽宁师范大学物理与电子技术学院, 辽宁 大连

收稿日期: 2022年11月15日; 录用日期: 2022年12月14日; 发布日期: 2022年12月22日

摘要

氧化镓(Ga₂O₃)作为一种直接带隙半导体材料, 因其光学带隙为4.9 eV、对应辐射波长为254 nm、透过率高等特点, 自发现以来一直被认为是透明导电电极、紫外探测器的优秀候选材料。本文主要介绍了氧化镓的物化性质、氧化镓薄膜的制备方法以及国内外学者利用元素掺杂提升氧化镓薄膜光学、电学、紫外探测性能的研究进展。Si、Cu、Zn、Mg、Ta、Nb等元素的掺杂均能改变Ga₂O₃薄膜的光学、电学特性。其中Sn掺杂和Ta掺杂可以获得较高的电导率, Ta掺杂可使薄膜具有较高的载流子迁移率, Cu、Zn等二价金属掺杂主要降低了薄膜的带隙影响其光学性能。同时基于Si、Mg、Zn、Sn、Nb等元素掺杂的Ga₂O₃薄膜所制备的光电探测器的性能均有所改善, 相对本征Ga₂O₃薄膜器件的响应时间变短、光电流变大。

关键词

氧化镓薄膜, 制备, 光电性能, 日盲探测

Research Progress of Preparation and UV Photoelectric Detection Performance of Ga₂O₃ Thin Films

Yue Gao, Siyu Li, Yaze Li, Min Zhang*

College of Physics and Electronics Technology, Liaoning Normal University, Dalian Liaoning

Received: Nov. 15th, 2022; accepted: Dec. 14th, 2022; published: Dec. 22nd, 2022

Abstract

Gallium oxide (Ga₂O₃) as a direct band semiconductor material, has been considered as an excellent communication author.

文章引用: 高悦, 李思雨, 李亚泽, 张敏. Ga₂O₃薄膜制备及其日盲紫外光电探测性能的研究进展[J]. 应用物理, 2022, 12(12): 621-634. DOI: 10.12677/app.2022.1212071

lent candidate material for transparent conductive electrodes and UV detectors since its discovery because of its optical band gap of 4.9 eV, corresponding radiation wavelength of 254 nm and high transmittance. This paper first introduces the origin, development, application, physical and chemical properties of gallium oxide. Then we review the most common processing method—the preparation of gallium oxide thin film, and the enhancement of the optical, electrical and UV-detective properties of gallium oxide thin films by element doping proposed by scholars at home and abroad. The doping of Si, Cu, Zn, Mg, Ta and Nb can change the optical and electrical properties of Ga₂O₃ films. Among them, Sn doping and Ta doping can obtain high electrical conductivity, and Ta doping can make the films have high carrier mobility. Cu, Zn and other divalent metal doping mainly reduces the band gap of the film affecting its optical properties. The performance of photo detectors prepared from Ga₂O₃ films based on Si, Mg, Zn, Sn, Nb and other elements doping are improved, and the response time is shorter and the photocurrent is larger relative to the pure Ga₂O₃ film devices.

Keywords

Gallium Oxide Film, Preparation, Optical Properties, Ultraviolet Detection

Copyright © 2022 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

近年来, 碳化硅、氮化镓、氮化铝、硒化锌、氧化锌、氧化镓等禁带宽度 E_g 大于 2.3 eV 的第三代半导体材料因其特有的性能受到极大关注。这类材料的带隙大、击穿电场强度高、饱和电子漂移速度快、热导率大、介电常数小、抗辐射能力强, 具有良好的化学稳定性, 非常适合用来研制抗辐射、高频、大功率与高密度集成的半导体器件[1] [2] [3] [4], 在 5G 通信、光伏、新能源汽车等方面有着广阔的应用前景[5] [6] [7]。

氧化镓是一种典型的直接带隙半导体材料, 迄今为止已经发现了 α 、 β 、 γ 、 δ 、 ε 五种相, 其中 β -Ga₂O₃ 物化性质是最稳定的[8] [9], 氧化镓具有电学各向异性, 击穿场强大, 可达到 $8 \text{ MV}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。相对介电常数 ε 为 10, 导热率为 $0.23 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ([010])和 $0.13 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ([100])。由于室温下 β -Ga₂O₃ 禁带宽度高达 4.9 eV, 其属于宽禁带半导体。对于禁带宽度较大的半导体材料, 合适的 β -Ga₂O₃ 具有良好的绝缘性, 其在生长过程中会引入 O 空位、Ga 空位或 Ga 间隙原子等点缺陷, 这样, 所获得的氧化镓的特性就会偏离理论上的元素配比。O 空位会在距离导带底部约 0.04 eV 的位置形成浅施主能级, 使得 β -Ga₂O₃ 具有 n 型半导体的特性, 即类似于掺杂的特性[10] [11]。迄今为止, 大多数高性能光电器件的应用都基于薄膜材料, 因为它们可以很容易地制备并适应器件制造工艺[12]。由于氧化镓所对应辐射波长为 254 nm, 位于日盲紫外波段, 因此氧化镓薄膜材料是制作日盲紫外光电探测器的理想选择。 β -Ga₂O₃ 薄膜在日盲紫外光电探测器等光探测器以及抗辐射、高频和大功率电子器件方面, 在导弹追踪、火灾预警、高压线电晕、臭氧层检测和节能减排等领域都有很高的应用价值。而氧化镓薄膜在紫外波段透射率高, 具有良好的导电性和光学性能, 因此其导电性能与发光特性长期以来也引起人们的关注[10] [11] [13]。

本文将主要在 β -Ga₂O₃ 薄膜的制备方法、光电性能以及日盲紫外探测性能方面进行综述, 最后给出结论与展望。

2. Ga₂O₃ 薄膜的制备方法

目前, 制备 Ga₂O₃ 薄膜的方法有很多, 应用比较多的是磁控溅射、化学气相沉积、分子束外延等。

2.1. 磁控溅射法

磁控溅射方法由于具有操作简单、低温沉积、易于大面积成膜、生产过程无污染等优点[7], 被广泛用于制备 Ga₂O₃ 薄膜。溅射镀膜是基于荷能粒子轰击靶材时的溅射效应, 而整个溅射过程都建立在辉光放电基础上。磁控溅射则是利用环状磁场控制下的辉光放电。如图 1 所示为磁控溅射原理图, 它的工作原理是氩气在一定的电压下发生电离, 产生氩离子和电子, 电子在电磁场的作用下与氩气碰撞进一步促进了氩气的电离, 产生了更多的氩离子和电子, 氩离子在电磁场的加速作用下轰击靶材, 使靶材发生溅射, 溅射出的靶材原子附着在衬底上形成薄膜[7] [8]。

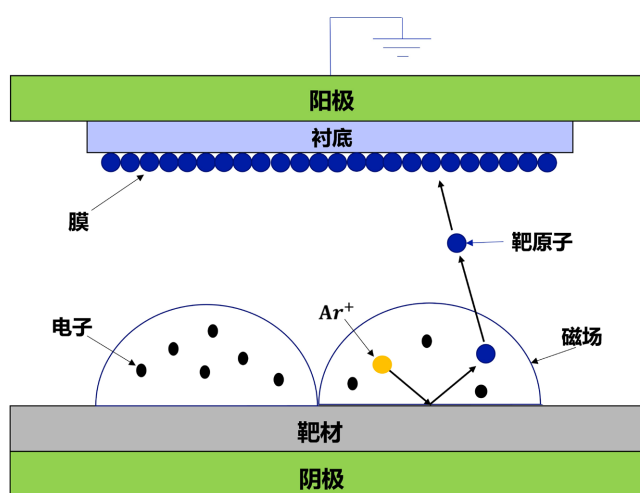


Figure 1. Schematic diagram of magnetron sputtering
图 1. 磁控溅射原理图

本课题组[14]利用射频磁控溅射方法在 c 面蓝宝石衬底上制备了不同厚度的 β -Ga₂O₃ 薄膜, 随后对其光电性能进行探究, 发现此方法制备的薄膜与衬底结合良好, 表面较为均匀致密。杨贲[15]等人利用射频磁控溅射方法在 c 面蓝宝石衬底上制备 β -Ga₂O₃ 薄膜, 主要研究了后退火时间对氧化镓薄膜的影响。发现退火时间为 90 min 的薄膜效果最好。冉景杨[8]等人利用相同的方法在 c 面蓝宝石衬底上制备了不同溅射功率的氧化镓薄膜, 通过改变磁控功率研究其对氧化镓薄膜结构和性能的影响规律。发现随着溅射功率的增大, 氧化镓薄膜的晶粒尺寸先减小后增大, 同时光学性能也发生了明显改变。Zhang [16]等人采用射频磁控溅射法在硅和石英衬底上生长了未掺杂和铜掺杂的 β -Ga₂O₃ 薄膜以研究铜掺杂对样品结构及光学性能的影响, 发现退火后的铜掺杂使晶粒尺寸减小, 晶体质量恶化, 光学带隙缩小。Kumar [17]等人采用射频磁控溅射法在硅片和石英衬底上制备了氧化镓薄膜, 研究衬底温度对氧化镓薄膜结构和性能的影响, 发现随着温度的升高, 薄膜的光谱透过率增加。Huang [18]等人采用射频磁控溅射法在石英玻璃上制备了不同厚度的具有同质缓冲层的氧化镓薄膜, 发现用此方法制备的退火薄膜的结晶质量和透射率均有所改善且以此为基制备的紫外探测器件有更高的光响应值和更快的响应时间。

2.2. 化学气相沉积法

化学气相沉积是把含有构成薄膜元素的一种或几种化合物的单质气体供给基片, 利用加热、等离子

体、紫外光乃至激光等能源,借助气相作用或在基片表面的化学反应(热分解或化学合成)生成薄膜的过程,该方法的原理图如图 2 所示。这种方法通常是常压或低真空条件下,利用各种气体反应制备薄膜,可任意控制薄膜组成,具有膜层均匀性好、沉积速率高、膜层致密等优点。

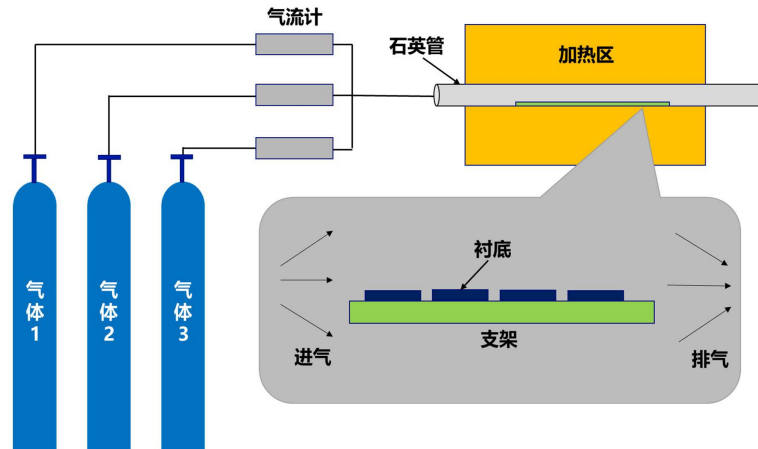


Figure 2. Schematic diagram of chemical vapor deposition
图 2. 化学气相沉积原理图

罗月婷[19]等人利用雾化辅助化学气相沉积方法制备氧化镓薄膜,研究不同沉积温度对氧化镓薄膜的影响规律,发现 650℃下的薄膜表面较为光滑。Oh [20]等人采用化学气相沉积技术在 Al_2O_3 衬底上沉积了 Si 掺杂 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 层。不断改善 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 薄膜与电极之间的接触电阻,并采用平面光电导体结构制备了日盲紫外探测器,发现 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 薄膜的导电性因 Si 离子的注入有所提高且器件的性能较好。Feng [21]等人利用化学气相沉积法制备了镁掺杂氧化镓薄膜后对其性能进行研究,发现生长在衬底外延层界面的镁掺杂层可以有效地补偿界面处的电荷积累,为高性能器件设计和器件制造提供了一种有效途径。

2.3. 分子束外延法

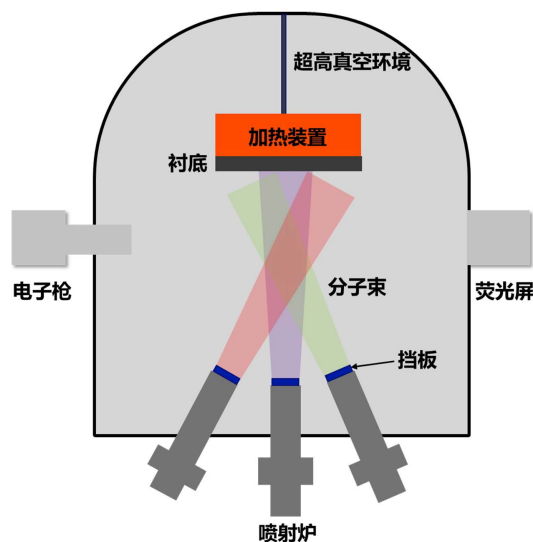


Figure 3. Schematic diagram of molecular beam epitaxy
图 3. 分子束外延原理图

分子束外延法(MBE)是通过真空蒸发把构成晶体的各个组分和需要掺杂的原子或分子以一定的热运动和比例喷射到衬底上,从而再进行晶体外延生长形成薄膜,原理图如图3所示,喷射炉前的挡板用来改变外延薄膜的组份或掺杂,电子枪发射电子束掠射到衬底表面,外部连接电子衍射仪后可通过荧光屏监测到薄膜的结晶性和表面形貌。整个过程发生在超高真空条件下,这种方法在超高真空环境和高纯度原材料中几乎没有杂质,通过高能电子反射谱仪的监测来控制原子层的生长和厚度。后来随着科技的发展,把分子束外延和脉冲激光结合起来,形成了当前应用广泛的激光分子束外延(LMBE)技术[22]。此方法能够精确控薄膜的制结晶生长,外部连接电子衍射仪或其他仪器可以进行薄膜结晶生长过程的研究;但此方法沉积过程较慢,实验装置也较为复杂。

2014年Guo [23]等人利用LMBE技术在 Al_2O_3 (0001)衬底上生长 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 薄膜;实验中旋转衬底以提高薄膜的均匀性,以此探索薄膜最佳生长条件并进行后续研究。2018年Bi [24]等人利用激光分子束外延法在蓝宝石衬底上通过交替沉积制备了不同浓度的镁掺杂氧化镓薄膜,发现所制备的 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 薄膜具有良好的日盲紫外特性,光响应高,在日盲区光电探测器中具有潜在的应用前景。

2.4. 其他方法

2013年Chen [25]等人用电子束蒸发法在c面 Al_2O_3 衬底上沉积了铜掺杂的 Ga_2O_3 薄膜,进行性能测试后发现退火处理提高了铜掺杂 Ga_2O_3 薄膜的晶体质量、光致发光谱的强度。同年Dakhel [26]等人采用真空蒸发法在玻璃和硅衬底上制备了几种不同钛掺杂浓度的氧化镓薄膜,发现钛掺杂能够改变薄膜的带隙,且掺杂量为6%~10%的薄膜具有最好的光敏特性。

磁控溅射、化学气相沉积、分子束外延等方法是当前国内外课题组最多采用的氧化镓薄膜制备方法。磁控溅射方法因其溅射电流与电压的可控,所制备的薄膜表面均匀光滑、与衬底结合紧密;化学气相沉积方法因其稳定的高温环境,所制备的薄膜结晶程度较好,薄膜表面较为致密。分子束外延方法因其超高真空环境,所制备的薄膜表面洁净,无杂质污染。且由以上几种方法制备的薄膜在各方面均性能优异,因此可以根据不同的要求选择合适的制备方法制作高性能紫外光电探测器。

3. 掺杂对 Ga_2O_3 薄膜的紫外光电探测性能的影响

3.1. 掺杂对 Ga_2O_3 薄膜的光电性能的影响

$\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 拥有超宽带隙,具有高的紫外可见光透过率,波长大于253 nm的紫外和可见光都能透过,通过掺杂容易获得良好导电性,同时具有优异的化学和热稳定性,是一种很有应用前景的深紫外透明导电氧化物薄膜电极材料。而本征 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 载流子浓度很低,导电能力较差,如在其中掺入某些杂质成为杂质半导体后可显著提升其导电能力,本节主要对国内外研究者通过元素掺杂提升氧化镓薄膜的光学和电学性能进行综述。

3.1.1. n型掺杂对 Ga_2O_3 薄膜的光电性能的影响

n型掺杂指掺杂后自由电子浓度远大于空穴浓度的掺杂形式,对于 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 材料,此类型掺杂主要集中在IV、V族元素如Si、Sn、Ta、Nb等,这类掺杂元素的价电子大于原始材料Ga的价电子,因杂质原子的价电子只能同周围半导体原子的价电子等量结合成为共价键,而杂质原子多余的价电子无法被共价键束缚而很容易成为自由电子,同时提供自由电子的杂质原子因带有正电荷而成为正离子,材料保持电中性,此类杂质原子也被称为施主原子。 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 薄膜内部施主原子适量增多可增加其自由电子浓度,由此可以增加电子与空穴的复合几率从而调控薄膜的光学、电学性能。

2000年Masahiro [27]等人通过脉冲激光沉积法在石英玻璃衬底上制备了Sn掺杂深紫外透明导电氧化镓薄膜。通过调节实验腔室压力及衬底温度,所获得薄膜的透过率达到80%,带隙能量为4.9 eV,电

导率高达 $1 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ，电子迁移率为 $0.44 \text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ 。这种优异的性能是由于 Sn 离子形成施主能级或充当了氧空位，因而增强了其导电性，这在生产透明导电薄膜方面发挥着关键作用。

2009 年 Takakura [28] 等人利用射频磁控溅射法在硅衬底上生长了掺杂浓度为 0%~50% 不等的 Si 掺杂 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 薄膜后进行退火处理，并对薄膜的光学性能进行测量。如图 4 所示为不同 Si 掺杂浓度薄膜的吸收光谱，从图中可以得知吸收系数的峰值随硅掺杂量的增加而减小，观察横轴可知，硅掺杂量增大，吸收系数的峰值位置向更高的能量移动，同时薄膜的光学带隙也在不断变大。这种吸收系数与带隙的偏移是由 Si 掺杂引起的，这表明 Si 掺杂后引入了其他相或引起了相关缺陷，可见适量的硅掺杂氧化镓薄膜可以改变其光学性能，能够实现根据生产要求来宏观调控薄膜的性能。

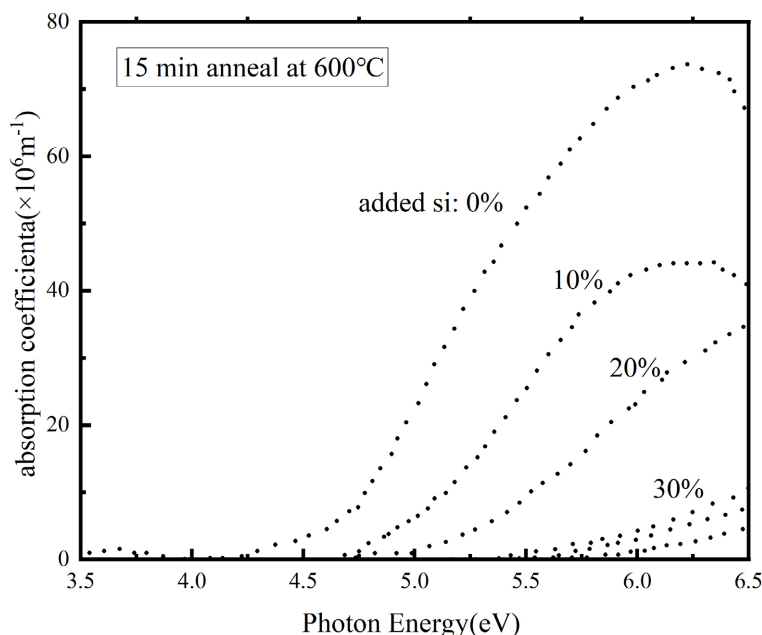


Figure 4. Absorption spectra of $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ films with different Si doping concentrations
图 4. 不同 Si 掺杂浓度 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 薄膜的吸收光谱

2021 年 Wang [29] 等人利用化学气相沉积法在 SrTiO_3 (100) 衬底上制备了不同 Ta 掺杂浓度的 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 外延薄膜。研究发现本征态和 1% Ta 掺杂的 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 薄膜在可见光区的平均透过率分别为 69.8% 和 69.6%，除去衬底的影响，薄膜的平均可见光透过率均在 95% 以上。当 Ta 掺杂浓度为 1.0% 时，薄膜的电阻率降低到最低为 $68.8 \text{ }\Omega\text{cm}$ ；当 Ta 浓度为 0.2% 时，霍尔迁移率为 $11.9 \text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ ，并随掺杂浓度的增加而减小；Ta 浓度从 0.2% 增加到 1.4%，载流子浓度从 $4.15 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 增加至 $1.12 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 。上述导电能力的变化是由于 Ta 掺杂引入的 Ta^{5+} 取代 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 晶格中的 Ga^{3+} 时，价电子被释放到导带中，从而导致电阻率降低和载流子浓度增加。可见因具有较丰富的化合价态，元素 Ta 能提供较多的价电子，是一种很好的掺杂剂。Ta 掺杂可以在不明显影响 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 薄膜透过率的前提下，显著改善其导电性能。

2021 年 Zhang [30] 等人采用磁控溅射法在蓝宝石衬底上共制备了一种本征 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 薄膜和两种不同浓度 Nb 掺杂的 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 薄膜，测试得出所制备的样品对波长在 250 nm 到 270 nm 之间的紫外光有强烈的吸收，表明所制备的样品适合用来制作深紫外光电探测器。与未掺杂的样品 1 相比，铌掺杂的样品 2 (微量掺杂) 和样品 3 (少量掺杂) 的光学吸收边显示出明显的红移。上述 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 薄膜光学吸收特性的显著改变可能是由于 Nb 掺杂后的晶格畸变影响了薄膜的结晶度，进而抑制了氧缺陷的形成，最终导致光学吸

收性能的变化。掺杂 Nb 的氧化镓薄膜有望在透明导电电极领域得到应用。

3.1.2. p 型掺杂对 Ga_2O_3 薄膜的光电性能的影响

p 型掺杂是指掺杂后空穴浓度远大于自由电子浓度的掺杂形式。p 型掺杂 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 薄膜可以拓宽氧化镓薄膜的应用领域从无源器件到有源器件,例如可以制作深紫外透明 p-n 结、场效应晶体管、深紫外发光二极管、深紫外激光器和需要空穴注入的紫外光电子器件的透明电极等等。p 型 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 薄膜的发现,开拓了一个崭新的研究领域,产生新的光电子器件及相关产业的发展。近年来对于 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 的 p 型掺杂主要集中在 Cu、Zn、Mg 等金属元素。这类掺杂元素的价电子小于原始材料 Ga 的价电子,杂质原子与镓原子形成共价键时因缺少价电子而在共价键中留下空穴,空穴很容易俘获电子,这样杂质原子成为负离子,与自由电子保持电中性,此类杂质原子也被称为受主原子。 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 薄膜内部受主原子适量增多可增加其空穴浓度,进而调控薄膜的光学、电学性能。

2011 年 Zhang [16] 等人利用射频磁控溅射技术在硅衬底上制备了本征 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 薄膜和 Cu 掺杂 (5wt%) $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 薄膜。研究发现, Cu 掺杂 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 薄膜相对于本征 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 薄膜的透射率略有下降,吸收率略有提高,但退火后其相对于本征 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 薄膜的透射率显著降低,吸收率显著提高。这说明此实验中的 Cu 元素通过退火被激活并发挥作用, Cu 掺杂后引入了 Cu 杂质能级,对材料的带隙有影响,从而影响了薄膜的光学性能。

2013 年 Cheng [25] 等人采用电子束蒸发法在蓝宝石衬底制备了 Cu 掺杂的 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 薄膜,研究发现 N_2 、 O_2 气氛下退火都能将透过率提升至 65% 以上,未退火、 N_2 退火、 O_2 退火的样品带隙分别为 4.4 eV、5.6 eV、5.8 eV,退火后,样品的发光强度大大提高,且 O_2 气氛下退火样品的发光强度远高于 N_2 气氛下退火样品,两种样品都显示出宽发射,中心约为 524 nm。此实验与 [16] 类似,掺杂后未退火的样品带隙的减小可能是纳米晶体颗粒引起的量子尺寸效应,而 CuO 的带隙小于 Ga_2O_3 的带隙,也可能是产生了新的化合物。

2017 年 Zhao [31] 等人利用激光分子束外延技术在蓝宝石衬底上制备了不同掺杂浓度的 Zn 掺杂 $\beta\text{-Ga}_{2-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$ 薄膜,研究发现 $\beta\text{-Ga}_{2-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$ 薄膜在深紫外区域具有显著的吸收,并且随着 Zn 掺杂浓度的增加,带隙发生红移,光致发光强度增加,蓝光强度显著增强。此实验带隙的红移可能与引入杂质原子后产生的晶格畸变有关,作为典型的 p 型掺杂, Zn 杂质原子的增多促进了电子和空穴的复合从而改变其光致发光性能。

2020 年 Liu [32] 等人采用射频磁控溅射和金属有机化学气相沉积方法在蓝宝石衬底上制备了 Mg 掺杂 $\varepsilon\text{-Ga}_2\text{O}_3$ (Mg 元素占比 3.38%),并在薄膜和蓝宝石衬底之间插入纯 $\varepsilon\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 薄膜以防止 Al 扩散到掺杂 Mg 的 $\varepsilon\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 活性层,薄膜的紫外-可见吸收光谱如图 5 所示,从图中可以看出,掺镁 $\varepsilon\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 薄膜在日盲区的吸收比在可见光区强得多,并且通过拟合 $(\alpha h\nu)^2$ 与 $(h\nu)$ 的曲线图,可以得知掺镁 $\varepsilon\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 薄膜的光学带隙为 4.68 eV。与上述其他 p 型掺杂氧化镓薄膜相似,本实验 Mg 掺杂后薄膜的带隙变小,这与掺杂后引入杂质能级及晶粒尺寸变化有关,同时,薄膜在日盲紫外区域较强的吸收等这些良好的性能为后续制备高性能紫外光电探测器提供了可能。

综上所述,以 Si、Ta、Nb、Sn 为代表的 n 型掺杂剂和以 Cu、Zn、Mg 为代表的 p 型掺杂剂分别通过提供较多的价电子和空穴来实现不同程度的提升和改善 Ga_2O_3 薄膜的透过率、吸收系数、带隙、电导率、载流子浓度、霍尔迁移率等光学、电学特性。表 1 总结归纳了上述文献以及其他文献中不同元素掺杂氧化镓薄膜作为透明导电电极的一系列光学、电学性能的具体数值,从表中可以看出不同 n 型杂质掺杂的薄膜对其性能的侧重影响也各不相同,其中 Sn 掺杂和 Ta 掺杂可以获得较高的电导率, Ta 掺杂的氧化镓薄膜具有较高的载流子迁移率, Si 掺杂能显著提高薄膜的带隙。结合表 1 与上述讨论, p 型金属元

素掺杂主要减小了薄膜的带隙，增强了薄膜在紫外区域的吸收，而[25]中的 p 型 Cu 掺杂 Ga_2O_3 在退火后的带隙高达 5.6 eV。传统透明导电薄膜(如 ITO, AZO 等)带隙较小，在深紫外区域不透明，这就限制了其在紫外光电器件中的发展。而 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 透明导电薄膜具有在可见光区域透明及电阻率低等优异的光电性能，被广泛应用在太阳能电池透明电极、平面液晶显示器、节能视窗等光电器件中。上述优异的 Si、Ta、Sn、Mg 等掺杂特性已能够初步应用在透明导电电极方面，并为将来制作更高性能的深紫外透明导电电极及其商业化提供了可能。

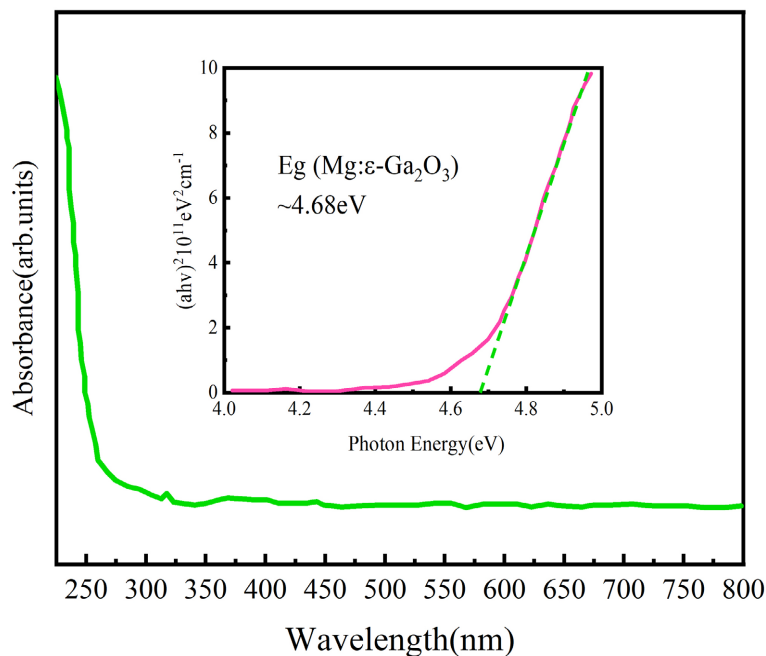


Figure 5. UV-Vis absorption spectra of Mg-doped $\varepsilon\text{-Ga}_2\text{O}_3$ thin films
图 5. Mg 掺杂 $\varepsilon\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 薄膜的紫外 - 可见吸收光谱

Table 1. Comparison of the performance of Ga_2O_3 transparent conductive electrode films doped with different impurities
表 1. 不同杂质掺杂的 Ga_2O_3 透明导电电极薄膜性能的对比

薄膜类型	透过率(%)	禁带宽度 (eV)	电导率 ($\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	载流子浓度 (cm^{-3})	迁移率 ($\text{cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$)	参考文献
Ga_2O_3	85	4.9	7.6	-	-	[33]
Si: Ga_2O_3	-	>5.3	-	-	-	[28]
Si: Ga_2O_3	-	-	0.09	8.3×10^{18}	0.07	[34]
Sn: Ga_2O_3	80	-	1	1.4×10^{19}	0.44	[27]
Sn: Ga_2O_3	80	-	8.2	-	<0.44	[35]
Cu: Ga_2O_3	>65	>5.6	-	-	-	[25]
Mg: Ga_2O_3	-	4.68	-	-	-	[32]
Ta: Ga_2O_3	>95	-	-	1.12×10^{17}	11.9	[29]
Ta: Ga_2O_3	-	-	11.2	2.4×10^{19}	2.47	[36]
Ta: Ga_2O_3	-	-	0.07	2.53×10^{18}	0.025	[37]

3.2. 掺杂对 Ga_2O_3 薄膜的紫外探测性能的影响

日盲紫外探测技术具有抗干扰能力强、灵敏度高等优点[10], 因而紫外光电探测器在火焰探测、光电探测以及紫外通信等领域中应用广泛。半导体材料普遍带隙较窄, 由其制成的紫外探测器需要额外的可见光阻挡滤波器, 因此市面上的日盲光学设备体积庞大、易碎, 只能在大偏压条件下工作, 为了改善这些局限性, 人们研究开发宽带隙材料应用于紫外探测技术以获得更好的性能[20]。已知高灵敏度、高信噪比、高光谱选择性、高速度和高稳定性是高性能的光电探测器必须具备的条件[38], 而由于氧化镓材料较高的禁带宽度, 对应的辐射波长为 254 nm, 位于日盲紫外波段, 因此非常适合制作日盲紫外探测器, 同时薄膜也是 Ga_2O_3 日盲紫外探测器产业化最有前途的材料形态[11]。因为 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 本身具有高电阻, 人们为了提高 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 薄膜的导电性尝试了许多技术, 例如共溅射、元素掺杂和引入导电材料等。其中, 元素掺杂因其优点较多而引起广泛应用, 例如操作方便、掺杂浓度可以精确控制等。本节同样在 n 型和 p 型两种掺杂角度进行讨论和对比分析。

3.2.1. n 型掺杂对 Ga_2O_3 薄膜的紫外探测性能的影响

与 3.1.1 相同, 通过 n 型掺杂, $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 薄膜内部施主原子适量的增多可增加其自由电子浓度, 由此增加了电子与空穴的复合几率, 薄膜的光学、电学性能有一定影响, 进而可以通过改变 n 型掺杂剂的浓度来调控和改善 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 基紫外探测器的性能(具体原理见 3.1.1)。

2015 年 Oh [20] 等人利用化学气相沉积方法制备了 Si 掺杂 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 薄膜, 后用电子束蒸发技术在薄膜上沉积了 Ti/Au 电极形成欧姆接触, 将其制作成紫外探测器并对其性能进行表征; 实验采用波长分别为 254 nm 和 365 nm 的紫外灯作为光源, 器件在 5 V 的偏压下, 254 nm 紫外照射时光电流达到 218 nA, 响应度为 1.45 A/W, 与暗电流相比 365 nm 紫外照射时光电流略有增加, 254 nm 和 365 nm 照射下的光电流之比为 9.43, 254~365 nm 的抑制比为 10.8。本实验通过典型的 n 型掺杂使 Si 离子注入, 施主浓度增加, 降低了薄膜电阻, 使氧空位数量减少补偿了缺陷, 从而增强了器件对紫外光照的敏感度, 有较大的光电流, 且此实验所制备的器件具有较好的光谱选择性, 可用于开发高性能日盲光电探测器。

2020 年 Fan [39] 等人利用化学气相沉积法制备了 Sn 掺杂 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 薄膜并将其制成 MCM 紫外光电探测器件, 在 50 V 的偏压下, 随着 Sn 掺杂浓度增大, 暗电流从 0.04 pA 增加到 2.57 pA, 同时响应度从 0.2 mA/W 提高到 80 mA/W, 衰减时间从 0.207 s 减少到 22 ms。与其它器件相比, 此实验所制备器件优势明显, 有较低的暗电流和较快的响应时间, 可能是由于在晶界相关传输过程中, 从下边界势垒的传输较快以及掺杂后引起的带隙及紫外区域光学吸收的改变导致的, 这为日盲紫外线光电探测器的研究和应用提供了一种廉价和简单的方法。

2021 年 Hu [40] 等人利用化学气相沉积法在 Si 衬底上制备了 Si 掺杂 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 薄膜并将其制成异质结紫外光电探测器。研究发现该光电探测器表现出优异的开关性能, 具有较好的的重复性和稳定性, 且随正向偏置电压的增加光电流明显增加。分别施加不同偏压时器件的光响应瞬态响应时间均随反向偏压增加而变短。在 254 nm 的紫外照射、20 V 的反向偏压下, 光电探测器的响应度为 3 A/W。此实验所制备器件的优异性能可能与 Si^{4+} 、 Ga^{3+} 相似的离子半径能够较好的替换、薄膜的结构较好有关, 这说明化学气相沉积法生长的 Si 掺杂 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 薄膜异质结光电探测器可用来开发高性能的日盲紫外光电探测器。

2021 年 Zhang [30] 等人利用磁控溅射技术在蓝宝石衬底上制备了 Nb 掺杂的 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 薄膜, 采用真空热蒸发技术在薄膜表面沉积了叉指金电极, 将其制作成深紫外光电探测器, 其中 2 号(微量 Nb 掺杂)光电探测器在 10 V 电压下、254 nm 辐照时光暗电流比较大, 光电流从 0.2 nA 达到 50 nA, 光暗电流比明显高于 1 号(未掺杂)、3 号(少量 Nb 掺杂)样品。此实验中 Nb 掺杂样品优异的响应能力可能与 3.1.1 中所述掺杂后晶格结构的改变及带隙降低有关, 且随 Nb 的掺杂, 薄膜中氧空位浓度减小, 这也有利于制备紫外

探测器, 可见, Nb 掺杂 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 薄膜在深紫外光电探测器中具有良好的应用前景。

2021 年 Yoon [41] 等人利用磁控溅射技术在石英衬底上制备了 Sn 掺杂 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 薄膜, 在薄膜表面沉积 Ti (5 nm) 和 TiN (100 nm) 电极将其制成背栅极薄膜场效应晶体管, 如图 6(a) 所示。随后采用 Keithley 4200-SCS 对器件性能进行表征。结果表明器件对 254 nm 的紫外光感应灵敏且 254 nm 以下的器件在多个光照周期中表现出短期一致的响应且光电流增加, 但器件的响应时间相对降低。图 6(b) 所示为未掺杂和 Sn 掺杂薄膜器件的 I-V 图像, 电流密度较低, 为 10^{-5} $\mu\text{A}/\text{mm}$, 电流随电压的变化类似欧姆接触并显著增强。此实验中较慢的响应主要来源于薄膜内的深能级跃迁, 也可能是由于内部晶界影响了此多晶薄膜的光电特性。但总的来说该器件性能稳定和可重复性好, 与本征 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 相比, Sn 掺杂 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 薄膜低廉的价格也同样适合用作日盲紫外光电探测器。

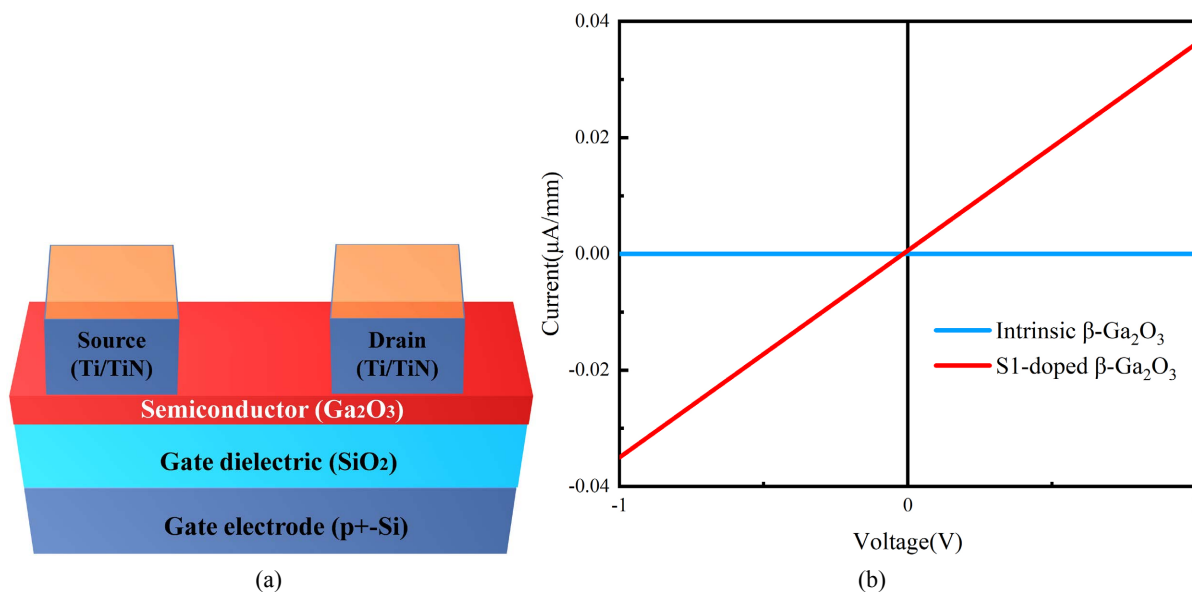


Figure 6. (a) Schematic structure of back-gated polycrystalline $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ thin film FET; (b) Comparison of I-V characteristic curves for intrinsic and S1-doped polycrystalline $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ thin film

图 6. (a) 背栅极多晶氧化镓薄膜场效应晶体管结构图; (b) 本征氧化镓薄膜器件与 Sn 掺杂器件的 I-V 图像

3.2.2. p 型掺杂对 Ga_2O_3 薄膜的紫外探测性能的影响

与 3.1.2 相同, 通过 p 型掺杂, $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 薄膜内部受主原子增多增加了空穴浓度, 影响薄膜的光学、电学性能, 进而可以通过改变 p 型掺杂剂的浓度来调控和改善 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 基紫外探测器的性能(具体原理见 3.1.2)。

2017 年 Qian [42] 等人利用磁控溅射技术在蓝宝石衬底上制备了 Mg 掺杂 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 薄膜, 在薄膜上沉积 Ti/Au 电极制成 MSM 型紫外光电探测器。基于 4.92 at% Mg 掺杂的 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 薄膜制造的光探测器在黑暗条件下电流只有 4.1 pA, 254 nm 光照时, 电流急剧升高, 10 V 偏压时光电流增加到 35.6 nA 仍然表现出几乎相同的反应且器件具有更高的灵敏度和更短的衰减时间。此器件优异的性能源于 p 型 Mg 掺杂后 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 薄膜中缺陷浓度降低, 同时也说明 Mg 掺杂是一种良好的提升紫外探测器件性能的方式。

2017 年 Zhao [31] 等人利用激光分子束外延技术在蓝宝石衬底上制备了 Zn 掺杂 $\beta\text{-Ga}_{2-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$ 薄膜, 在薄膜表面沉积了 Au/Ti 插指电极制成光电探测器。对比掺杂与未掺杂器件, 当 x 等于 0.8 时, 暗电流和光电流分别为 1450 nA 和 3400 nA, 相比于 x = 0 时的 2 nA 和 45 nA 都有显著增加, 光暗电流比显著提高, 同时快速响应时间也由 x = 0 时的 3.41 s 缩小至 1.23 s。上述实验中光电流的显著增加与响应时间缩

短是由于掺杂的 Zn^{2+} 可以提供复合中心，且与 3.1.2 中分析掺杂后薄膜带隙降低有关。可见通过 Zn 掺杂可以显著提高紫外探测器件的响应时间，但此器件的暗电流较高，对获得高的信噪比不利。

2020 年 Liu [32] 等人采用射频磁控溅射和金属有机化学气相沉积技术在蓝宝石衬底上制备了 Mg 掺杂 $\epsilon\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 日盲紫外探测器，在 254 nm 光照下，器件的光暗电流比达到 1.6×10^2 ，响应度为 77.2 mA/w，探测率为 2.85×10^{12} Jones，外量子效率为 37.8%。此实验所得的响应度、探测率相对较高，但光暗电流比较低，可能是由于掺杂 Mg 的 $\epsilon\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 薄膜内部存在缺陷从而限制了紫外探测器的性能。

综上所述，以 Si、Sn、Nb 为代表的 n 型掺杂剂均能在一定程度上改善氧化镓基紫外探测器的性能。对于紫外探测器件，随着掺杂浓度的增加，金属 - 半导体界面之间的耗尽层宽度变小，这可以提高器件性能，此外，掺杂剂诱导的缺陷状态对载流子的捕获可以减小暗电流并提高器件的灵敏度。表 2 将第 2 章氧化镓薄膜的制备方法以及基于氧化镓薄膜的紫外探测器件各项性能指标进行对比，结合前文与表 2 可知，传统 n 型掺杂剂 Si 效果突出，能显著提升器件的响应能力与灵敏度；新兴 n 型掺杂剂 Nb 也能显著提高器件的紫外照射光电流，改善器件性能；尽管 Sn 掺杂还存在响应度不高等一系列问题，但由于 Sn 掺杂剂的离子半径更小掺杂较为容易且廉价易得等优点近年来也成为研究热点。 Ga_2O_3 薄膜的 n 型掺杂在紫外探测器件中的应用已十分成熟，而由于深受主能级与自陷空穴等价带组成问题、掺杂材料缺陷引入自补偿效应等生长技术问题、掺杂剂溶解度低等制备问题，使得 p 型掺杂具有一定挑战性。结合前文与表 2 数据，以 Mg、Zn 为代表的 p 型掺杂剂可以较好地掺杂到 Ga_2O_3 薄膜中，尤其是[46]给出的以化学气相沉积方法制备的 Zn 掺杂氧化镓基器件，光暗电流比高达 10^4 ，响应度更是达到了 200 A/W 的级别，说明其具有优异的灵敏度和探测能力，[43]中通过 Mg 掺杂，也显著增加了光电流和响应时间。但此类 p 型掺杂还是存在一些如[31] [32] [50]中的光暗电流比、响应度和信噪比较低等问题。可见，元素掺杂确为一种提升日盲紫外光电探测器件性能的好方法，同时也为 Ga_2O_3 材料在紫外探测方面的研究提供了新思路。其中，Sn 掺杂和 p 型掺杂 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 薄膜紫外光电探测器的性能还存在一定提升空间，即如何提高光响应度、信噪比等问题还需要进一步研究讨论。

Table 2. Comparison of the performance of Ga_2O_3 -based UV detectors with different preparation methods and impurity doping

表 2. 不同制备方法及杂质掺杂的 Ga_2O_3 基紫外探测器性能的对比

薄膜类型	制备方法	响应度(A/W)	暗电流(A)	光暗电流比	参考文献
Ga_2O_3	分子束外延	3.7×10^{-2}	10^{-9}	-	[43]
Ga_2O_3	磁控溅射	1.19×10^{-3}	10^{-12}	10^5	[14]
Ga_2O_3	分子束外延	-	10^{-11}	10^2	[44]
Ga_2O_3	分子束外延	-	10^{-7}	15	[45]
HB- Ga_2O_3	磁控溅射	-	1.2×10^{-8}	4×10^1	[18]
Zn: Ga_2O_3	化学气相沉积	2.1×10^2	10^{-11}	5×10^4	[46]
Sn: Ga_2O_3	-	3.05	10^{-11}	10^4	[47]
Sn: Ga_2O_3	化学气相沉积	3.61×10^{-2}	10^{-8}	19	[48]
Sn: Ga_2O_3	分子束外延	9.6×10^{-2}	10^{-9}	1.4×10^2	[49]
Al: Ga_2O_3	分子束外延	1.5	-	-	[50]
Si: Ga_2O_3	化学气相沉积	6×10^1	-	9	[48]
Si: Ga_2O_3	化学气相沉积	3.6×10^1	-	9	[51]
Nb: Ga_2O_3	磁控溅射	-	2×10^{-10}	2.5×10^2	[30]

4. 总结与展望

本文综述了氧化镓的起源与发展, 晶体结构与物化性质, 以及氧化镓薄膜的制备方法等。另外, 还对近年来国内外学者对于氧化镓薄膜性能的改善, 以及氧化镓薄膜的应用进行了系统概括和归纳。退火处理、元素掺杂是主流的提升氧化镓结晶质量和性能的手段, Si、Sn、Mg、Cu、Ta、Nb、Zn 等元素的掺杂都可以一定程度上改善 Ga_2O_3 薄膜的透过率、光吸收等光学特性和光电探测器件在紫外照射时的光电流或反应时间。目前在这方面, 仍存在许多不足, 例如 Sn 掺杂 Ga_2O_3 薄膜在紫外光照时光电流较小, 导致一些器件的探测率和稳定性不强等, 并且元素掺杂等技术会对薄膜的表面形貌造成一定程度的改变, 如何有效提升氧化镓薄膜的光电性能仍是未来我们需要努力研究的重要方向。

基金项目

兴辽英才计划青年拔尖人才项目(批准号: XLYC1807170)和辽宁省百千万人才工程项目资助的课题。

参考文献

- [1] 孟婷, 赵二俊, 刘雨欣. Co 掺杂 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 的电学性质和电荷转变能级的第一性原理计算[J]. 原子与分子物理学报, 2023, 40(2): 187-194.
- [2] 玄鑫淼, 王加恒, 毛彦琦, 等. 基于云母衬底生长的非晶 Ga_2O_3 柔性透明日盲紫外光探测器研究[J]. 物理学报, 2021, 70(23): 369-377.
- [3] 陈彦成. 氧化镓基日盲紫外光电探测器研究[D]: [硕士学位论文]. 郑州: 郑州大学, 2019.
- [4] 崔书娟. 氧化镓基光电探测器的研制与研究[D]: [博士学位论文]. 北京: 中国科学院大学, 2018.
- [5] Varley, J.B., Weber, J.R., Janotti, A. and Van de Walle, C.G. (2010) Oxygen Vacancies and Donor Impurities in $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$. *Applied Physics Letters*, **97**, Article ID: 142106. <https://doi.org/10.1063/1.3499306>
- [6] An, Y.H., Zhi, Y.S., Cui, W., et al. (2017) Thickness Tuning Photoelectric Properties of $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ Thin Film Based Photodetectors. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, **17**, 9091-9094. <https://doi.org/10.1166/jnn.2017.13873>
- [7] Lee, M.L., Chi, P.-F. and Sheu, J.K. (2009) Photodetectors Formed by an Indium Tin Oxide/Zinc Oxide/p-Type Gallium Nitride Heterojunction with High Ultraviolet-to-Visible Rejection Ratio. *Applied Physics Letters*, **94**, Article ID: 013512. <https://doi.org/10.1063/1.3064130>
- [8] 冉景杨, 高灿灿, 马奎, 杨发顺. 磁控溅射功率对 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 薄膜特性的影响[J]. 原子与分子物理学报, 2022, 39(4): 96-100.
- [9] 张静林, 李家印, 张龙, 等. 本征缺陷对 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 光催化性质影响的第一性原理研究[J]. 原子与分子物理学报, 2022, 39(3): 28-35.
- [10] 盛拓. 氧化镓薄膜光电导日盲紫外探测器的研制[D]: [硕士学位论文]. 成都: 电子科技大学, 2015.
- [11] 郭道友, 李培刚, 陈政委, 等. 超宽禁带半导体 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 及深紫外透明电极、日盲探测器的研究进展[J]. 物理学报, 2019, 68(7): 7-42.
- [12] 付宏远, 张猛, 张宝萍, 等. 溅射功率对氧化镓薄膜特性的影响[J]. 河南科技大学学报(自然科学版), 2021, 42(1): 95-99.
- [13] 杨妮. 氧化镓薄膜的择优取向制备及其应用研究[D]: [硕士学位论文]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2016.
- [14] 李秀华, 张敏, 杨佳, 等. 薄膜厚度对射频磁控溅射 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 薄膜光电性能的影响[J]. 物理学报, 2022, 71(4): 286-297.
- [15] 杨赉, 高灿灿, 杨发顺, 马奎. 后退火时间对磁控溅射制备 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 薄膜材料的影响[J]. 原子与分子物理学报, 2022, 39(5): 119-124.
- [16] Zhang, Y., Yan, J., Li, Q., et al. (2011) Optical and Structural Properties of Cu-Doped $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ Films. *Materials Science and Engineering: B*, **176**, 846-849. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2011.04.014>
- [17] Kumar, S.S., Rubio, E.J., Noor-A-Alam, M., et al. (2013) Structure, Morphology, and Optical Properties of Amorphous and Nanocrystalline Gallium Oxide Thin Films. *The Journal of Physical Chemistry C*, **117**, 4194-4200. <https://doi.org/10.1021/jp311300e>
- [18] Huang, J., Li, B., Ma, Y., et al. (2018) Effect of Homo-Buffer Layers on the Properties of Sputtering Deposited Ga_2O_3 Films. *Materials Science and Engineering*, **362**, Article ID: 012003. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/362/1/012003>

- [19] 罗月婷, 肖黎, 陈远豪, 等. 雾化辅助化学气相沉积法氧化镓薄膜生长研究[J]. 人工晶体学报, 2022, 51(7): 1163-1168.
- [20] Oh, S., Jung, Y.H., Mastro, M.A., *et al.* (2015) Development of Solar-Blind Photodetectors Based on Si-Implanted β -Ga₂O₃. *Optics Express*, **23**, 28300-28305. <https://doi.org/10.1364/OE.23.028300>
- [21] Feng, Z., Anhar Uddin Bhuiyan, A.F.M., Kalarickal, N.K., Rajan, S. and Zhao, H. (2020) Mg Acceptor Doping in MOCVD (010) β -Ga₂O₃. *Applied Physics Letters*, **117**, Article ID: 222106. <https://doi.org/10.1063/5.0031562>
- [22] 周淑琴, 刘云圻, 邱文丰, 等. 有机分子束外延技术与研究进展[J]. 物理学进展, 2000(4): 395-406.
- [23] Guo, D., Wu, Z., Li, P., *et al.* (2014) Fabrication of β -Ga₂O₃ Thin Films and Solar-Blind Photodetectors by Laser MBE Technology. *Optical Materials Express*, **4**, 1067-1076. <https://doi.org/10.1364/OME.4.001067>
- [24] Bi, X., Wu, Z., Huang, Y. and Tang, W. (2018) Stabilization and Enhanced Energy Gap by Mg Doping in ϵ -Phase Ga₂O₃ Thin Films. *AIP Advances*, **8**, Article ID: 25008. <https://doi.org/10.1063/1.5022600>
- [25] Cheng, Y., Liang, H., Liu, Y., *et al.* (2013) Influence of N₂ and O₂ Annealing Treatment on the Optical Bandgap of Polycrystalline Ga₂O₃:Cu Films. *Materials Science in Semiconductor Processing*, **16**, 1303-1307. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2013.03.003>
- [26] Dakhel, A.A. (2013) Investigation of Opto-Dielectric Properties of Ti-Doped Ga₂O₃ Thin Films. *Solid State Sciences*, **20**, 54-58. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2013.03.009>
- [27] Orita, M., Ohta, H. and Hirano, M. (2000) Deep-Ultraviolet Transparent Conductive β -Ga₂O₃ Thin Films. *Applied Physics Letters*, **77**, 4166-4168. <https://doi.org/10.1063/1.1330559>
- [28] Takakura, K., Koga, D., Ohyama, H., *et al.* (2009) Evaluation of the Crystalline Quality of β -Ga₂O₃ Films by Optical Absorption Measurements. *Physica B: Condensed Matter*, **404**, 4854-4857. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2009.08.167>
- [29] Wang, D., Ma, X., Xiao, H., Le, Y. and Ma, J. (2021) Ta-Doped Epitaxial β -Ga₂O₃ Films Deposited on SrTiO₃(100) Substrates by MOCVD. *Materials Science in Semiconductor Processing*, **128**, Article ID: 105749. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2021.105749>
- [30] Zhang, H., Deng, J.X., Zhang, Q., *et al.* (2021) Trace Amount of Niobium Doped β -Ga₂O₃ Deep Ultraviolet Photodetector with Enhanced Photo-Response. *Optik*, **243**, Article ID: 167353. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2021.167353>
- [31] Zhao, X., Wu, Z., Zhi, Y., *et al.* (2017) Improvement for the Performance of Solar-Blind Photodetector Based on β -Ga₂O₃ Thin Films by Doping Zn. *Journal of Physics D: Applied Physics*, **50**, Article ID: 085102. <https://doi.org/10.1088/1361-6463/aa5758>
- [32] Liu, Z., Huang, Y., Li, H., *et al.* (2020) Fabrication and Characterization of Mg-Doped ϵ -Ga₂O₃ Solar-Blind Photodetector. *Vacuum*, **117**, Article ID: 109425. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2020.109425>
- [33] Ou, S.-L., Wu, D.-S., Fu, Y.-C., *et al.* (2012) Growth and Etching Characteristics of Gallium Oxide Thin Films by Pulsed Laser Deposition. *Materials Chemistry and Physics*, **133**, 700-705. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2012.01.060>
- [34] Xu, C.X., Liu, H., Pan, X.H. and Ye, Z.Z. (2020) Growth and Characterization of Si-Doped β -Ga₂O₃ Films by Pulsed Laser Deposition. *Optical Materials*, **108**, Article ID: 110145. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2020.110145>
- [35] Orita, M., Hiramatsu, H., Ohta, H., Hirano, M. and Hosono, H. (2002) Preparation of Highly Conductive, Deep Ultraviolet Transparent β -Ga₂O₃ Thin Film at Low Deposition Temperatures. *Thin Solid Films*, **411**, 134-139. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(02\)00202-X](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(02)00202-X)
- [36] Shang, Y., Tang, K., Chen, Z.R., *et al.* (2021) Growth and Characterization of Ta-Doped Ga₂O₃ Films Deposited by Magnetron Sputtering. *Materials Science in Semiconductor Processing*, **134**, Article ID: 106040. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2021.106040>
- [37] Higashiwaki, M., Sasaki, K., Kuramata, A., Masui, T. and Yamakoshi, S. (2012) Gallium Oxide (Ga₂O₃) Metal-Semiconductor Field-Effect Transistors on Single-Crystal β -Ga₂O₃ (010) Substrates. *Applied Physics Letters*, **100**, Article ID: 013504. <https://doi.org/10.1063/1.3674287>
- [38] Sang, L., Liao, M. and Sumiya, M. (2013) A Comprehensive Review of Semiconductor Ultraviolet Photodetectors: From Thin Film to One-Dimensional Nanostructures. *Sensors*, **13**, 10482-10518. <https://doi.org/10.3390/s130810482>
- [39] Fan, M.-M., Lu, Y.-J., Xu, K.-L., *et al.* (2020) Growth and Characterization of Sn-Doped β -Ga₂O₃ Thin Films by Chemical Vapor Deposition Using Solid Powder Precursors toward Solar-Blind Ultraviolet Photodetection. *Applied Surface Science*, **509**, Article ID: 144867. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.144867>
- [40] Hu, D.Q., Wang, Y., Wang, Y.D., *et al.* (2021) Fabrication and Properties of a Solar-Blind Ultraviolet Photodetector Based on Si-Doped β -Ga₂O₃ Film Grown on *p*-Si (111) Substrate by MOCVD. *Optik*, **245**, Article ID: 167708. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2021.167708>

- [41] Yoon, Y., Kim, S., Lee, I.G., Cho, B.J. and Hwang, W.S. (2021) Electrical and Photocurrent Properties of a Polycrystalline Sn-Doped β -Ga₂O₃ Thin Film. *Materials Science in Semiconductor Processing*, **121**, Article ID: 105430. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2020.105430>
- [42] Qian, Y.P., Guo, D.Y., Chu, X.L., *et al.* (2017) Mg-Doped *p*-Type β -Ga₂O₃ Thin Film for Solar-Blind Ultraviolet Photodetector. *Materials Letters*, **209**, 558-561. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2017.08.052>
- [43] Oshima, T., Okuno, T. and Fujita, S. (2007) Ga₂O₃ Thin Film Growth on *c*-Plane Sapphire Substrates by Molecular Beam Epitaxy for Deep-Ultraviolet Photodetectors. *Japanese Journal of Applied Physics*, **46**, 7217-7220. <https://doi.org/10.1143/JJAP.46.7217>
- [44] Sheng, T., Liu, X.-Z., Qian, L.-X., Xu, B. and Zhang, Y.-Y. (2022) Photoelectric Properties of β -Ga₂O₃ Thin Films Annealed at Different Conditions. *Rare Metals*, **41**, 1375-1379. <https://doi.org/10.1007/s12598-015-0575-5>
- [45] Qian, L.X., Liu, X.Z., Sheng, T., *et al.* (2016) β -Ga₂O₃ Solar-Blind Deep-Ultraviolet Photodetector Based on a Four-Terminal Structure with or without Zener Diodes. *AIP Advances*, **6**, Article ID: 045009. <https://doi.org/10.1063/1.4947137>
- [46] Alema, F., Hertog, B., Ledyae, O., *et al.* (2017) Solar Blind Photodetector Based on Epitaxial Zinc Doped Ga₂O₃ Thin Film. *Physica Status Solidi*, **214**, Article ID: 1600688. <https://doi.org/10.1002/pssa.201600688>
- [47] Guo, D., Su, Y., Shi, H., *et al.* (2018) Self-Powered Ultraviolet Photodetector with Super High Photoresponsivity (3.05 A/W) Based on the GaN/Sn:Ga₂O₃ pn Junction. *ACS Nano*, **12**, 12827-12835. <https://doi.org/10.1021/acsnano.8b07997>
- [48] Ahn, S., Lin, Y.-H., Ren, F., *et al.* (2016) Effect of 5 MeV Proton Irradiation Damage on Performance of β -Ga₂O₃ Photodetectors. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, **34**, Article ID: 041213. <https://doi.org/10.1116/1.4950872>
- [49] Zhao, X., Wu, Z., Guo, D., *et al.* (2016) Growth and Characterization of α -Phase Ga_{2-x}Sn_xO₃ Thin Films for Solar-Blind Ultraviolet Applications. *Semiconductor Science and Technology*, **31**, Article ID: 065010. <https://doi.org/10.1088/0268-1242/31/6/065010>
- [50] Feng, Q., Li, X., Han, G., *et al.* (2017) (AlGa)₂O₃ Solar-Blind Photodetectors on Sapphire with Wider Bandgap and Improved Responsivity. *Optical Materials Express*, **7**, 1240-1248. <https://doi.org/10.1364/OME.7.001240>
- [51] Ahn, S., Ren, F., Oh, S., *et al.* (2016) Elevated Temperature Performance of Si-Implanted Solar-Blind β -Ga₂O₃ Photodetectors. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, **34**, Article ID: 041207. <https://doi.org/10.1116/1.4948361>