

特约专栏

无机紫外光电探测器材料研究进展

尚慧明^{1,2}, 戴明金¹, 高峰¹, 杨慧慧¹, 陈洪宇³,
胡平安¹, 贾德昌¹, 周玉¹

(1. 哈尔滨工业大学材料科学与工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150080)

(2. 哈尔滨工业大学化工与化学学院, 黑龙江 哈尔滨 150080)

(3. 哈尔滨工业大学物理学院, 黑龙江 哈尔滨 150080)

摘要: 紫外探测在军事与民用领域的广泛应用吸引了越来越多科研人员对紫外探测器发展的关注。相对于有机材料的分子结构复杂、稳定性较差等劣势, 无机材料因具有良好的稳定性、可控生长性等特点, 使其广泛应用于紫外探测领域。简要介绍了紫外探测器的发展历程以及探测器类型; 着重归纳、评述了典型的无机紫外探测材料及其制备方法, 以及其在紫外探测领域的研究与应用现状, 具体包括金属氧化物、金刚石、第三主族氮化物等; 最后提出了目前无机紫外探测材料存在的一些问题, 如材料的生长、器件的性能, 并对其未来发展进行了展望。

关键词: 无机材料; 生长; 紫外; 光探测; 光电器件

中图分类号: O472⁺.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2019)09-0875-11

Progress in Inorganic Ultraviolet Photoelectric Materials

SHANG Huiming^{1,2}, DAI Mingjin¹, GAO Feng¹, YANG Huihui¹,
CHEN Hongyu³, HU Pingan¹, JIA Dechang¹, ZHOU Yu¹

(1. School of Material Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150080, China)

(2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150080, China)

(3. School of Physics, Harbin Institute of Technology, Harbin 150080, China)

Abstract: Due to the wide military and civilian fields application, ultraviolet (UV) detectors have attracted much attention. Compared with the complex molecular structure, poor stability and other disadvantages of organic materials, inorganic materials are widely used in the field of ultraviolet detection due to their good stability and controllable growth. The development of UV detectors and their types were briefly introduced. The preparation methods and application status of typical materials for UV detection, including metal oxides, diamonds, group III-nitride were emphatically summarized. Finally, some problems existed in inorganic materials for UV detection such as material growth and device performance were proposed, and their future development was prospected.

Key words: inorganic materials; growth; ultraviolet; photodetection; optoelectronic devices

1 前言

光电探测器是一种通过光电信号转变而实现感知探测

的重要光电器件, 已开始应用于火焰传感、转换通信、环境监测、视频成像、夜视成像、军事追踪、医学检测等领域^[1-5]。其工作原理是当入射光的能量大于材料本身带隙时, 这时在价带的电子可以被激发转移至导带中, 进而形成自由电子, 改变材料本身的电导率, 从而将光信号转变为电信号^[6]。目前, 对有机、无机材料制备的光电器件如发光二极管、光电探测器、太阳能电池、存储器等进行了大量研究, 其性能有很大的差异。有机材料具有复杂的分子结构且稳定性相对较差, 而无机材料具有良好的稳定性、可控生长性, 因此, 很多科研工作者将未来构筑更高

收稿日期: 2019-07-16 修回日期: 2019-08-05

基金项目: 国家自然科学基金项目(61874037, 61505033)

第一作者: 尚慧明, 男, 1990年生, 博士研究生

通讯作者: 胡平安, 男, 1972年生, 教授, 博士生导师,

Email: hupa@hit.edu.cn

陈洪宇, 女, 1986年生, 讲师, 硕士生导师,

Email: chenhy@hit.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.201907010

性能光电器件的思路投向了无机材料领域。

依据波长可将电磁波大致分为紫外线(10~400 nm)、可见光(400~760 nm)和红外线(大于 760 nm)3 类。紫外线对我们来说“看不见、摸不到”,可以分为近紫外(UVA; 320~400 nm)、远紫外(UVB; 280~320 nm)、超短紫外(UVC; 10~280 nm)。适度的紫外照射有助于身体健康,但是如果长期过量地将皮肤暴露在紫外线下,就会引发皮肤红肿甚至癌变。波长小于 280 nm 的紫外线在进入地球之前会被大气层中的臭氧吸收掉,地球上几乎不存在该波段的信号背景,又被称为日盲波段。所以该波段的探测被应用于军事领域,如导弹追踪、天基预警、保密通信等。因此,无论是日常生活还是现代化国防建设,紫外探测技术的进一步研制和开发已经引起了相关领域科研人员的广泛关注^[2, 3]。

迄今为止,硅(Si)是非常重要的无机光电材料之一,已经应用于光检测领域,为数码相机等产业带来了每年数十亿美元的市场^[7, 8]。虽然 Si 的禁带宽度为 1.12 eV,但其在紫外波段光电转化能力较弱。当用 Si 制作紫外或红外探测器时,需要额外增加昂贵的滤光片来抑制干扰,极大地限制了 Si 基光电探测器的进一步发展和实际应用。相对于可见光与红外探测器材料,紫外探测材料开始向宽带隙半导体发展,其往往具有高电子饱和漂移速度、高热导率、高击穿强度等优势,由此制备的紫外探测器不但可以像可见光、红外探测器一样应用于普通环境中,还可以应用到高温高压等恶劣条件下。为了促进紫外光电探测器的发展,科研人员研究了多种半导体材料,制备了不同结构的紫外光电探测器^[9, 10]。

传统上,紫外光的检测主要由光电倍增管(PMTs)、热探测器、窄带隙半导体光电二极管或电荷耦合器件(CCD)等完成^[7, 11]。对于光电倍增管来说,其最大的优点就是对紫外光子非常敏感,而且对于那些大于它响应截止边的波长是一种“看不到”的状态。但是,它的体积和重量较大,并且在工作时需要很高的电压(大于 100 V)作为支撑,所以相对来说是一个高功耗且使用不太方便的紫外探测方法。热探测器中的高温计和辐射热测量计通常用于 UV 区域的校准,并且也已经证明它们与绝对辐射测量标准一样有用。然而,其响应速度非常慢并且与波长无关,故不适用于快速响应和波长选择性的紫外检测。相比之下,半导体光电二极管和 CCD 仅需要适中的电压就可以使之运行,并且更为重要的是,小型、轻便且低成本的半导体光电二极管通常表现出良好的线性度和灵敏度以及高速操作能力^[12, 13]。尽管有这些突出的特点,但不可否认的是,这些器件也有其自身的缺点。比如,对于 Si 来说,它的带隙为 1.12 eV。因此,

当用作紫外探测时,就需要用到昂贵的光栅来阻挡可见光和红外光子,进而导致系统的有效面积显著损失,而且还大大增加了成本。在工作时外界环境对它的稳定性、寿命等会产生一定的影响。

根据以往的文献报道,光电探测器一般可以分为以下几种类型:光导型探测器、光伏型探测器、光电晶体管^[14]。这些类型的探测器基于不同的工作原理,并且具有各自的优势。利用光导材料作为沟道,在其两端各放置与其为欧姆接触的金属作为电极,这就形成了一种最为简单的光导型探测器^[15]。光电探测主要通过以下 3 个过程来完成:① 在外界光辐射的情况下产生光生载流子;② 光生载流子通过扩散和漂移的形式在半导体内部进行输运和倍增;③ 由光生载流子形成的光电流被两端电极收集,从而实现了对外界光辐射的检测。光导型探测器中往往会存在光增益机制,即一种类型的电荷载流子能够在与其带电类型相反的载流子重新组合之前多次循环通过外部电路,所以其光电流会增大,但是相对来说其响应速度往往会变慢^[16]。光伏型探测器主要有 p-n 结二极管和肖特基二极管^[17]两种形式。p-n 结二极管是由 n 型和 p 型材料通过转移或直接生长形成的异质结,其工作机理为:当 n 型与 p 型材料构建异质结时,因其费米能级不同,通过能带弯曲可以达到费米能级平衡状态从而产生内建电场。一般来说,肖特基二极管的内建电场是由接触金属与半导体之间的功函数差引起的电子自发扩散而形成的,它将光生电子-空穴对分离进而在回路中产生光电流^[18]。光电晶体管是一种特殊的光导型探测器。它是把探测器的光导材料用一种薄的介电层与栅极隔离开,施加的栅极电压可以通过场效应来调节载流子密度,并且可以使器件的暗电流处于一种“关闭”的状态^[19]。

本文主要侧重于紫外探测材料研究方面,简要介绍了紫外探测器发展历程和探测器类型,着重归纳、评述了紫外探测材料的制备方法以及其在紫外探测领域的应用,最后提出了目前无机紫外探测材料存在的一些问题,并对其未来发展进行探讨及展望。

2 紫外探测器材料

对于高性能紫外探测器,其需要具有高的响应度、量子效率、响应速度以及信噪比等优势。探测器的性能主要取决于其材料的固有性能。某种材料将光信号转化为电信号的能力是由其内部电子-空穴对的产生、分离、传输与重组过程决定的,并且每种过程都非常复杂,且在不同环境中也会受到一些不确定的干扰。目前,用于紫外探测的无机材料主要包括金属氧化物、金刚石、第三主族氮化物(III-氮化合物)等材料。

2.1 金属氧化物

金属氧化物是自然界中最常见的矿物资源,也是目前研究的热点。一维结构的纳米金属氧化物在紫外光电探测领域已经有了非常广泛的研究,如氧化锌(ZnO)和氧化镓(Ga_2O_3)等。

ZnO具有很强的耐辐射性且化学性质稳定,其矿物储藏量也非常丰富。在常温常压下,其带隙宽度为(3.365 ± 0.005) eV,温度和压力的变化会导致带隙宽度的变化。在室温下,ZnO的激发能(60 meV)大于热电离能,可以在室温下保持稳定的激发,因此可以实现有效地激发、发射,故可作为合适的短波长光电材料,所以ZnO是一种优异的紫外探测材料并且应用到紫外探测领域^[20, 21]。ZnO有3种晶型结构,分别为六方纤锌矿、立方闪锌矿和岩盐结构。其中纤锌矿在自然环境中是热力学最稳定的,闪锌矿结构可以在立方基底上稳定生长,在较高的压力下可以获得岩盐晶型结构^[22]。为了得到更高质量的ZnO晶体,研究人员已经运用了多种生长方法。按照生长环境不同,可以分为液相法和气相法两大类。比较常见的水热法和溶胶-凝胶法就是典型的液相法。液相法合成相对简单,成本低廉,并且通过调节反应溶液的类型、浓度以及反应温度等因素可以很好地控制生成的ZnO的大小和形貌^[23, 24]。气相法包括热蒸发、脉冲激光沉积、物理气相沉积、化学气相沉积(CVD)、分子束外延(MBE)、氢化物或卤化物气相外延等^[25-30]。用这些方法所得的ZnO晶体质量一般较高,但是相较于液相法,气相法大多都需要昂贵的设备或高温环境等苛刻条件。基于以上气相法和液相法得到的ZnO纳米线、薄膜、纳米带、纳米棒和一些异质结结构已经广泛应用于紫外探测。

自20世纪50年代 Ga_2O_3 被首次报道后,其就成为电力电子器件行业的重要一员。 Ga_2O_3 通常有7种可识别的构型,分别为无定型、多晶型、 α 相、 β 相、 γ 相、 ε 相和 δ 相^[31-33]。在这些构型中 β 相是最稳定的,且其他构型都可以通过高温处理转变为 β 相。在常温下 Ga_2O_3 具有超宽的带隙(4.9 eV)、大的介电常数(10.2~14.2)、大的击穿电场(8 MV/cm),所以 Ga_2O_3 也被广泛应用于大功率器件、深紫外日盲光电探测器、气体传感器和催化剂等^[34]。此外,这种材料具有很高的化学和热稳定性,在高温和恶劣环境下的应用具有极大的吸引力。

目前 Ga_2O_3 的生长方法主要有脉冲喷雾热解法、溶胶-凝胶法、分子束外延法、CVD法、磁控溅射法等^[35-40],在这些方法中反应的温度较高(500~1200℃)往往可以得到高质量的晶体。

2.1.1 金属氧化物纳米低维结构及光电探测器

Alsultany等^[41]采用热蒸发法在具有导电玻璃(ITO)

种子涂层的玻璃基板上生长出了ZnO纳米线,并利用得到的纳米线构建了光导型紫外探测器(图1a)。对器件施加5 V电压,在无光照条件下,其电流为7.4 μA ;当用波长为365 nm(光功率密度为1.5 mW/cm²)的光照射后,电流迅速增大至179 μA 。器件的稳定性测试表明,在不同的电压下,器件对紫外光都有很好的响应,并且响应的上升时间和下降时间分别为3.9和2.6 s。

CVD法也是一种得到高结晶度ZnO的方法。Li等^[42]利用ZnO粉末和金刚石粉末在960℃反应得到ZnO纳米线,并且通过控制反应时间得到不同密度的纳米线,对比得出反应时间为3 min的样品对紫外光的响应速度最快,上升时间与下降时间分别为0.45和0.06 s。Liu等^[43]利用静电纺丝和印刷技术得到了ZnO颗粒状纳米线阵列,将得到的样品制作成器件,实验结果显示该器件对365 nm波长的光有非常高的响应,通过进一步分析得出其高性能源于沿纳米线轴向的独特带边调制。因为肖特基势垒的缘故,在没有光照时暗电流非常低,因此该器件对紫外光具有很高的探测率(3.3×10^{17} Jones)。利用此方法还可以将ZnO颗粒状纳米线阵列生长在柔性衬底上(图1b),对器件施加不同的弯曲率,结果显示器件对紫外光的响应随着弯曲度的增加几乎没有改变(图1c),为以后利用该方法制作柔性器件提供了重要的参考依据。Li等^[44]利用CVD法制备了具有很高结晶度的 Ga_2O_3 纳米线(图1d)。将样品制作成了“桥接”式的器件,在对深紫外日盲波段进行探测时发现该器件对深紫外光具有良好的敏感性。响应度抑制比($R_{250\text{ nm}}/R_{280\text{ nm}}$)高达 10^3 ,并且当目标光源关闭后,器件的电流可以在20 ms内降低2个数量级。除了纳米线结构外,纳米带也是 Ga_2O_3 的一种常见结构。Li等^[45]利用金属Ga作为Ga源得到了 Ga_2O_3 纳米带(图1e)。利用该纳米带制作的器件对250 nm波长的光具有非常高的响应,比对近紫外光(300 nm)的响应度高约6个数量级,并且研究了不同宽度 Ga_2O_3 纳米带对器件性能的影响(图1f)。

2.1.2 金属氧化物薄膜及光电探测器

如果想要得到大面积的样品,液相法是一种非常可靠且易操作的方法。Inamdar等^[23]利用 $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶液作为先驱物,研究了不同生长温度对产物质量以及性能的影响。实验结果表明,沉积结晶良好的ZnO薄膜的最高衬底温度为425℃(图2a),在该温度下,原子具有最佳的化学反应能量,并沿(002)的首选方向排列。所有样品对可见光的透射率高达85%,在375 nm波段处急剧下降。将在425℃下制得的样品制作为器件,得到了高达788 A/W的响应度,其响应截止边在375 nm波段,与其吸收特征相符合。水热法也是一种常见的液相法反应, Park等^[24]通过将水热法和紫外光刻技术相结合

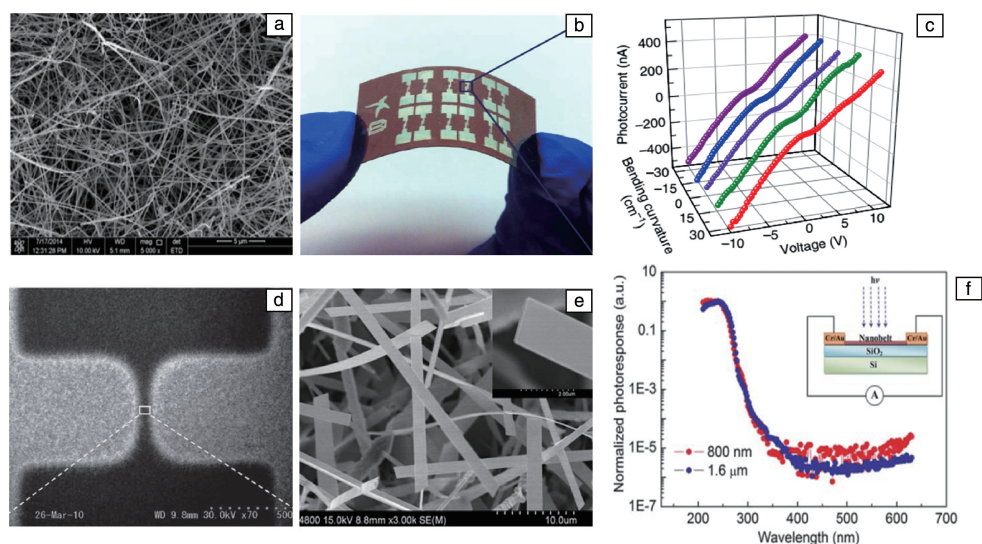


图 1 在 ITO 涂层的玻璃基板上生长的 ZnO 纳米线的 SEM 照片(a)^[41]; 柔性 ZnO 光电探测器光学照片(b), 在室内白炽灯条件下得到了柔性 ZnO 光电探测器在不同弯曲率下的电流-电压曲线(c)^[43]; 具有桥式结构的 Ga₂O₃ 纳米线 SEM 照片(d)^[44]; Ga₂O₃ 纳米带 SEM 照片(e), 不同宽度 Ga₂O₃ 纳米带光电探测器的光谱响应(f)^[45]

Fig. 1 SEM image of ZnO nanowires grown on ITO coated glass substrate (a)^[41]; Optical image of a flexible ZnO photodetector (b), *I*-*V* curves of flexible ZnO photodetectors with different bent curvatures under indoor incandescent light condition (c)^[43]; SEM image of bridged Ga₂O₃ nanowires (d)^[44]; SEM image of Ga₂O₃ nanobelts (e), spectral response of Ga₂O₃ nanobelts photodetector with different widths (f)^[45]

得到了具有栅栏结构的 ZnO 样品(图 2b)。利用该结构制得的紫外探测器响应速度可以达到 50 μs 以内, 这主要是因为通过控制水热生长的时间和利用光刻技术得到的具有栅栏结构的 ZnO 与电极形成了肖特基接触。利用斩波器将紫外光源的频率设置为 2 kHz, 在 0.5 V 的电压下, 其响应的上升时间为 43 μs, 下降时间为 54 μs, 响应度为 22.1 A/W。利用 GaCl₃ 的乙醇溶液作为 Ga 源, 通过脉冲喷雾热解法可以得到 Ga₂O₃ 薄膜, 此方法得到的 Ga₂O₃ 薄膜的带隙约为 5.16 eV, 对波长大于 275 nm 的光的透过率高达 80%, 并且对 254 nm 波长的光有非常高的吸收率^[46]。溶胶-凝胶法也是一种制备薄膜的常用方法。Kokubun 等^[47] 利用溶胶-凝胶法制备了 Ga₂O₃ 薄膜, 并且研究了不同生长温度对得到的 Ga₂O₃ 带隙的影响。当温度从 600 增加到 1200 °C 时, 其带隙从 4.9 扩大到 5.6 eV。利用该材料制作的光电探测器的响应峰值也向短波方向移动, 但其响应度过低, 只有 8×10⁻⁵ A/W。

分子束外延技术也是一种生长薄膜的方法, 利用该技术得到的 Ga₂O₃ 薄膜光学带隙在 5.0 eV 左右^[48]。在 10 V 的电压下, 暗电流为 1.2 nA, 当用 254 nm 波长的光对其进行照射时, 其光电流达到了 3.7 μA, 光电流和暗电流的光敏度 $I_{\text{light}}/I_{\text{dark}} = 3.1 \times 10^3$ 。通过计算得出响应度为 0.037 A/W, 外量子效率为 18%。利用该生长技术还可以得到其他结晶型的 Ga₂O₃ 薄膜, Guo 等^[49] 制备了

α-Ga₂O₃ 薄膜, 通过实验测试得到该薄膜的带隙为 5.15 eV, 相对于 β-Ga₂O₃ 来说略有增加。利用该样品对深紫外日盲波段进行探测, 当用 254 nm 目标波长的光照时, 其光电流要比暗电流高出近 2 个数量级, 并且对 356 nm 波长的光几乎没有响应, 这也证明了其对深紫外日盲波段具有专一性响应。

金属-有机化学气相沉积 (MOCVD) 技术也常被用来生长薄膜。Zhang 等^[50] 利用 MOCVD 技术制备出 Ga₂O₃ 薄膜(图 2c), 并且将其与有机物聚乙撑二氧噻吩: 聚磺苯乙炔 (PEDOT: PSS) 和 p 型 Si 结合在一起构建成为异质结, 得到了高量子效率的自驱动日盲紫外光电探测器。在无外加电压下, 该器件对 255 nm 波长的光有明显的响应, $R_{255 \text{ nm}}/R_{405 \text{ nm}}$ 约为 450(图 2d), 并且其量子效率达到 15%, 相较于其他 Ga₂O₃ 光伏型光电探测器高出 1~2 个数量级。

2.1.3 金属氧化物异质结及光电探测器

为了进一步提高 ZnO 的性能, 科研人员对 ZnO 的异质结结构也进行了很多的研究。如图 3a 所示, Liu 等^[51] 通过将石墨烯与 ZnO 纳米线构建成为混维异质结, 得到的样品对紫外光具有超高响应(图 3a)。将石墨烯超高的电子转移速度与 ZnO 极长的空穴寿命结合在一起, 实现了对紫外光的超高响应(1.87×10⁵ A/W)。并且利用 ZnO 的压电效应, 通过施加应变, 实现了对器件紫外光响应的调控, 当在 ZnO 上施加仅 0.44% 拉伸应变时, 响应度便会提高 26%。

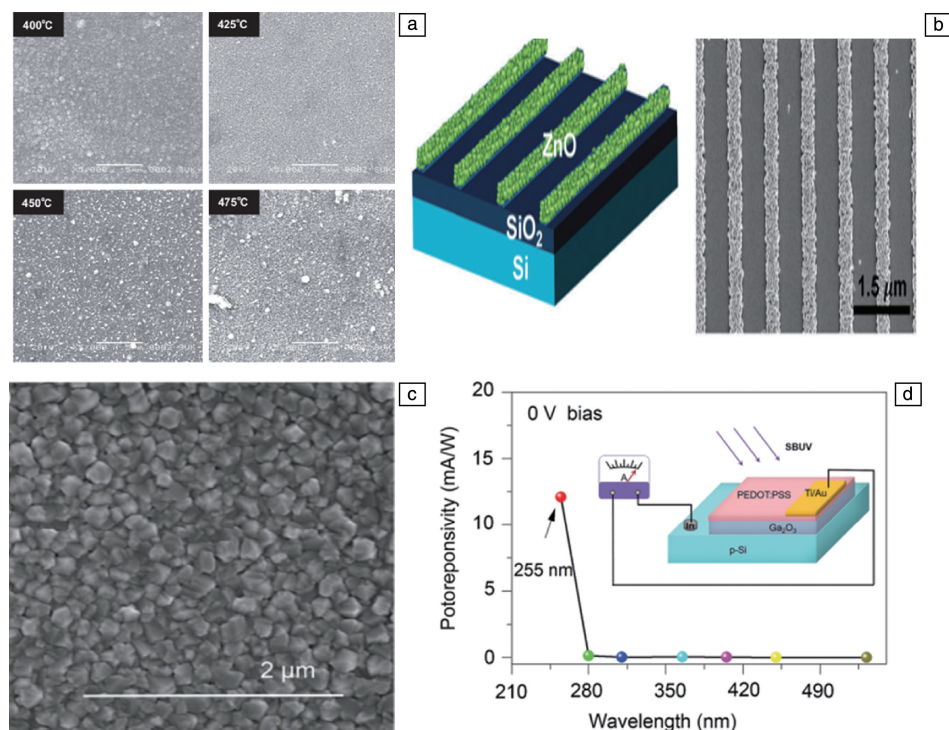


图2 在不同温度下制备的 ZnO 薄膜的 SEM 照片(标尺: 5 μm) (a)^[23]; 利用刻蚀辅助得到了具有栅栏结构的 ZnO 样品的示意图与 SEM 照片(b)^[24]; Ga₂O₃ 薄膜的 SEM 照片(c), 无偏压下 Ga₂O₃ 异质结光电探测器的光谱响应(d)^[50]

Fig. 2 SEM image of the ZnO films obtained under different temperatures (scale bar: 5 μm) (a)^[23]; Schematic illustration and SEM image of ZnO with grating structure obtained by wet etching (b)^[24]; SEM image of the prepared Ga₂O₃ film (c), spectral response of Ga₂O₃ heterojunction photodetector without bias voltage (d)^[50]

Zhao 等^[52, 53] 利用 ZnO 与 Ga₂O₃ 生长温度的不同, 通过分步控制反应温度, 得到了 Ga₂O₃-ZnO 的核壳异质结(图 3b), 从该结构横截面的高分辨透射电镜照片可以清楚地看出 ZnO 与 Ga₂O₃ 的原子排列(图 3c)。并且利用该结构制作的雪崩型日盲探测器在 -6 V 的外加电压下, 该器件对 254 nm 波长光的响应度达到了 1.3×10^3 A/W, 探测率达到 9.91×10^{14} Jones, 响应时间在 20 μs 以内, 其性能可与商用 Si 日盲光电探测器相比拟(响应度为 8 A/W, 探测率为 10^{12} Jones, 响应时间 20 ns)。并且其具有良好的自驱动性能, 在不施加电压的条件下, 响应度可以达到 9.7 mA/W, $R_{251\text{ nm}}/R_{400\text{ nm}}$ 为 690。当施加 -2 V 的外加电压时, 其响应度和抑制比可以分别达到 11 A/W 和 1200。并且器件在电压为 0 V 时还具有非常快的响应速度, 上升时间在 100 μs 以内, 下降时间也可以达到 900 μs。ZnO 具有压电性能, 可以通过施加应变调控材料的光电响应。Chen 等^[54] 利用同样的结构得到了 ZnO 调控的日盲光电探测器(图 3d)。当应变为 -0.042% 时, 光电流可以提高 3 倍以上, 这主要是因为载流子可以被 ZnO 的应变调控。通过测试拉伸与压缩时光电流的变化, 可以看出在拉伸应变下的光响应没有压缩应变下增加明显, 这主要是因为压缩应变下, 引入的压电势增强了 ZnO 中的电子输运, 明显提高

了光电流, 而在拉伸应变下引入了相反的压电势, 所以增强效果有限。Luo 等^[55] 采用水热和脉冲激光沉积技术制备了 NiO@ZnO-纳米线异质结, 并用该结构实现了自驱动紫外探测。在无外加电压的情况下, 该器件对 312 nm 波长的光的响应度可以达到 17 mA/W。

Chen 等^[56] 利用金属 Ga 制备出 Ga₂O₃ 纳米线阵列, 该方法巧妙地利用金属 Ga 表面被氧化成纳米线后, 其下方的 Ga 被保护没有继续氧化, 得到了金属 Ga-Ga₂O₃ 纳米线阵列的结构。利用上方的金为顶电极, 下方的 Ga 为底电极, 成功构造出自驱动型深紫外光电探测器(图 3e)。该器件表现出良好的整流特性, 在外加电压为 0 V 时响应度为 0.01 mA/W, 并且具有快速的响应时间(上升时间约为 1 μs, 下降时间约为 64 μs)。

2.2 金刚石

金刚石是一种固态晶体, 它的晶格是由 C 原子以共价键键合形成的四面体, 具有极高的导热性和电子饱和漂移速度、高电荷载流子迁移率和电阻率等。此外, 金刚石的带隙为 5.5 eV, 且具有很强的抗辐射和耐腐蚀性, 所以可以在相对恶劣的条件下用作紫外探测器^[57, 58]。目前, 可以在 Si 基底上通过外延生长得到较大尺寸的多晶金刚石样品, 但是没有掺杂的金刚石具有较高的绝缘性能,

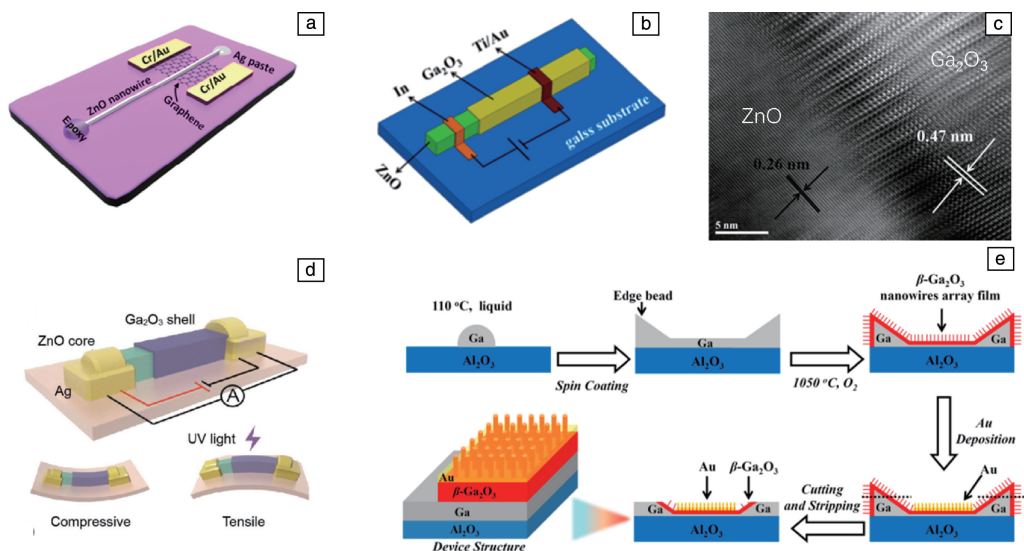


图 3 石墨烯/ZnO 异质结光电探测器示意图 (a)^[51], Ga_2O_3 -ZnO 核壳结构的光电探测器示意图 (b)^[52], Ga_2O_3 -ZnO 异质结横截面高分辨透射电镜照片 (c)^[53], Ga_2O_3 -ZnO 异质结柔性光电探测器示意图 (d)^[54], Ga_2O_3 纳米线阵列生长以及器件制作的示意图 (e)^[56]

Fig. 3 Schematic diagram of the graphene/ZnO heterojunction photodetector (a)^[51], schematic diagram of the Ga_2O_3 -ZnO core-shell heterojunction photodetector (b)^[52], HR-TEM image of the cross section of Ga_2O_3 -ZnO heterojunction (c)^[53], schematic diagram of the flexible Ga_2O_3 -ZnO heterojunction photodetector (d)^[54], schematic diagram of the growth of Ga_2O_3 nanowires array and device fabrication (e)^[56]

因此这也阻碍了其在光电探测领域的应用。为了解决这一问题,包括 B, N 和 Mg 在内的几种元素作为掺杂剂被用来调控金刚石的电学性能。经证明,利用 B 掺杂可以得到 p 型金刚石,但 n 型掺杂相对困难,这主要是因为金刚石晶格的紧密堆积和刚性阻止了比 C 更大原子的掺入。

2.2.1 金刚石薄膜及光电探测器

Liao 等^[59]制备了一种 B 掺杂的金刚石薄膜,表现为一种高性能的平面光电导体。在没有光照的条件下,当外加电压为 20 V 时其暗电流为 1 pA;但当用 220 nm 波长的光照射时,该器件的光电流比暗电流高出 4 个数量级。当外加电压为 3 V 时,其光导增益为 33,并且深紫外光对可见光的 $R_{210\text{ nm}}/R_{400\text{ nm}}$ 高达 10^8 。Alvarez 等^[60]利用同质外延方法制备了一种 B 掺杂的金刚石薄膜,在真空条件下测试时,器件的暗电流较常压降低了 1 个数量级以上;施加 0.4 V 的电压时,暗电流小于 1 pA。并且,其对 220 nm 波长的光非常敏感, $I_{\text{light}}/I_{\text{dark}}$ 达到 10^7 。当外加电压达到 10 V 时,器件对深紫外光的响应度可以达到 200 A/W。

与其他材料类似,金刚石也可以与金、氮化镓等形成肖特基势垒,进而构建肖特基二极管等。Whitfield 等^[61]利用 CVD 法生长出 p 型金刚石薄膜,利用金将其制作成为肖特基二极管,在暗态下该器件具有非常明显的整流特性,并且对 200 nm 波长的光具有良好的敏感性, $R_{200\text{ nm}}/R_{600\text{ nm}}$ 大于 10^5 。如图 4 所示, Lin 等^[62]利用微波等离子体化学气相沉积得到了单晶的金刚石圆片,利用

激光诱导金刚石石墨化,得到了以石墨作为电极的金刚石深紫外探测器。利用高温高压法所得到的金刚石样品(肉眼可识别为黄色)在可见光范围有很大的吸收,利用 CVD 法得到的样品在 200 nm 波长处有很强的吸收,并且吸收截止峰在 225 nm 左右(图 4a),在可见光范围内几乎没有吸收,这也与其光响应图谱相对应。当外加电压为 1.5 V 时,紫外光与可见光的 $R_{218\text{ nm}}/R_{400\text{ nm}}$ 为 8.9×10^3 ,而且其日盲波段的 $R_{218\text{ nm}}/R_{280\text{ nm}}$ 也达到了 2.4×10^3 (图 4b)。随着电压的增强,最大响应度可以达到 21.8 A/W(图 4c)。并且利用该光电探测器作为成像系统的传感单元,成功获得了清晰的图像,这是金刚石光电探测器日盲成像的首次报道(图 4d)。

2.2.2 金刚石异质结及光电探测器

Ga_2O_3 是一种性能优越的深紫外探测材料,Chen 等^[63]将 Ga_2O_3 与金刚石结合在一起,得到了自驱动型的深紫外光电探测器。首先利用微波等离子体化学气相沉积技术得到金刚石晶体,然后在长有金刚石的基底上利用等离子体化学气相沉积继续生长 Ga_2O_3 。图 5a 和 5b 分别为金刚石和 Ga_2O_3 的吸收光谱。因为两种材料异质结处存在内建电场,在无外加电压条件下,该异质结可以对深紫外波段具有响应。利用该异质结制备的光电探测器示意图如图 5c 所示,图 5d 为其响应光谱,其中插图为将其纵坐标改为对数形式,从图中可以看出有两个响应峰,分别为 216 和 244 nm,分别对应于金刚石和 Ga_2O_3 。在 244 nm 波长处有最高的响应度,在 0 V 下可以达到 0.2 mA/W。

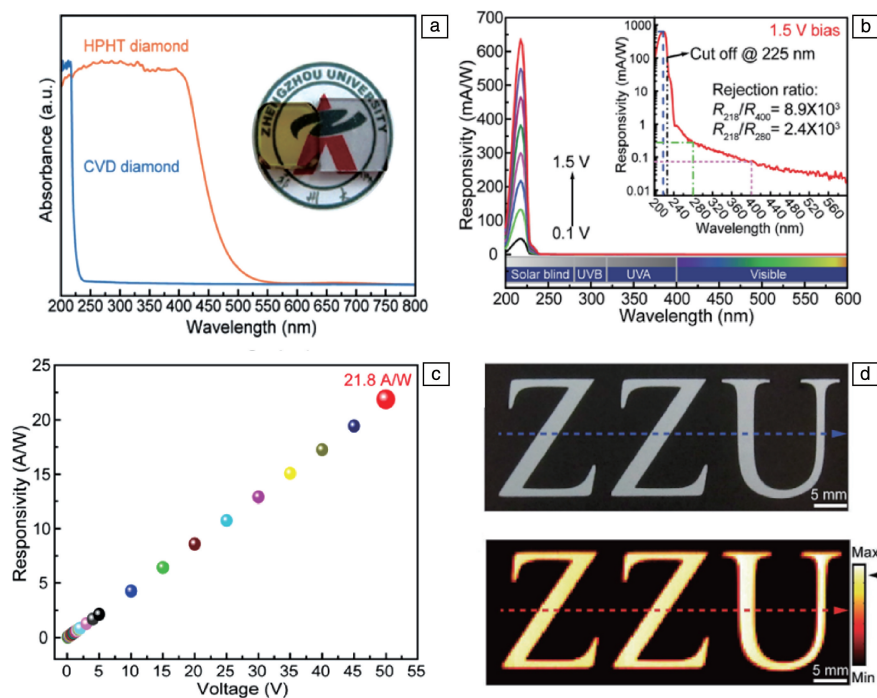


图4 利用CVD法和高温高压法制备的金刚石样品的吸收光谱(a), 利用CVD法得到的金刚石薄膜制作的光电探测器的响应光谱(b), 响应度随偏压变化曲线(c), 利用成像系统得到的紫外探测图像(d) [62]

Fig. 4 Absorption spectra of the diamonds prepared by CVD method and high-pressure high-temperature method, respectively (a), spectral response of the photodetector obtained from diamond film prepared by CVD method (b), variation curve of the responsivity of the photodetector with the applied bias voltage (c), detected UV images acquired from the imaging system (d) [62]

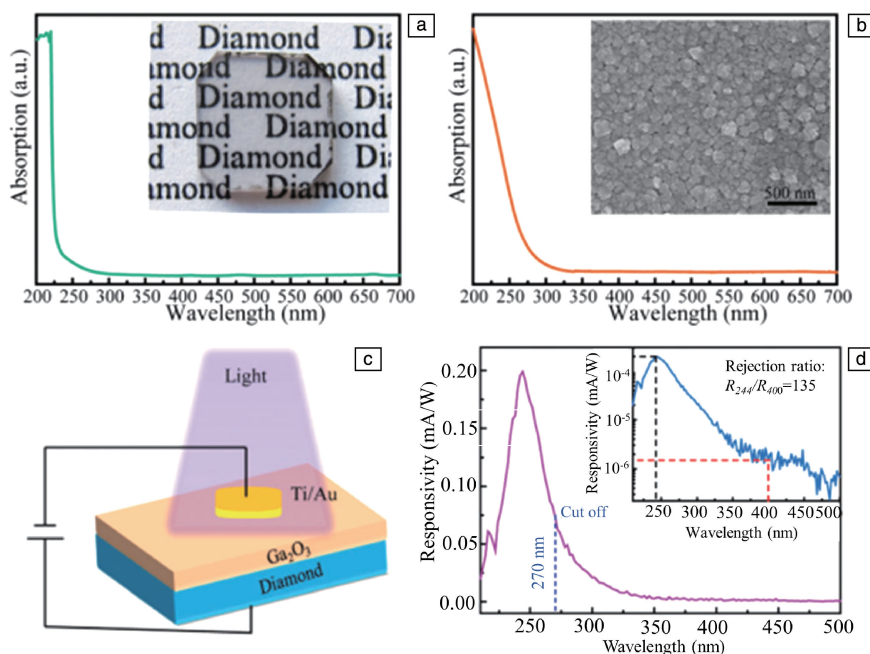


图5 金刚石(a)与 Ga_2O_3 薄膜(b)的吸收光谱, 金刚石- Ga_2O_3 异质结光电探测器示意图(c), 金刚石- Ga_2O_3 异质结光电探测器响应光谱(d) [63]

Fig. 5 Absorption spectrum of the diamond (a) and Ga_2O_3 film (b), schematic diagram of the diamond- Ga_2O_3 heterojunction photodetector (c), spectral response of the diamond- Ga_2O_3 photodetector (d) [63]

2.3 III-氮化合物

第三主族氮化物主要是由第三主族中的 B, Al, Ga, In 等与 N 形成的化合物, 如 InN、GaN、BN、AlN 等, 其中 GaN 和 BN 的带隙分别为 3.4 和 6.0 eV, 因此也被应用于紫外探测。

Yang 等^[64]利用 Cu/Ni 合金作为基底, 采用 CVD 技术制备了二维 h-BN 单晶。实验结果表明, 通过调整 Cu/Ni 基板中的 Ni 含量, 可以控制生长的 h-BN 晶体的形状, 从三角形到六边形最终转变为圆形(图 6a~6c)。在纯 Cu 基体上, 生长的 h-BN 单晶一般呈三角形形貌, 随着 Ni 含量的增加, 其形貌开始慢慢转变为圆形, 并且该样品同样对深紫外光具有很强的响应能力。

Liu 等^[65]采用离子束溅射沉积技术, 在铜箔上合成了层数可控的二维 h-BN, 并且利用该样品成功对深紫外波段进行了探测。当反应温度为 750 °C 时, 在基底表面形成了一层无畴结构的均匀 h-BN 薄膜, 表明其为非晶态

结构。在 850 °C 下生长的 h-BN 层中, 可以清晰地观察到一些褶皱, 这是由于 h-BN 与 Cu 基底间存在热膨胀系数差异造成的。当基底温度进一步提高到 950 和 1050 °C 时, 除了出现一些褶皱外, 还会出现大量的融合区域边界。其中, 1050 °C 生长的 h-BN 层畴界较少, 说明基底温度越高, h-BN 畴的尺寸越大(图 6d 和 6e)。利用这些样品制作的光电探测器在 212 nm 波长的光源照射下, 随着基底温度从 750 升高到 1050 °C, 光电流逐渐从 1.0 增大到 40.5 nA(电压为 20 V 时)(图 6f)。

虽然对 GaN 进行了大量的研究, 但大都基于其块状结构, 二维形貌的 GaN 鲜有报道。Chen 等^[66]利用 CVD 技术成功制备了二维 GaN 单晶, 真正意义上得到了二维形貌的 GaN。该单晶的厚度约为 4.1 nm, 最大宽度可以达到 50 μm 左右(图 7a), 低分辨率透射电镜照片也证明其形貌为六边形(图 7b)。能量色散 X 射线能谱(EDS)图(图 7c)显示 Ga 和 N 元素在 GaN 晶体中均匀分布。为了

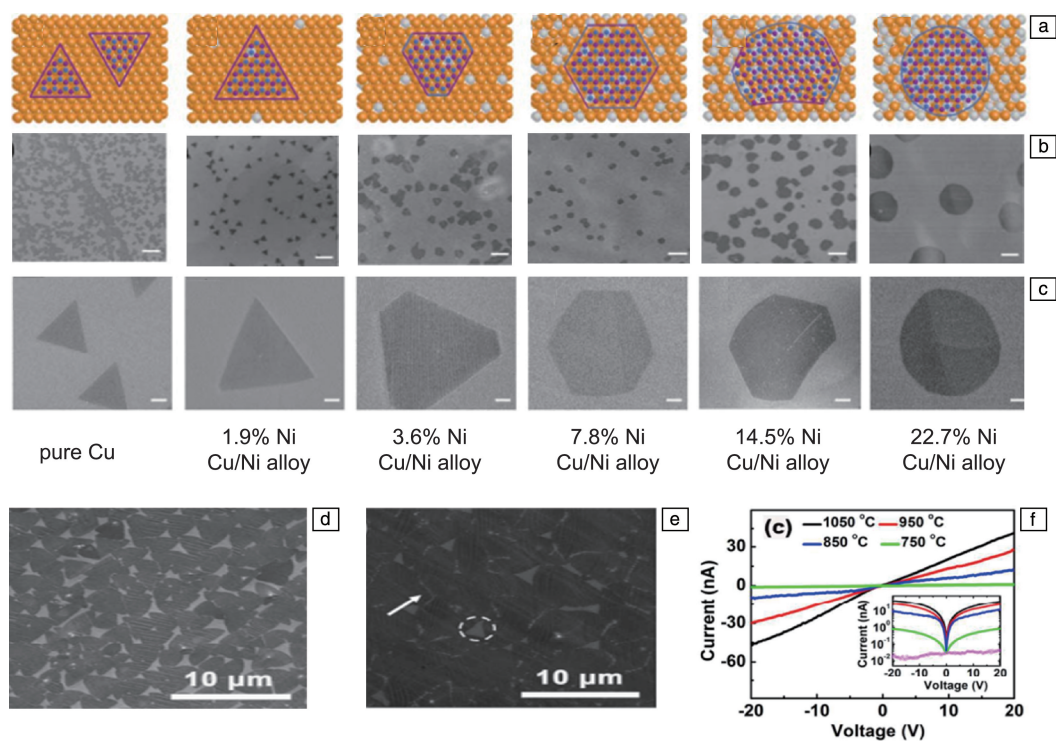


图6 Ni 含量不同的 Cu/Ni 合金上的 h-BN 单晶的分布示意图(a), Ni 含量不同的 Cu/Ni 合金基底上生长的 h-BN 样品的 SEM 照片(b) (标尺 10 μm), h-BN 单晶的放大 SEM 照片(c) (标尺 1 μm , 其中 14.5% Ni, 22.7% Ni 标尺为 2 μm)^[64]; Cu 基底上、在 1050 °C 下生长 4 min(d) 与 6 min(e) 的 h-BN 的 SEM 照片, 不同温度下得到的 h-BN 样品制备的光电探测器在暗态与光照下的 I - V 曲线(f)^[65]

Fig. 6 Schematic diagrams of the h-BN single crystal on the Cu/Ni alloys with different Ni contents (a), SEM images of the h-BN grown on Cu/Ni alloys with different Ni contents (b) (scale bar is 10 μm), magnified SEM images of individual h-BN single crystals (c) (scale bar is 1 μm , and scale bar of 14.5% Ni, 22.7% Ni is 2 μm)^[64]; SEM images of the h-BN grown on Cu substrate at 1050 °C for 4 min (d) and 6 min (e), I - V curves of the photodetectors fabricated by h-BN grown at different temperatures under dark and light illumination (f)^[65]

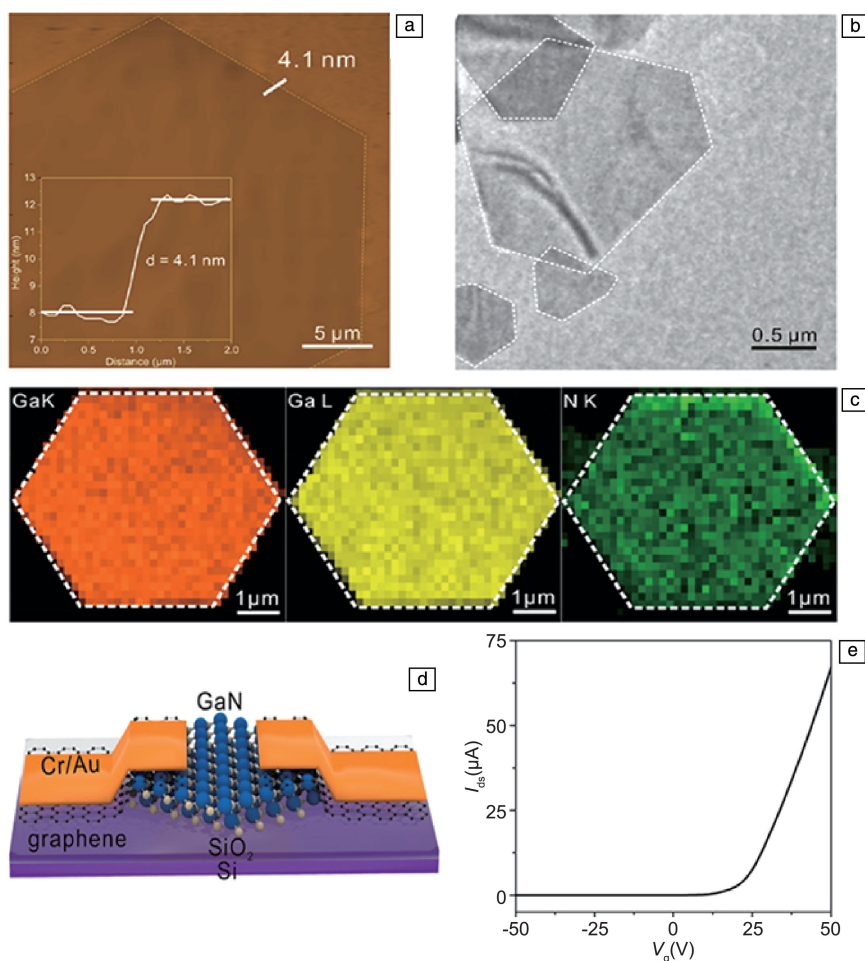


图7 二维 GaN 单晶原子力显微镜照片(a), 二维 GaN 低倍透射电镜照片(b), 二维 GaN 单晶 EDS 面扫描照片(c), 二维 GaN 场效应晶体管示意图(d)与其源漏电压 $V_{ds} = 1$ V 时的电流(I_{ds})-栅压(V_g)曲线(e)^[66]

Fig. 7 AFM image of the 2D GaN crystal (a), low-magnification TEM image of 2D GaN crystals (b), EDS elemental mapping of 2D GaN crystals (c), schematic diagram of the 2D GaN field effect transistor (d) and its I_{ds} - V_g curve recorded at $V_{ds} = 1$ V (e)^[66]

进一步了解其电学性质, 利用 GaN 单晶制作了场效应晶体管, 结果显示其具有 n 型半导体性质, 迁移率达到 $160 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$, 开关比为 10^6 (图 7d 和 7e)。

为了能够获得性能更好的 h-BN 样品, Lee 等^[67] 利用 CVD 技术在液态金上成功制备了圆片尺寸的单晶 h-BN 薄膜, B 和 N 原子在液态金中的溶解度有限, 促使吸附的 B 与 N 原子在高温液态金表面高度扩散而不是体扩散, 从而在液态金表面得到圆形 h-BN 晶粒。通过由晶粒之间的静电相互作用引起的 B 和 N 边缘的自准直效应, 进一步演变成紧密堆积的单峰晶粒, 最终在晶片上形成圆片级大尺寸单晶 h-BN 膜。

3 结 语

无机材料如 ZnO、 Ga_2O_3 、金刚石、III-氮化合物等具有良好的紫外光吸收性能, 使其成为理想的紫外探测材料。利用不同的生长技术得到了各种形貌的紫外探测

材料, 如块体、薄膜、纳米线、纳米带、二维单晶薄膜等。基于这些材料研发了多种类型的紫外探测器, 其在光敏度、暗电流、响应度、探测率、光响应抑制比、响应截止、响应速度等方面都获得了较好结果。虽然无机紫外材料在紫外探测领域已经取得了一些突破, 但是一些性能还远远没有达到实际应用要求, 这就需要进一步发展紫外探测材料。

目前无机紫外探测材料存在的突出问题有材料的单晶尺寸小, 不利于器件加工与集成, 材料的电学、光电性质难以调控等。因此, 未来无机紫外探测材料的重点研究领域和方向为:

(1) 大尺寸单晶制备技术研究。目前虽然很多紫外探测材料可以得到单晶形态, 但是其尺寸大多是微米甚至是纳米级别, 这给材料的利用与加工增加了困难, 因此大尺寸单晶的制备技术是未来着重需要解决的问题之一。

(2)材料光电性能调控工艺的研究,包括材料的掺杂与表面修饰技术。利用掺杂技术不但可以改善材料本身的电学性能,还可以得到 n 型、p 型材料,并且可以调节材料的带隙范围,从而提高其光电性能。紫外材料掺杂是一个难点问题,突出的有 ZnO 的 p 型掺杂问题、GaN 基材料的高组分 Al 掺杂、h-BN 掺杂等。此外,需要研发新的表面修饰技术提高材料的紫外光响应,例如利用等离子体激元效应增加材料紫外探测性能,基于 ZnO、GaN 等材料的表面等离子体增强紫外探测性能。

(3)结构优化技术研究。除了材料本身,材料多级结构也会对器件性能产生重要影响,例如利用 p-n 结本身的内建电场,可以提高光生载流子的分离效率,并且还可用于制备零功耗器件。在 p-n 结的基础上选取一种能带匹配的材料作为隧穿层,还可以实现隧穿机制,增强影响效果。

参考文献 References

- [1] LI P J, LIAO Z M, ZHANG X Z, *et al.* Nano Letters[J], 2009, 9(7): 2513–2518.
- [2] ZOU R J, ZHANG Z Y, LIU Q, *et al.* Small[J], 2014, 10(9): 1848–1856.
- [3] HAN X, DU W M, YU R M, *et al.* Advanced Materials[J], 2015, 27(48): 7963–7969.
- [4] LIN Q Q, ARMIN A, BURN P L, *et al.* Nature Photonics[J], 2015, 9(10): 687–694.
- [5] YU X G, MARKS T J, FACCHETTI A. Nature Materials[J], 2016, 15(4): 383–396.
- [6] TENG F, HU K, OUYANG W X, *et al.* Advanced Materials[J], 2018, 30(35): 1706262.
- [7] HIRSCHMAN K D, TSYBESKOV L, DUTTAGUPTA S P, *et al.* Nature[J], 1996, 384(6607): 338–341.
- [8] QI Z Y, ZHAI Y S, WEN L, *et al.* Nanotechnology[J], 2017, 28(27): 275202.
- [9] WANG X, TIAN W, LIAO M, *et al.* Chemical Society Reviews[J], 2014, 43(5): 1400–1422.
- [10] ZHAI T, LI L, MA Y, *et al.* Chemical Society Reviews[J], 2011, 40(5): 2986–3004.
- [11] RAZEGHI M. Proceedings of the IEEE[J], 2002, 90(6): 1006–1014.
- [12] WU W Q, WANG X D, HAN X, *et al.* Advanced Materials[J], 2019, 31(3): 1805913.
- [13] XUE H, WANG Y D, DAI Y Y, *et al.* Advanced Functional Materials[J], 2018, 28(47): 1804388.
- [14] RAZEGHI M, ROGALSKI A. Journal of Applied Physics[J], 1996, 79(10): 7433–7473.
- [15] PUTLEY E H. Applied Optics[J], 1965, 4(6): 649–657.
- [16] XIE C, LU X T, TONG X W, *et al.* Advanced Functional Materials[J], 2019, 29(9): 1806006.
- [17] FENG W, JIN Z H, YUAN J T, *et al.* 2D Materials[J], 2018, 5(2): 025008.
- [18] DAI M J, CHEN H Y, FENG R, *et al.* ACS Nano[J], 2018, 12(8): 8739–8747.
- [19] FENG W, ZHENG W, CAO W W, *et al.* Advanced Materials[J], 2014, 26(38): 6587–6593.
- [20] YANG P D, YAN H Q, MAO S, *et al.* Advanced Functional Materials[J], 2002, 12(5): 323–331.
- [21] BAI X J, WANG L, ZONG R L, *et al.* Langmuir[J], 2013, 29(9): 3097–3105.
- [22] ÖZGÜR Ü, ALIVOV Y I, LIU C L, *et al.* Journal of Applied Physics[J], 2005, 98(4): 041301.
- [23] INAMDAR S I, RAJPURE K Y. Journal of Alloys and Compounds[J], 2014, 595: 55–59.
- [24] PARK C, LEE J, SO H M, *et al.* Journal of Materials Chemistry C[J], 2015, 3(12): 2737–2743.
- [25] PAN Z W, DAI Z R, WANG Z L. Science[J], 2001, 291(5510): 1947–1949.
- [26] YU W D, LI X M, GAO X D. Applied Physics Letters[J], 2004, 84(14): 2658–2660.
- [27] WU J J, LIU S C. Advanced Materials[J], 2002, 14(3): 215–218.
- [28] ZHANG B P, BINH N T, WAKATSUKI K, *et al.* Applied Physics Letters[J], 2004, 84(20): 4098–4100.
- [29] CHEN Y F, BAGNALL D M, ZHU Z Q, *et al.* Journal of Crystal Growth[J], 1997, 181(1/2): 165–169.
- [30] DETCHPROHM T, HIRAMATSU K, AMANO H, *et al.* Applied Physics Letters[J], 1992, 61(22): 2688–2690.
- [31] CHEN X H, HAN S, LU Y M, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2018, 747: 869–878.
- [32] VÍLLORA E G, SHIMAMURA K, KITAMURA K, *et al.* Applied Physics Letters[J], 2006, 88(3): 031105.
- [33] RUAN M M, SONG L X, YANG Z, *et al.* Journal of Materials Chemistry C[J], 2017, 5(29): 7161–7166.
- [34] STEPANOV S I, NIKOLAEV V I, BOUGROV V E, *et al.* Reviews on Advanced Materials Science[J], 2016, 44: 63–86.
- [35] JI Z G, DU J, FAN J, *et al.* Optical Materials[J], 2006, 28(4): 415–417.
- [36] HANEDA M, KINTAICHI Y, HAMADA H. Applied Catalysis B: Environmental[J], 1999, 20(4): 289–300.
- [37] QIAN L X, WANG Y, WU Z H, *et al.* Vacuum[J], 2017, 140: 106–110.
- [38] OH S, JUNG Y, MASTRO M A, *et al.* Optics Express[J], 2015, 23(22): 28300–28305.
- [39] RAFIQUE S, HAN L, ZHAO H P. Physica Status Solidi A[J], 2017, 214(8): 1700063.
- [40] WU Z P, BAI G X, QU Y Y, *et al.* Applied Physics Letters[J], 2016, 108(21): 211903.
- [41] ALSULTANY F H, HASSAN Z, AHMED N M. Optical Materials[J], 2016, 60: 30–37.

- [42] LI L, JIANG H T, HAN X, *et al.* *Ceramics International*[J], 2017, 43(17): 15978–15985.
- [43] LIU X, GU L L, ZHANG Q P, *et al.* *Nature Communications*[J], 2014, 5: 4007.
- [44] LI Y B, TOKIZONO T, LIAO M Y, *et al.* *Advanced Functional Materials*[J], 2010, 20(22): 3972–3978.
- [45] LI L, AUER E, LIAO M Y, *et al.* *Nanoscale*[J], 2011, 3(3): 1120–1126.
- [46] JI Z G, DU J, FAN J, *et al.* *Optical Materials*[J], 2006, 28(4): 415–417.
- [47] KOKUBUN Y, MIURA K, ENDO F, *et al.* *Applied Physics Letters*[J], 2007, 90(3): 031912.
- [48] OSHIMA T, OKUNO T, FUJITA S. *Japanese Journal of Applied Physics*[J], 2007, 46(11): 7217–7220.
- [49] GUO D Y, ZHAO X L, ZHI Y S, *et al.* *Materials Letters*[J], 2016, 164: 364–367.
- [50] ZHANG D, ZHENG W, LIN R, *et al.* *Advanced Functional Materials*[J], 2019, 29(26): 1900935.
- [51] LIU S, LIAO Q L, ZHANG Z, *et al.* *Nano Research*[J], 2017, 10(10): 3476–3485.
- [52] ZHAO B, WANG F, CHEN H Y, *et al.* *Nano Letters*[J], 2015, 15(6): 3988–3993.
- [53] ZHAO B, WANG F, CHEN H Y, *et al.* *Advanced Functional Materials*[J], 2017, 27(17): 1700264.
- [54] CHEN M X, ZHAO B, HU G F, *et al.* *Advanced Functional Materials*[J], 2018, 28(14): 1706379.
- [55] LUO Y, DONG Z B, CHEN Y C, *et al.* *Optical Materials Express*[J], 2019, 9(7): 2775–2784.
- [56] CHEN X, LIU K W, ZHANG Z Z, *et al.* *ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2016, 8(6): 4185–4191.
- [57] BANERJEE A, BERNOULLI D, ZHANG H T, *et al.* *Science*[J], 2018, 360(6386): 300–302.
- [58] LONG R, DAI Y, GUO M, *et al.* *Diamond and Related Materials*[J], 2008, 17(3): 234–239.
- [59] LIAO M Y, KOIDE Y. *Applied Physics Letters*[J], 2006, 89(11): 113509.
- [60] ALVAREZ J, LIAO M Y, KOIDE Y. *Applied Physics Letters*[J], 2005, 87(11): 113507.
- [61] WHITFIELD M D, CHAN S M, JACKMAN R B. *Applied Physics Letters*[J], 1996, 68(3): 290–292.
- [62] LIN C N, LU Y J, YANG X, *et al.* *Advanced Optical Materials*[J], 2018, 6(15): 1800068.
- [63] CHEN Y C, LU Y J, LIN C N, *et al.* *Journal of Materials Chemistry C*[J], 2018, 6(21): 5727–5732.
- [64] YANG H H, WANG L F, GAO F, *et al.* *Nanotechnology*[J], 2019, 30(24): 245706.
- [65] LIU H, MENG J H, ZHANG X W, *et al.* *Nanoscale*[J], 2018, 10(12): 5559–5565.
- [66] CHEN Y X, LIU K L, LIU J X, *et al.* *Journal of the American Chemical Society*[J], 2018, 140(48): 16392–16395.
- [67] LEE J S, CHOI S H, YUN S J, *et al.* *Science*[J], 2018, 362(6416): 817–821.

(编辑 王瑶惠琼)