

文章编号:1000-1638(2025)03-0317-08

DOI:10.13484/j.nmgdxzbk.20250310

本征缺陷态影响下 $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Cu}_2\text{O}$ 二极管的电学与光电特性*

丁尔沙¹, 尤琪¹, 朱俊¹, 张克雄²

(1. 内蒙古大学物理科学与技术学院, 呼和浩特 010021;

2. 大连理工大学集成电路学院, 辽宁 大连 116620)

摘要: 缺陷对氧化物半导体电子及光电子器件的性能起到至关重要的作用。设计由宽禁带半导体 $n\text{-Ga}_2\text{O}_3/p\text{-Cu}_2\text{O}$ 异质结构成的二极管, 通过仿真研究器件中的本征缺陷态对其电学与光电特性的影响。随着缺陷浓度增加, 空穴浓度不断上升, 电子浓度不断下降, 导致正向导通电压与反向击穿电压不断升高。器件的最低正向导通电压为 0.42 V, 最大反向击穿电压达到 190 V。若受紫外光照射, 光生电流随缺陷浓度的增加先缓慢增加然后不断减小, 光生电流密度超过 10^{-3} A/cm^2 。

关键词: 异质结; 缺陷浓度; 导通电压; 击穿电压; 光生电流

中图分类号: TN31 **文献标志码:** A

氧化镓(Ga_2O_3)作为一种超宽带隙半导体材料, 在传感领域具有优异的材料性能。在过去数十年里, Ga_2O_3 在日盲紫外(UV)光电探测器、高能粒子辐射探测器和气体传感器等领域受到广泛关注。但是, 缺乏 p 型掺杂使得 Ga_2O_3 传感器件面临着诸多挑战。各种 p 型氧化物材料, 包括 NiO 、 Cu_2O 、 Cr_2O_3 、 ZnCo_2O_4 和 SnO 等已经被应用于 Ga_2O_3 异质结二极管^[1]。在这些材料中带隙能量约为 2.1 eV 的 Cu_2O 由于其本征状态良好的 p 型导电性和传感性能, 使得其在异质集成和传感器件领域越来越受关注。2023 年, Jia 等^[1]通过磁控溅射法制作垂直型 $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Cu}_2\text{O}$ 异质结薄膜二极管, 表现出良好的电学性能, 其室温下正向电流的数量级达到 10^2 A/cm^2 。2024 年, Dimopoulos 等^[2]通过超声喷雾法制成 $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Cu}_2\text{O}$ 薄膜异质结光电器件, 太阳光照下的开路电压达到 0.94 V, 光生电流的数量级达到 10^{-4} A/cm^2 。

Ga_2O_3 的本征缺陷主要为氧空位、镓空位、间隙、反位等, 整体来看, Ga_2O_3 的缺陷主要表现为深能级状态下的施主缺陷^[3]。Zhang 等^[4]通过深能级光学谱(DLOS)和深能级瞬态光谱法(DLTS)测得 Ga_2O_3 薄膜本征缺陷的能级位置及浓度。 Cu_2O 是一种补偿半导体材料, 它的本征缺陷主要有 Cu 空位造成的受主缺陷和 O 空位造成的施主缺陷。Mittiga 等^[5]测得本征态下 Cu_2O 的缺陷能级位置和浓度, 并且证实 Cu_2O 的载流子变化主要来源于受主缺陷(浓度的数量级为 10^{15} cm^{-3}), 而施主缺陷对载流子浓度变化影响不明显。理论上, Cu_2O 本征受主缺陷态密度可以达到 10^{19} cm^{-3} 数量级^[6]。

* 收稿日期:2024-09-28; 修回日期:2024-11-08

基金项目:国家自然科学基金项目(62364014, 12164031)

作者简介:丁尔沙(2001-), 男(回族), 甘肃天水人, 2023 级硕士研究生。E-mail: 17276775203@163.com

通信作者:朱俊(1983-), 男, 四川达州人, 副教授, 博士。主要从事光电材料及器件研究。E-mail: jiulye@

另外,不少作者^[7-10]在实验室制备 Cu_2O 过程中通过调控氧气浓度使得受主缺陷态下空穴浓度从 10^{15} cm^{-3} 到 10^{19} cm^{-3} 范围内变化。尽管 $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Cu}_2\text{O}$ 异质结二极管已经有了一些研究进展,但缺乏对该异质结中本征缺陷态对器件性能影响的探究。因此,本文设计一种可应用在传感领域的 $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Cu}_2\text{O}$ 异质结二极管,通过 Sentaurus TCAD 软件对器件进行仿真模拟。由于 Ga_2O_3 的深能级缺陷,外界作用对缺陷浓度变化影响不明显,因而主要考虑 Cu_2O 不同受主缺陷态对二极管电学性能和光电性能的影响。

1 计算模型

通过 Sentaurus TCAD 软件建立如图 1 所示的 $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Cu}_2\text{O}$ 二极管,n 型 Ga_2O_3 与 p 型 Cu_2O 分别置于上下两层, Al_2O_3 作为衬底,Au 作为电极材料。 Ga_2O_3 、 Cu_2O 、Au、 Al_2O_3 的厚度分别为 250、50、10、300 nm。为保证器件与外界作用的更大接触面积,顶部电极宽度为 50 nm。在进行电学特性与光电特性仿真计算时,通过牛顿迭代法结合外推算法使得求解更加精确可靠。根据材料性质,在不同的缺陷能级设置不同的电子-空穴俘获率。 Cu_2O 的本征受主缺陷类型为 Cu 空位,根据文献[5-6]的理论及实验结果,设置 Cu_2O 本征受主缺陷浓度范围为 $10^{15} \sim 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 。设置光照强度为 0.01 W/cm^2 。表 1 为 Ga_2O_3 和 Cu_2O 本征缺陷态下的缺陷能级位置与缺陷浓度,其中 Ga_2O_3 取值来自文献[4], Cu_2O 取值来自文献[5-10]。图 2(a)为 Ga_2O_3 的折射率与消光系数^[11],图 2(b)为 Cu_2O 的折射率和消光系数。

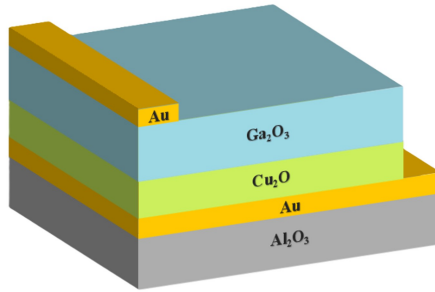
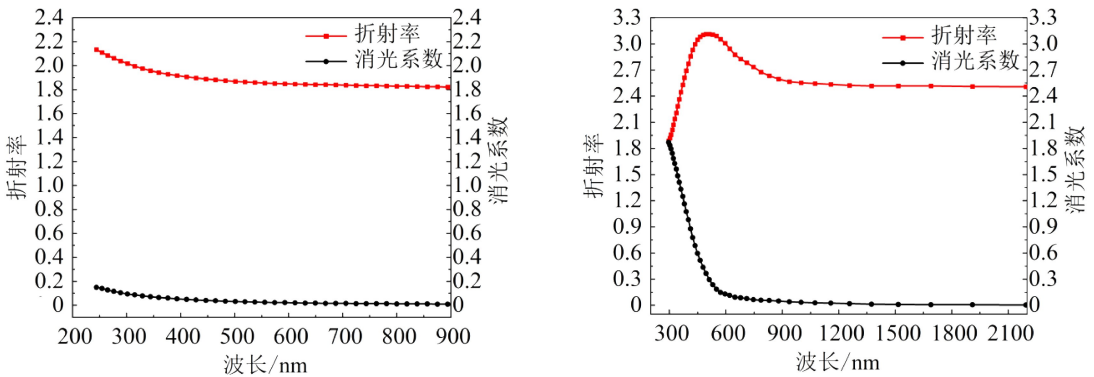


图 1 $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Cu}_2\text{O}$ 二极管结构

Fig. 1 $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Cu}_2\text{O}$ diode structure



(a) Ga_2O_3 折射率与消光系数

(b) Cu_2O 折射率与消光系数

图 2 Ga_2O_3 和 Cu_2O 光学参数随波长变化

Fig. 2 Optical parameters of Ga_2O_3 and Cu_2O as a function of wavelength variation

表1 材料的缺陷能级位置与缺陷浓度

Table 1 Defect energy level positions and defect concentrations of the materials

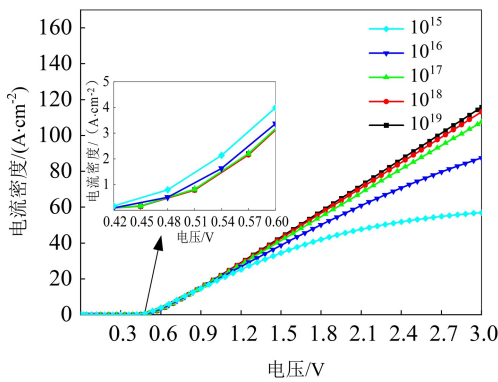
材料	缺陷能级位置/eV	缺陷浓度/cm ⁻³
Ga ₂ O ₃	$E_c - 0.62$	4.7×10^{14}
	$E_c - 0.82$	3.6×10^{16}
	$E_c - 1.00$	3.7×10^{15}
	$E_c - 2.16$	1.0×10^{15}
	$E_c - 4.40$	1.5×10^{16}
Cu ₂ O	$E_c - 0.955$	4.0×10^{14}
	$E_v + 0.315$	1.0×10^{15}

注: E_c 为导带能量最低点, E_v 为价带能量最高点。

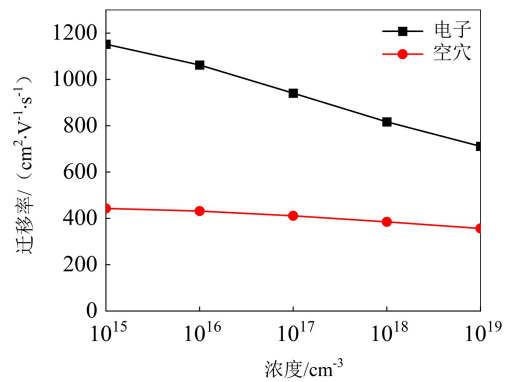
2 分析与讨论

2.1 缺陷浓度变化对器件电学特性的影响

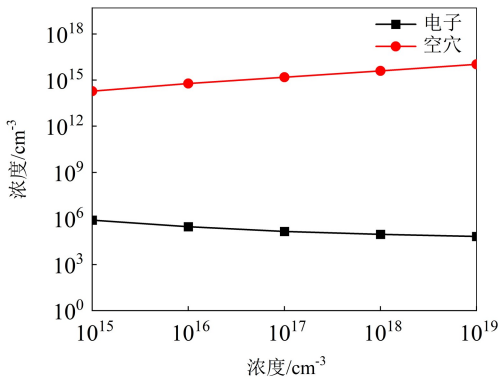
如图3(a)所示, Cu₂O的本征受主缺陷浓度为 10^{15} cm^{-3} , 此时为实验理想状态下的缺陷浓度, Ga₂O₃/Cu₂O二极管的正向导通电压为 0.42 V, 并且在 3 V 的正向导通电压下达到 57 A/cm^2 的正向电流密度, 这与文献[1]结果相近。



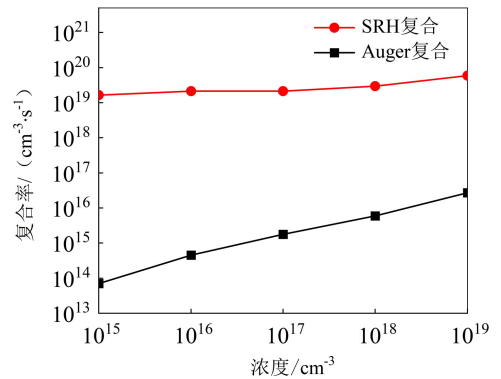
(a) 正向导通特性



(b) 迁移率



(c) 载流子浓度



(d) 复合率

图3 Ga₂O₃/Cu₂O 二极管的正向导电特性随缺陷浓度变化Fig. 3 Forward electrical characteristics of the Ga₂O₃/Cu₂O diode as a function of defect concentration

随着本征受主缺陷浓度的增加,正向导通电压与导通电流都逐渐增加,正向导通电压从缺陷浓度为 10^{15} cm^{-3} 时的 0.42 V 增加到缺陷浓度为 10^{19} cm^{-3} 时的 0.45 V 。并且随着缺陷浓度的增加,正向导通电流的增加速率也逐渐减小。分别从迁移率、载流子浓度和复合率予以解释。如图 3(b) 所示,受主缺陷浓度升高时,载流子的传导过程受到影响,一部分的载流子被俘获,使得电子和空穴的迁移率降低(导通电阻升高,器件更难导通)。如图 3(c) 所示,随着缺陷浓度的增加,空穴浓度不断上升,电子浓度不断下降,但空穴浓度的变化速率大于电子浓度的变化速率,这使得 3 V 的正向偏压下导通电流密度从 57 A/cm^2 增加到了 115 A/cm^2 。如图 3(d) 所示,在受主缺陷浓度增加的过程中,因 SRH 和 Auger 复合机制导致两种类型复合率都逐渐增强,因此正向导通电流增加速率有所减小^[12-14]。

如图 4(a) 所示,给器件施加反向电压时,器件容易在电极附近发生击穿。随着器件缺陷浓度的变化,器件的击穿电压不断升高。当 Cu_2O 本征缺陷的浓度为 10^{15} cm^{-3} 时,器件的击穿电压达到 100 V 。当 Cu_2O 本征缺陷的浓度为 10^{19} cm^{-3} 时,器件的击穿电压增加至原来的近两倍。如图 4(b) 所示,载流子在大电压下其速率已达到饱和,迁移率不再随缺陷浓度变化。但是,如图 4(c) 所示,由于缺陷浓度的不断上升,器件击穿所需场强不断升高,因此,需要更大的电压才能使器件被击穿。同时,如图 4(d) 所示,器件内部由于缺陷对电子和空穴的俘获,所以产生正空间电荷与负空间电荷,这些空间电荷数量的增加侧面反映了器件内部更多自由移动的载流子被俘获,因此载流子浓度减小,使得器件更加难以击穿^[15-16]。

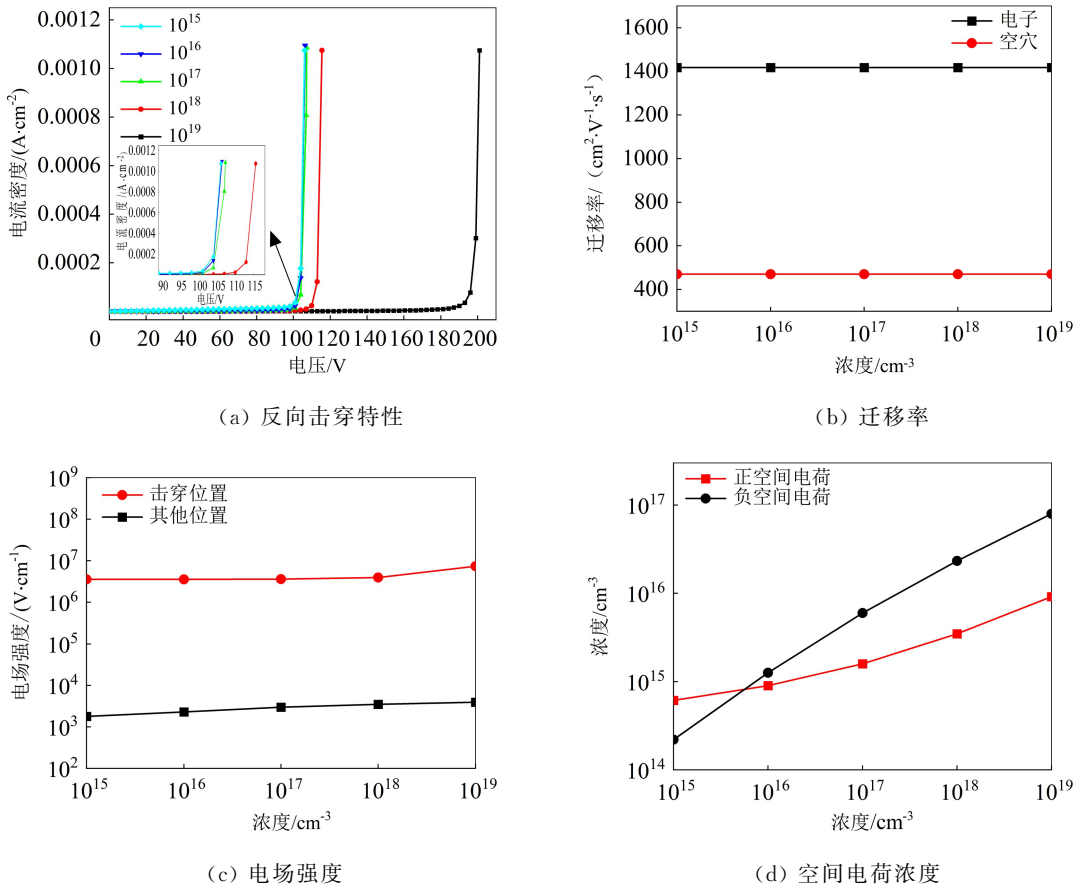


图 4 $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Cu}_2\text{O}$ 二极管的反向电学特性随缺陷浓度变化

Fig. 4 Reverse electrical characteristics of the $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Cu}_2\text{O}$ diode as a function of defect concentration

2.2 缺陷浓度变化对器件光电特性的影响

如图 5(a)所示,在波长为 365 nm、功率密度为 0.01 W/cm² 的光照条件下^[17],器件的光生电流密度在缺陷浓度为 10¹⁵ cm⁻³时超过 10⁻³ A/cm²,这个数量级与文献[17]相似。并且,随着缺陷浓度的增加,器件的光生电流密度缓慢增加后不断减小,当缺陷浓度为 10¹⁹ cm⁻³时,器件的光生电流密度下降到 10⁻⁵ A/cm² 数量级,在光生电流密度变化的同时,器件的开路电压也随之先缓慢增加后不断减小,除了光生电流密度与开路电压随缺陷浓度变化之外,图 5(b)显示暗电流密度随缺陷浓度增加而不断下降。

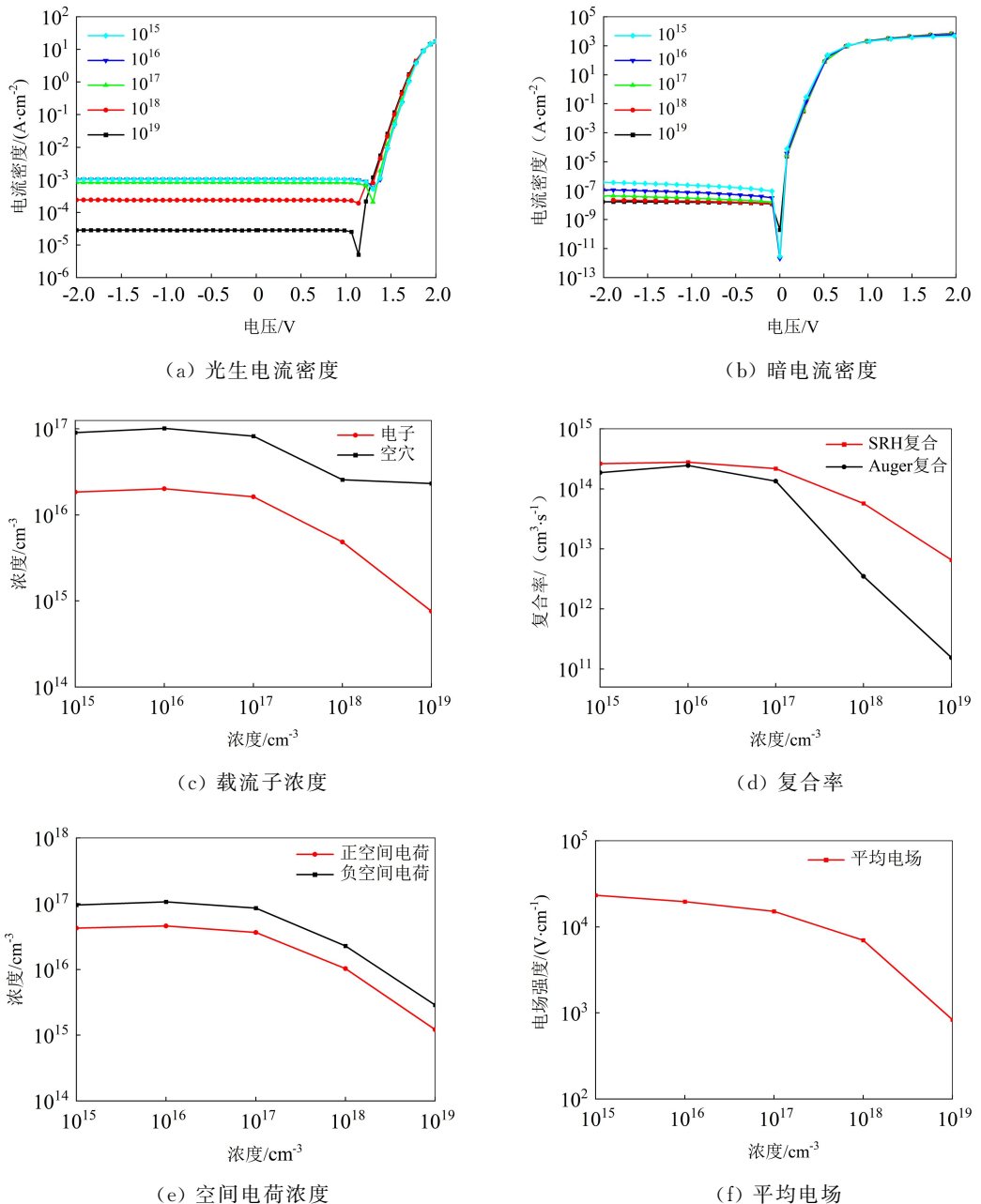


图 5 Ga₂O₃/Cu₂O 二极管光电特性随缺陷浓度变化

Fig. 5 Photoelectric characteristics of the Ga₂O₃/Cu₂O diode as a function of defect concentration

如图 5(c)所示,当缺陷浓度增加时,载流子的俘获以及缺陷浓度在异质结中分布不均匀,导致在

低缺陷浓度时施主缺陷与受主缺陷出现彼此中和的情况,因此,缺陷对载流子的俘获减小,载流子浓度先缓慢上升,而随着缺陷浓度继续增加,缺陷对载流子的俘获不断增强,载流子浓度不断下降。同时,如图 5(d)所示,上述情况也影响着载流子被复合中心复合的概率,导致复合率先上升后下降。如图 5(e)和(f)所示,载流子被俘获的同时,剩余未被俘获的载流子在器件内部重新分布,从而使得空间电荷浓度先缓慢增加后不断减小。载流子被俘获导致器件内部自由载流子浓度减小的同时,间接导致器件内部平均电场不断减小。综上所述,缺陷态的增加使得更多载流子被俘获,减小了被复合中心复合的机会,导致复合率先上升后下降。逃脱陷阱俘获的载流子也由于器件内部电场的减小,使得载流子无法到达两侧电极而被收集,所以光生电流密度随着缺陷浓度先缓慢增加后不断减小^[18-21]。

2.3 器件的紫外光响应与蓝光响应

当使用功率密度为 0.01 W/cm^2 的紫外光与蓝光照射缺陷浓度为 10^{16} cm^{-3} 的器件时,如图 6(a)所示,随着波长的增加,光学反射率不断上升,但其值非常小,可以忽略。对器件光电响应起主要作用的是吸收率和透过率。在紫外光区域(300~400 nm),吸收率和透过率几乎没变化;在蓝光区域(450~500 nm),光学吸收率不断上升,光学透过率不断下降,可以看出器件对紫外光的吸收优于蓝光区^[20-25]。相应地,如图 6(b)所示,在施加反向偏压时,器件的 $I-V$ 特性没有明显变化,365 nm 处的光生电流大于 500 nm 处。

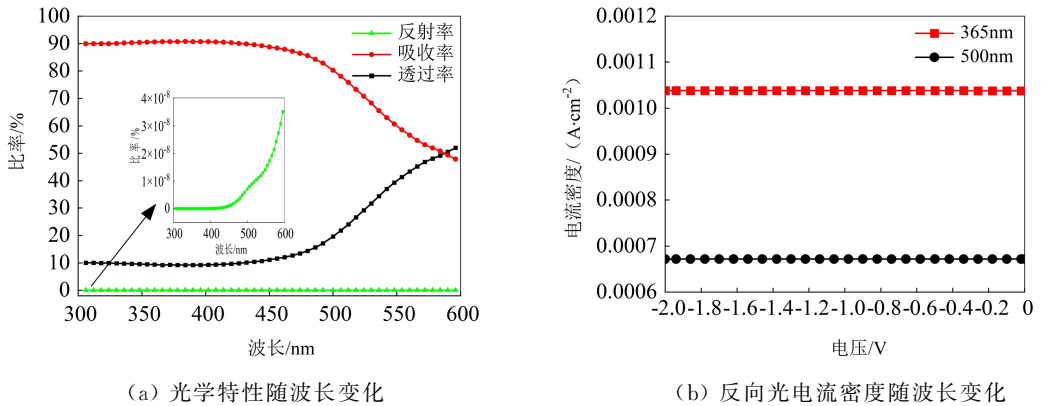


图 6 $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Cu}_2\text{O}$ 二极管紫外光响应与蓝光响应

Fig. 6 Ultraviolet light response and blue light response of the $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Cu}_2\text{O}$ diode

3 结论

本文通过设计一种 $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Cu}_2\text{O}$ 异质结二极管,对器件的电学特性与光电特性进行仿真计算,研究 pn 结的缺陷态对正向导通电流、反向击穿电压以及光生电流密度等器件性能参数的影响规律及物理机制。研究表明, Ga_2O_3 的缺陷态对器件性能的影响不如 Cu_2O 明显。随着 Cu_2O 的受主缺陷浓度增加,器件的正向导通电压与反向击穿电压不断升高,导通后的正向电流也随缺陷浓度升高而升高。在缺陷浓度为 10^{15} cm^{-3} 时,器件正向导通电压低至 0.42 V。在缺陷浓度为 10^{19} cm^{-3} 时,在 3 V 正向导通电压下实现 120 A/cm^2 的正向电流与 190 V 的反向击穿电压。在 365 nm 的紫外光照射条件下,光生电流密度随缺陷浓度的增加先缓慢增加而后不断减小。器件对紫外光与蓝光均有良好的吸收和光电响应,当缺陷浓度为 10^{16} cm^{-3} 时,紫外光的光生电流密度超过 10^{-3} A/cm^2 。

参考文献:

[1] JIA Y, SATO S, TRAOR A, et al. Electrical properties of vertical $\text{Cu}_2\text{O}/\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ (001) p-n diodes[J]. Aip

- Advances, 2023, 13(10):105306.
- [2] DIMOPOULOS T, WIBOWO R A, EDINGER S, et al. Heterojunction devices fabricated from sprayed n-type Ga_2O_3 , combined with sputtered p-type NiO and Cu_2O [J]. Nanomaterials, 2024, 14(3):300.
- [3] ZHU J, XU Z H, HA S H, et al. Gallium oxide for gas sensor applications: A comprehensive review[J]. Materials, 2022, 15(20):7339.
- [4] ZHANG Z, FARZANA E, AREHART A R, et al. Deep level defects throughout the bandgap of (010) $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ detected by optically and thermally stimulated defect spectroscopy[J]. Applied Physics Letters, 2016, 108(5):052105.
- [5] MITTIGA A, BICCARI F, MALERBA C. Intrinsic defects and metastability effects in Cu_2O [J]. Thin Solid Films, 2009, 517(7):2469-2472.
- [6] SANDER T, REINDL C T, GIAR M, et al. Correlation of intrinsic point defects and the Raman modes of cuprous oxide[J]. Physical Review B, 2014, 90(4):045203.
- [7] SUN B, CHEN H, YAN K, et al. Numerical investigation of the Cu_2O solar cell with double electron transport layers and a hole transport layer[J]. Optical Materials, 2022, 131:112642.
- [8] AGGARWAL G, MAURYA S K, SINGH A J, et al. Intrinsic acceptor-like defects and their effect on carrier transport in polycrystalline Cu_2O photocathodes[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2019, 123(43):26057-26064.
- [9] MEYER B K, POLITY A, REPPIN D, et al. Binary copper oxide semiconductors: From materials towards devices [J]. Physica Status Solidi B, 2012, 249(8):1487-1509.
- [10] MAHANA D, MAURAYA A K, SINGH P, et al. Evolution of CuO thin films through thermal oxidation of Cu films prepared by physical vapour deposition techniques[J]. Solid State Communications, 2023, 366:115152.
- [11] TOLMACHEV V, MAVLYANOV R, KALININ D, et al. A structural and ellipsometric investigation of thin gallium oxide layers deposited on Si by means of laser deposition[J]. Optics and Spectroscopy, 2017, 123:928-934.
- [12] WATAHIKI T, YUDA Y, FURUKAWA A, et al. Heterojunction p- $\text{Cu}_2\text{O}/\text{n-Ga}_2\text{O}_3$ diode with high breakdown voltage[J]. Applied Physics Letters, 2017, 111(22):222104.
- [13] BENZ S, BECKER M, POLITY A, et al. Determining the band alignment of copper-oxide gallium-oxide heterostructures[J]. Journal of Applied Physics, 2021, 129(11):115305.
- [14] ZHI Y S, LI P G, WANG P C, et al. Reversible transition between bipolar and unipolar resistive switching in $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Ga}_2\text{O}_3$ binary oxide stacked layer[J]. Aip Advances, 2016, 6(1):015215.
- [15] BAE H, CHARNAS A, SUN X, et al. Solar-blind UV photodetector based on atomic layer-deposited Cu_2O and nanomembrane $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ pn oxide heterojunction[J]. ACS Omega, 2019, 4(24):20756-20761.
- [16] MEHTA M, AVASTHI S. The possibility of gallium oxide ($\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$) heterojunction bipolar transistors[J]. Physica Scripta, 2023, 98(2):025013.
- [17] KUMAR N, PATEL M, KIM J, et al. Flexible transparent photovoltaics for ultra-UV photodetection and functional UV-shielding based on $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Cu}_2\text{O}$ heterojunction[J]. Applied Materials Today, 2022, 29:101620.
- [18] RIZI M T, ABADI M S, GHANEI M. Two dimensional modeling of Cu_2O heterojunction solar cells based-on $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ buffer[J]. Optik, 2018, 155:121-132.
- [19] MINAMI T, NISHI Y, MIYATA T. Effect of the thin Ga_2O_3 layer in $\text{n}^+\text{-ZnO}/\text{n-Ga}_2\text{O}_3/\text{p-Cu}_2\text{O}$ heterojunction solar cells[J]. Thin Solid Films, 2013, 549:65-69.
- [20] CHENG J S, WU L X, LUO J S. Improving the photovoltage of Cu_2O photocathodes with dual buffer layers[J]. Nature Communications, 2023, 14(1):7228.
- [21] MINAMI T, MIYATA T, NISHI Y. Efficiency improvement of Cu_2O -based heterojunction solar cells fabricated using thermally oxidized copper sheets[J]. Thin Solid Films, 2014, 559:105-111.
- [22] HAN P P, KANG T X, CHEN W H, et al. Cu_2O quantum dots modified $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ nanorod arrays as a heterojunction for improved sensitivity of self-powered photoelectrochemical detectors[J]. Journal of Alloys and Com-

pounds,2023,952:170063.

- [23] LEE Y S, CHUA D, BRANDT R E, et al. Atomic layer deposited gallium oxide buffer layer enables 1.2 V open-circuit voltage in cuprous oxide solar cells[J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(27):4704-4710.
- [24] SPENCER J A, MOCK A L, JACOBS A G, et al. A review of band structure and material properties of transparent conducting and semiconducting oxides: Ga_2O_3 , Al_2O_3 , In_2O_3 , ZnO , SnO_2 , CdO , NiO , CuO , and Sc_2O_3 [J]. *Applied Physics Reviews*, 2022, 9(1):011315.
- [25] 王磊, 杜经纬, 胡明丹, 等. $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 叠层紫外透明导电薄膜的光学设计[J]. *内蒙古大学学报(自然科学版)*, 2021, 52(3):270-277.

Electrical and Photovoltaic Characterization of $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Cu}_2\text{O}$ Diodes under the Influence of Intrinsic Defect States

DING Ersha¹, YOU Qi¹, ZHU Jun¹, ZHANG Kexiong²

(1. *School of Physical Science and Technology, Inner Mongolia University, Hohhot 010021, China;*

2. *School of Integrated Circuits, Dalian University of Technology, Dalian 116620, China*)

Abstract: Defects play a crucial role in the performance of oxide semiconductor electronic and optoelectronic devices. A diode composed of wide-band semiconductor n- Ga_2O_3 /p- Cu_2O heterostructures was designed, and the effect of intrinsic defect states in the device on its electrical and optoelectronic properties was investigated by simulation. As the defect concentration increases, the hole concentration rises and the electron concentration decreases, resulting in increasing forward conduction voltage and reverse breakdown voltage. The minimum on-state voltage of the device is 0.42 V, and the maximum reverse breakdown voltage reaches 190 V. If irradiated by UV light, the photogenerated current increases slowly and then decreases with increase of defect concentration, and the photogenerated current density exceeds 10^{-3} A/cm².

Key words: heterojunction; defect concentration; on-state voltage; breakdown voltage; photogenerated current