

〈综述与评论〉

金属氧化物异质结光电探测器研究进展

马兴招^{1,2,3}, 唐利斌^{1,2,3}, 左文彬^{1,3}, 张玉平^{1,3}, 姬荣斌¹

(1. 昆明物理研究所, 云南 昆明 650223; 2. 云南大学 材料与能源学院, 云南 昆明 650500;
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: 金属氧化物 (metal oxide, MO) 因其具有易于制备、高稳定性、对载流子的选择性传输等优点, 被广泛应用于光电探测领域。MO 材料具有较强的光吸收, 但表面效应和缺陷态等问题导致了 MO 光电探测器响应速度低和暗电流较大的问题。异质结中的内建电场可以有效促进光生电子-空穴对的分离, 从而提升器件响应速度和降低器件暗电流。因此, 构建金属氧化物异质结光电探测器 (heterojunction photodetectors, HPDs), 对于 MO 在光电子领域的进一步应用具有重要的意义。本文先介绍了 MO 的界面性质, 然后围绕 PN、PIN 和同型异质结 3 种结构, 对金属氧化物 HPDs 的工作机制进行了阐述。接着对响应波段在紫外-可见-近红外光区的、具有不同结构的 MO/MO 和 MO/Si HPDs 的性能参数进行了分析和比较, 并讨论了金属氧化物 HPDs 的性能优化方法, 最后对金属氧化物 HPDs 的发展进行了展望。

关键词: 光电探测器; 金属氧化物; 硅; 异质结

中图分类号: TN304.055 文献标识码: A 文章编号: 1001-8891(2024)04-0363-13

Research Progress in the Metal Oxide Heterojunction Photodetectors

MA Xingzhao^{1,2,3}, TANG Libin^{1,2,3}, ZUO Wenbin^{1,3}, ZHANG Yuping^{1,3}, JI Rongbin¹

(1. Kunming Institute of Physics, Kunming 650223, China;

2. School of Materials and Energy, Yunnan University, Kunming 650500, China ;

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

Abstract: Metal oxides (MOs) have been widely used in photodetection because of advantages such as easy preparation, high stability, and selective transport of carriers. The MO materials exhibit strong light absorption properties. However, there are issues with MO photodetectors such as their low response speed and large dark current owing to the surface effects and defect states. The built-in electric field in the heterojunction can effectively promote the separation of photogenerated electron-hole pairs, thus improving the device response speed and reducing the dark current. Thus, the construction of metal oxide heterojunction photodetectors (HPDs) is of great significance for the further application of MO in the field of optoelectronics. This paper introduces the interface properties of MO and elaborates on the working mechanism of metal oxide HPDs around the PN, PIN, and isotype heterojunctions. Next, the performance parameters of MO/MO and MO/Si HPDs with different structure and response in UV-Vis-NIR band are analyzed and compared. Subsequently, improved methods of the metal oxide HPDs performances are discussed. Finally, the development of metal oxide HPDs is discussed.

Key words: photodetector, metal oxide, silicon, heterojunction

0 引言

光电探测器具有将光信号转换为电信号的能力, 如图 1 所示, 它被广泛应用于视频成像、光通信、生

收稿日期: 2024-03-08; 修订日期: 2024-04-13.

作者简介: 马兴招 (1995-), 男, 硕士研究生, 研究方向是硅基异质结光电探测器。

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

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

物医学成像、安全和夜视等领域。MO 在光电探测领域具有独特的优势，如化学和热稳定性高、易于制备、成本低，能与有机介质和光活性材料兼容，即使在非晶态也具有较高的载流子迁移率^[1]。表 1 对 ZnO, TiO₂, Ga₂O₃, SnO₂, MoO₃, V₂O₅ 和 NiO 等几种 MOs 的关键参数进行了对比^[2-8]。较大的激子结合能和禁带宽度 (E_g), 使 MO 材料常被用作紫外和可见光探测器的光敏材料。由于明显的表面效应, MO 材料具有较大的光响应。然而, 表面效应也会导致 MO 表面发生缓慢的氧吸附和解吸附过程, 使得基于 MO 光电探测器具有较低的响应速度^[9]。MO 中的缺陷态也不利于光电探测器中载流子的传输, 导致较大的暗电流产生, 使得器件的探测率较低^[10]。

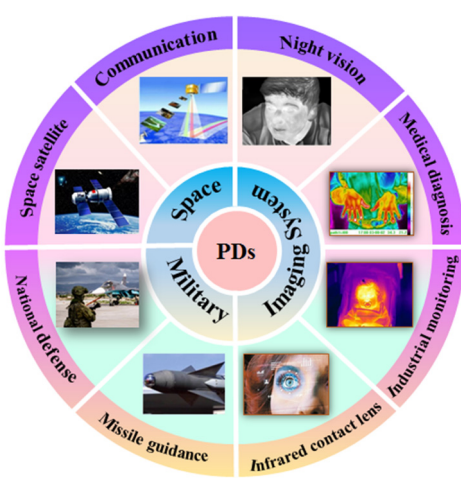


图 1 光电探测器的应用
Fig.1 Applications of photodetectors

表 1 不同 MOs 的性质
Table 1 Properties of different MOs

MOs	Conduction type	E_g /(eV)	Exciton binding energy/(meV)	Crystal system	Space group	Ref.
ZnO(Wurtzite)	n	3.3	60	Hexagonal	P6 ₃ mc	[2]
TiO ₂ (Anatase)	n	3.2	130	Tetragonal	C4/amc	[3]
TiO ₂ (Rutile)	n	3.0	130	Tetragonal	P4 ₂ /mmm	[3]
β-Ga ₂ O ₃	n	4.9	40-50	Monoclinic	C2/m	[4]
SnO ₂	n	3.6	130	Tetragonal	P4 ₂ /mnm	[5]
MoO ₃	p	3.0	-	Orthorhombic	-	[6]
V ₂ O ₅	P	2.3	-	Monoclinic	P2 ₁ /C	[7]
NiO	P	3.6	110	Cubic	Fm3m	[8]

异质结构可以提高光电探测器的光吸收效率、灵敏度和响应度，甚至扩大光谱响应范围^[11]。异质结中产生的内建电场可以促进光生载流子的分离和抑制它们的复合，从而提升器件的响应速度及降低其暗电流。因为 MO 的宽带隙特点，两种 MO 构成的 HPDs（下文简称为 MO/MO HPDs）会对紫外光进行响应。宽带隙的 MO 和窄带隙的 Si 构成的 HPDs（下文简称为 MO/Si HPDs）则对紫外、可见和近红外光均可响应。此外，MO 亦可以与金属硫化物、有机材料和二维材料等构成 HPDs，但本文仅针对目前研究较多的 MO/MO 和 MO/Si 两种类型的金属氧化物 HPDs 进行介绍。

1 金属氧化物 HPDs 的工作原理

如图 2(a)所示，MO 材料中，电子的强关联作用使得载流子的运动与分布状态复杂化，能带的变化也更加不可预知。这些因素将有可能使得电子态之间互相交叠，并扩散到更大的范围，甚至会出现相变^[12]。

1.1 MO 的界面特性

由于空间受限、对称性破缺以及化学势、电极化等序参量突变，MO 异质界面处电荷、自旋、晶格等多自由度间的耦合被调制，将可能导致完全迥异于块体材料的新奇二维界面量子态^[13]。图 2(b)和(c)阐释了传统半导体界面与 MO 界面性质的异同。传统半导体中电子的关联作用很小，通常简化成单电子模型对其进行理解，其界面具有能带弯曲和空间电荷区的特征，界面处的载流子浓度和体材料有所不同，如图 2(b)所示。由于电子之间不可忽略的关联作用，往往在体材料中就有新的电子相存在，在界面空间电荷区载流子浓度得到调制，从而有可能经过电子重构而形成与体材料相关的一个新的电子相，如图 2(c)所示。在 MO 界面中，除了载流子浓度 n 外，跳跃能 t 、交换能 J 和库仑排斥势 U 等描述电子关联的参量都有可能变为体材料中所无法达到的值，从而在界面处形成不存在于体材料中的新奇电子相（图 2(d)），这种现象被称为“呈展效应”^[13-14]。

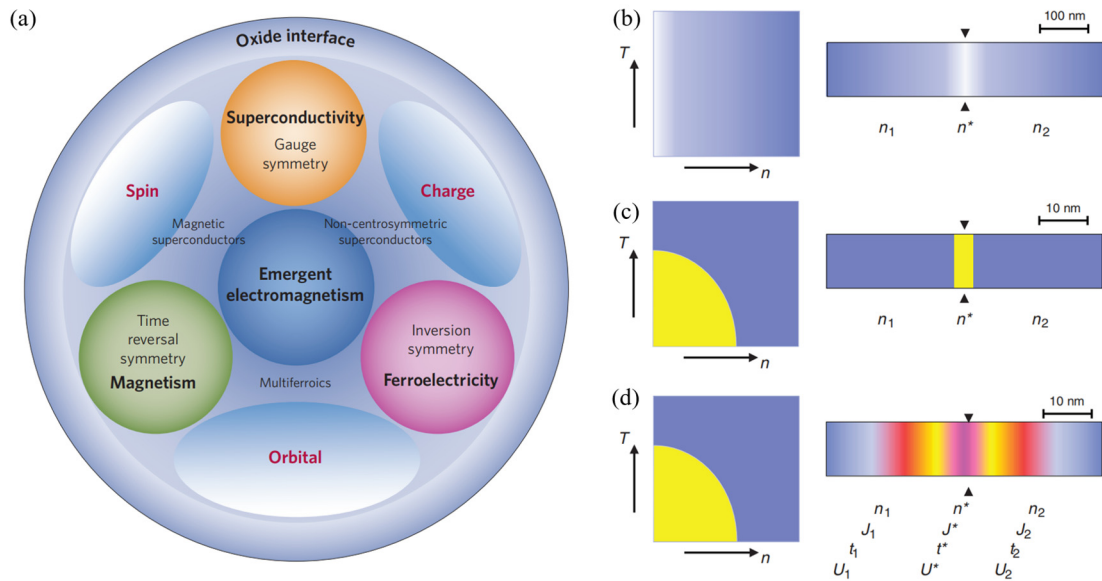


图2 MO的界面特性: (a) 在MO界面上可以设计的关联电子的对称性和自由度^[12]; (b) 传统半导体的相图(左)和界面电子行为(右); (c)和(d)MO的相图(左)和界面电子行为(右), 分别对应于产生电子形变(c)和不产生电子形变的情形(d)^[13]

Fig.2 Properties of the MO interfaces: (a) The symmetries and degrees of freedom of correlated electrons that can be engineered at MO interfaces^[12]; (b) Phase diagrams (left) and interface electronic behaviors (right) for conventional semiconductors; (c) and (d) Phase diagrams (left) and interface electronic behaviors (right) for MO, corresponding to the situations in which (c) and no electronic deformation is generated (d), respectively^[13]

1.2 金属氧化物 HPDs 的载流子传输机制

块体 MO 通常是绝缘材料, 而纳米薄膜、线、棒等 MO, 却具有奇特的载流子选择性传输特性。如 ZnO^[15], TiO₂^[16], Ga₂O₃^[17]和 SnO₂^[18]等具有电子选择性传输特性, 而 NiO^[19], V₂O_x^[20], MoO_x^[21]和 WO_x^[22]等具有空穴选择性传输特性。利用 MO 的载流子选择传输特性, 构建 MO 异质结, 可将 MO 材料和异质结构的优势充分结合。将各种 MO 与 Si 材料结合, 亦可结合它们的优点, 制备高性能的宽带 HPDs。

1.2.1 PN 结 HPD 传输机制

两种导电类型不同的半导体接触时, 由于载流子的互扩散与热平衡等, 最终在界面处形成空间电荷区, 并伴随着出现能带弯曲等现象。图 3(a)和(b)为 pn 结光电探测器的工作原理^[23-24]。无光照时, 载流子从高浓度区域扩散到异质结界面的低浓度区域, 导致界面附近形成耗尽层和内建电场。光照时 n 型和 p 型材料的价电子获得足够的能量进入各自的导带, 从而产生电子-空穴对。这些光生电子-空穴对在内建电场的作用下分离, 并由各自的电极收集, 形成光电流。pn 结的构建抑制了光生载流子的复合, 从而达到降低暗电流、提高光响应和加快响应速度的目的。

1.2.2 PIN 结 HPD 传输机制

在 p 型和 n 型的半导体材料之间插入中间绝缘层, 可以构建 PIN 结构。PIN 结与 PN 结的不同之处

如图 3(c)和(d)所示, 绝缘层会在界面处引入势垒, 当势垒较小时, 电子或者空穴可以通过隧穿的方式通过势垒, 而势垒较大时, 电子或者空穴则被阻挡^[25-26]。这表明绝缘层可以作为电子或空穴阻挡层, 进一步抑制光生电子和空穴的复合。因此, 构建 PIN 结构时, 能带的匹配至关重要。

1.2.3 同型异质结 HPD 传输机制

具有相同导电类型的两种半导体也可以构建异质结, 称之为同型异质结。界面两侧相同的载流子类型使得禁带宽度较窄的一侧通常是电子的积累层。载流子浓度的差异会使得高浓度一侧的电子或空穴向低浓度一侧的界面处扩散, 最终在界面处构成 n⁺-n 或 p⁺-p 结, 形成一个耗尽区, 即同型异质结中也出现了一个类似于 pn 结中的内建电场。如图 3(e)和(f)所示, 在光照下, 由于内建电场的存在, 相同导电类型的材料中的电子-空穴对亦可以被有效分离^[27-28]。

2 金属氧化物 HPDs 的结构和光电性能

金属氧化物 HPDs 的发展历程如图 4 所示。1997 年, ZnO 材料紫外激光发射光谱被发现, 这掀起了国内外对 ZnO 薄膜光电性质的研究热潮^[29]。2000 年, 世界上第一个金属氧化物 PN 结光电二极管 (p-SrCu₂O₂/n-ZnO) 被制备, 该器件在 ±2 V 处的整流比达到 80^[30], 为后续金属氧化物 HPDs 的发展提供了可

靠的思路^[1]。2010年, Park在硅衬底上实现了LaAlO₃/SrTiO₃的高质量外延,为MO/Si HPDs的发展奠定了基础^[31-33]。构成金属氧化物HPDs的材料最初以薄膜材料为主。为了适应光电子产业的迅速发展,金属氧化物HPDs的结构不断更新,出现了包括纳米棒^[34]、线阵列^[35]和核壳结构^[36]等在内的一维结构。量子点^[37-38]、纳米晶^[39]等零维结构和柔性HPDs^[40]也有所发展,这为可穿戴器件的发展提供了新的发展

方向。为了实现费米能级的可调控,多元MO异质结^[41-42]也被构建,这是优化金属氧化物HPDs的关键一步。

影响金属氧化物HPDs性能的因素主要包括材料的结晶度、晶粒尺寸、表面缺陷和界面接触等。器件结构也决定着HPD的性能,表2对响应波长在紫外-可见-近红外波段的MO/MO和MO/Si HPDs的性能参数进行了对比^[43-69]。

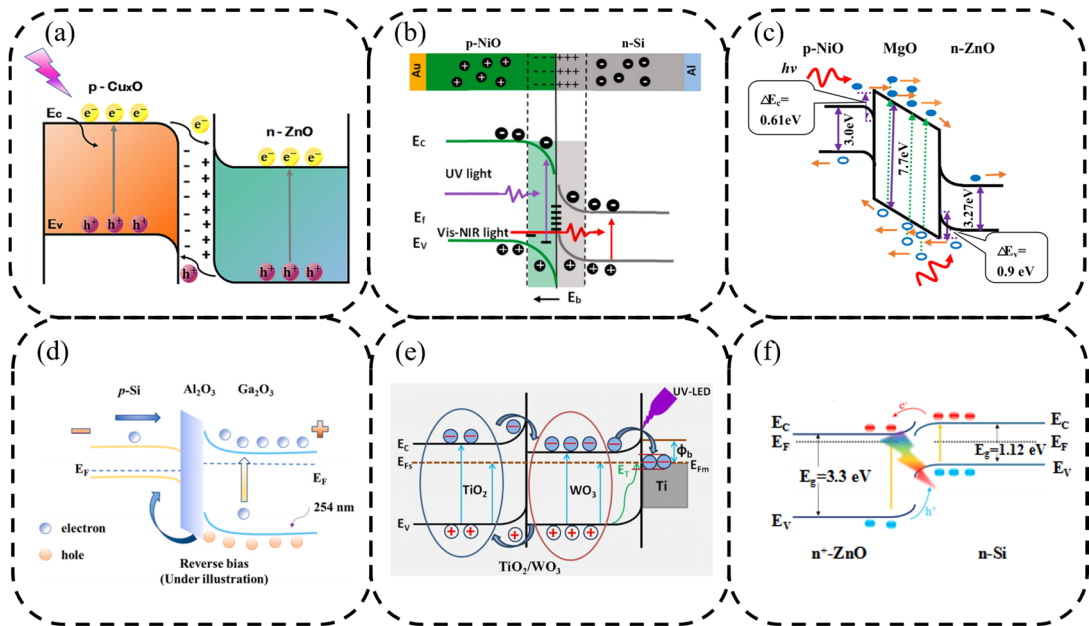


图3 金属氧化物HPDs的载流子传输机制: (a) MO/MO和(b)MO/Si PN结HPDs的能带示意图^[23-24]; (c) MO/MO和(d) MO/Si PIN结HPDs能带示意图^[25-26]; (e) MO/MO和(f) MO/Si同型异质结HPDs能带示意图^[27-28]

Fig. 3 Carrier transport mechanism of metal oxide HPDs: The energy band diagrams of (a) MO/MO and (b) MO/Si junction HPDs^[23-24]; (c) MO/MO and (d) MO/Si PIN junction HPDs^[25-26]; (e) MO/MO and (f) MO/Si isotype HPDs^[27-28]



图4 金属氧化物HPDs的发展历程
Fig. 4 Developments roadmap of metal oxide HPDs

表2 MO/MO 和 MO/Si HPDs 的性能参数对比

Table 2 Comparisons of performance parameters for MO/MO and MO/Si HPDs

Year	Structure	Fabrication method	Bias/V	λ/nm	EQE/(%)	$R/(\text{AW}^{-1})$	D^*/Jones	Rectification ratio	Rise/fall time	Ref.
2012	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{p-Si}$	Chemical solution deposition	-	403	-	2×10^3	-	-	<1 ms	[43]
2012	$\text{TiO}_2/\text{SrTiO}_3$	Sol-gel	10	260	-	46.1	-	-	3.5 ms/1.4 s	[44]
2014	NiO/ZnO	Spin coating	-1	350	1800	10.2	4.66×10^{12}	5×10^2	-	[45]
2015	CuO/SnO_2	Magnetron sputtering	0.2	290	-	10.3	-	-	-	[46]
2015	$\text{MgZnO}/\text{i-MgO}/\text{p-Si}$	MOCVD	6	240	600	1.16	-	-	15 μs	[47]
2015	$\text{MoO}_{3-x}/\text{n-Si}$	Thermal evaporation	0	900	-	-	6.29×10^{12}	-	1/51.4 μs	[48]
2016	$\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3/\text{p-Si}$	Pulsed laser deposition	3	254	1.8×10^5	370	-	-	1.79/0.27 s	[49]
2016	$\text{Mg}_{0.18}\text{Zn}_{0.82}\text{O}/\text{p-Si}$	Magnetron sputtering	-	320	-	4.21	-	32500	-	[50]
2016	$\text{GO}/\text{n-Si}$	Modified Hummers method	-	600	-	1.52	-	-	2/3.7 ms	[51]
2017	$\text{NiO}/\text{n-Si}$	Magnetron sputtering	5	365	-	4.5	-	-	266/200 ms	[52]
2017	$\text{SnO}_2/\text{SiO}_2/\text{p-Si}$	Magnetron sputtering	-1	365	-	0.355	2.66×10^{12}	-	<0.1 s	[53]
2017	TiO_2/NiO	Sol-gel	6	280	80500	181.9	1.56×10^{14}	-	717/598 ms	[54]
2017	$\text{p-Si}/\text{n-ZnO}$ NTs	Pulsed laser deposition	-5	365	-	101.2	-	-	0.44/0.59 s	[55]
2019	$\text{n-TiO}_2/\text{p-Si}$	Thermal oxidation	-4	365	-	6.74	1.31×10^{12}	-	127.6/120.3 μs	[56]
2019	$\text{V}_2\text{O}_5/\text{n-Si}$	Thermal evaporation	-	940	-	0.185	1.34×10^{12}	-	9.5/123 μs	[57]
2019	ZnO/NiO	Electrospinning	0	350	-	0.415×10^{-3}	-	-	7.5/4.8 s	[58]
2019	$\text{n-SnO}_2/\text{SiNWs}$	Metal assisted chemical etching	5	UV	-	0.35	8.03×10^{12}	172.3	-	[59]
2020	$\text{NiO}/\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$	Magnetron sputtering	10	245	-	27.43	3.14×10^{12}	-	-	[60]
2020	ZnO/SnO_2 core-shell NAs	Chemical liquid deposition	1	365	-	$28.5(\pm 0.6)$	2.9×10^{14}	-	8.7 s/20.8 s	[61]
2020	$\text{p-Cu}_2\text{O}/\text{n-Si}$	Successive ionic layer	-5	500	3780	16.2	$1.78\times 10^{12}(-0.1\text{ V})$	118.4	<10 ms	[62]
2021	$\text{MoO}_{3-x}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{n-Si}$	Thermal evaporation	-5	980	900	7.11	9.85×10^{12}	-	0.109/0.69 ms	[63]
2022	NiO/IGZO	Magnetron sputtering	0	365	-	0.0288	6.99×10^{11}	7.4×10^4	15/31 ms	[64]
2022	$\text{p-Mn}_2\text{O}_3/\text{n-Si}$	Rapid thermal	-	500	140	0.5	7.2×10^{12}	-	-	[65]
2022	$\text{p-Ag}_2\text{O}/\text{n-Si}$	Rapid thermal	-4	450	118	0.43	9×10^{11}	-	-	[66]
2023	$\text{NiO}/\text{TiO}_2/\text{ZnO}$	Magnetron sputtering	2	365	-	291	6.9×10^{11}	10^4	163/282 ms	[67]
2023	$\text{p-NiO}/\text{SiO}_2/\text{n-ZnO}$	Magnetron sputtering	2	365	2×10^3	5.77	1.51×10^{11}	57	48 ms	[68]
2023	$\text{p-NiO}/\text{n-ZnO}/\text{n-Si}$	Magnetron sputtering	-1	280	-	3.672	3.3×10^{12}	-	10.5/0.4 s	[69]

2.1 MO/MO HPDs

2.1.1 薄膜型 HPDs

2003年, Sen等首次制备了ZnO薄膜型光电导光电探测器, 室温下, 当施加电压为5 V时, 器件对于350 nm紫外光的响应率仅为0.03 A/W, 受表面态和多晶结构的影响, 该器件的恢复时间也并不理想^[70]。时至今日, 由于金属氧化物薄膜易于制备的优点, 薄膜HPDs仍受到关注。图5(a)展示了一种采用磁控溅射方法制备的NiO/Ga₂O₃ HPD。如图5(b)所示, 该器件对254 nm的光具有较高灵敏度, 对365 nm的光响应并不敏感。这表明, 光的吸收主要集中在Ga₂O₃层^[71]。研究者制备了如图5(c)所示的一种TiO₂/WO₃同型HPD, 并研究了器件在紫外光照射下的*I-V*特性。如图5(d)所示, 与单层TiO₂或WO₃薄膜相比, TiO₂/WO₃ HPDs具有更大的光电流。这得益于TiO₂/WO₃中存在的内建电场, 抑制了电子-空穴复合^[28]。

柔性可穿戴器件是未来传感器的重要发展方向。Wang等首次采用非晶态SrCoO_x薄膜作为p型层, 与n型ZnO薄膜结合, 制备了如图5(e)所示的柔性ZnO/SrCoO_x HPD。在图5(f)中, 当器件处于60°弯曲状态(红、蓝曲线), 在周期性光照下表现出较快的响

应速度(响应时间为0.6 ms)和可重复的特性^[40]。

薄膜型HPDs能够产生较大光电流, 但由于光生载流子在被电极收集前, 需要进行较长距离的传输, 载流子复合概率增大, 导致了器件具有较大的暗电流和较长的响应时间。

2.1.2 核壳型 HPDs

与薄膜异质结构相比, 对于具有相同穿透深度的光子, 核壳结构可以有效缩短电荷传输路径、改善电荷传输、减少电荷复合、增加光散射和吸收。Zhao等制备了单晶ZnO/Ga₂O₃核壳纳米线日盲雪崩光电二极管(avalanche photodiode, APD)。在254 nm紫外光的照射下, 该器件最高响应率和探测率分别达到 1.3×10^3 A/W和 9.91×10^{14} Jones。响应和恢复时间分别为20 μs和42 μs, 相较于商用Si APD仍有较大差距^[36]。Fu等采用化学液相沉积法制备了如图6(a)所示的ZnO/SnO₂核壳纳米棒阵列紫外HPD。从材料的横截面SEM图像(图6(b))中可以看到清晰的核壳结构。图6(c)是该器件在1 V偏压下的*I-T*曲线, ZnO纳米线和ZnO/SnO₂核壳HPD均表现出可重复的光响应特性。较ZnO光电探测器而言, ZnO/SnO₂ HPD的光暗电流比提高了270倍^[61]。

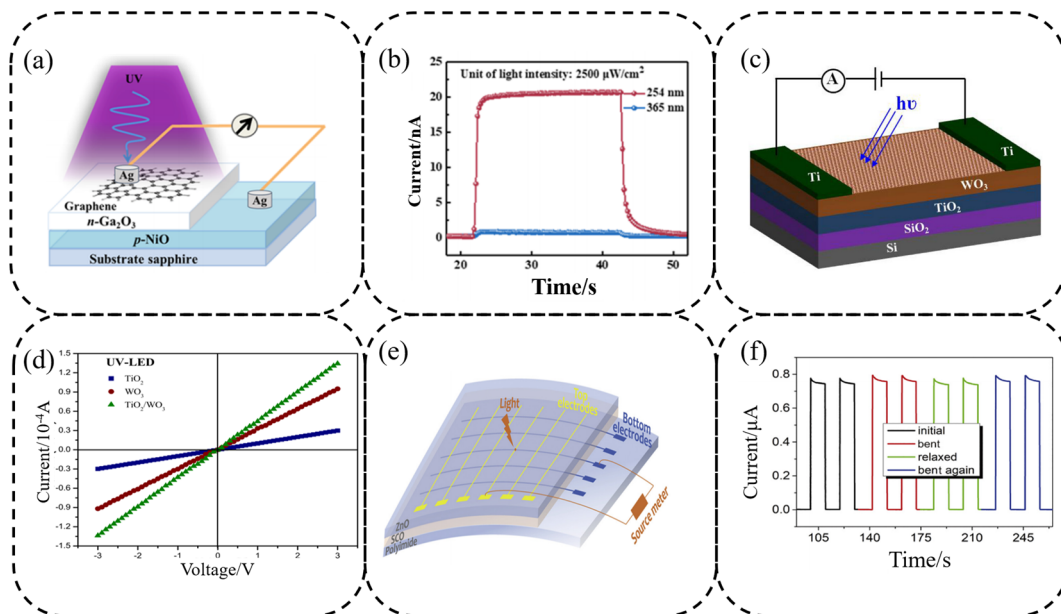


图5 薄膜型MO/MO HPDs的结构和性能: (a) n-Ga₂O₃/p-NiO HPD的结构^[71]; (b) n-Ga₂O₃/p-NiO HPD的瞬态响应行为^[71]; (c) WO₃/TiO₂ HPD的结构^[28]; (d) TiO₂, WO₃和WO₃/TiO₂ PD *I-V*特性^[28]; (e) 柔性ZnO/SrCoO_x HPD的结构^[40]; (f) ZnO/SrCoO_x HPD在不同弯曲状态下的*I-T*曲线^[40]

Fig. 5 Structures and properties of the film-based MO/MO HPDs: (a) The structure of n-Ga₂O₃/p-NiO HPD^[71]; (b) Transient response behavior of n-Ga₂O₃/p-NiO HPD^[71]; (c) The structure of the WO₃/TiO₂ HPD^[28]; (d) *I-V* characteristic of TiO₂, WO₃ and WO₃/TiO₂ PD^[28]; (e) The structure of the flexible ZnO/SrCoO_x HPD^[40]; (f) *I-T* curves of the ZnO/SrCoO_x HPD in different bending states^[40]

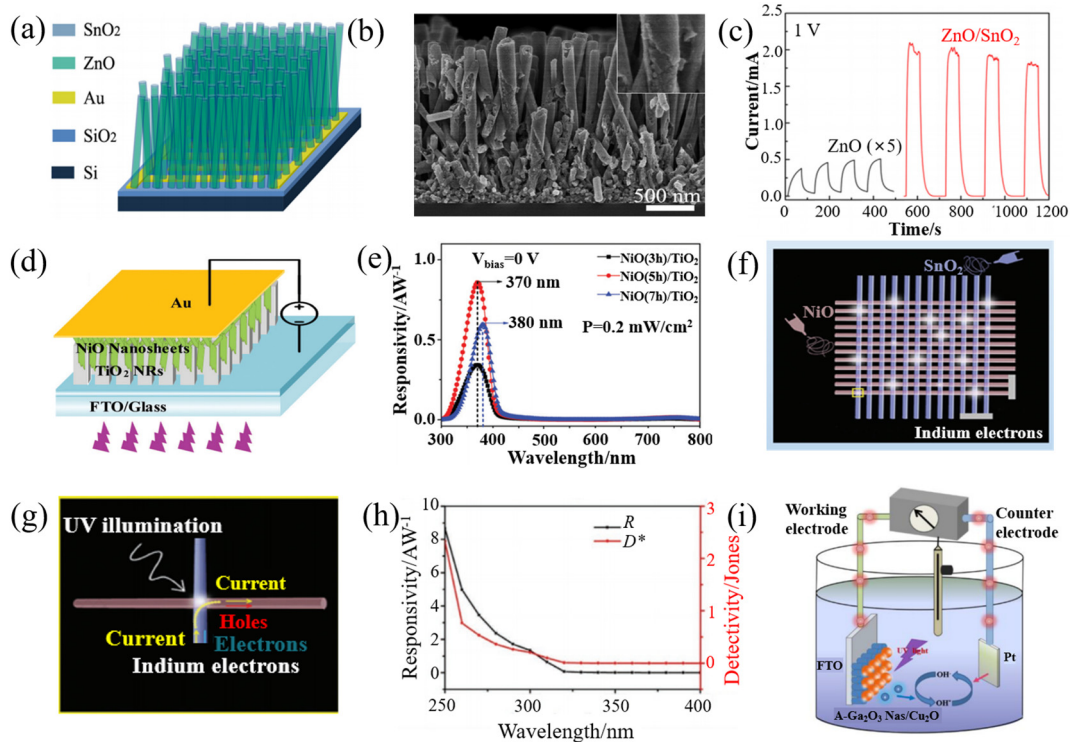


图6 其他结构的MO/MO HPDs的性能: (a) ZnO/SnO₂核壳纳米棒阵列HPD的结构^[61]; (b) ZnO/SnO₂核壳纳米棒阵列的横截面SEM图像^[61]; (c) ZnO/SnO₂HPD在1V偏压下的I-T曲线^[61]; (d) NiO纳米片/ZnO纳米棒阵列HPD的结构^[73]; (e) 零偏压下的响应率在300~800nm波长范围内的变化^[73]; (f) 横杆NiO/SnO₂纳米纤维阵列HPD的结构^[35]; (g) NiO/SnO₂HPD的工作原理^[35]; (h) NiO/SnO₂HPD在-5V偏压下的响应率和探测率曲线^[35]; (i) α -Ga₂O₃纳米棒阵列/Cu₂O纳米球HPD的结构及其测试系统^[39]

Fig. 6 Properties of MO/MO HPDs with other structures: (a) The structure of ZnO/SnO₂ core-shell nanorods array HPD^[61]; (b) Cross-sectional SEM images of ZnO/SnO₂ core-shell nanorods array^[61]; (c) I-T curves of ZnO/SnO₂ HPD at 1V bias^[61]; (d) Structure of NiO nanosheet/ZnO nanorods array HPD^[73]; (e) Wavelength-dependent responsivity at zero bias ranging from 300-800 nm^[73]; (f) Structure of cross-bar NiO/SnO₂ nanofiber array HPD^[35]; (g) Working principle of the NiO/SnO₂ HPD^[35]; (h) Responsivity and detectivity curves of NiO/SnO₂ HPD at -5 V bias^[35]; (i) Structure and testing system of α -Ga₂O₃ nanorods array/Cu₂O nanosphere HPD^[39]

2.1.3 一维纳米阵列型HPDs

一维纳米结构具有如下优点: 一维结构具有更大的表面积, 能够实现对入射光的有效吸收; 一维结构限定了光生载流子的传输路径, 减少了光生载流子在传输过程中的损耗, 具有更强的载流子收集能力^[72]。Wei等采用化学共沉积法制备了由NiO纳米片和ZnO纳米棒阵列构成的HPD。零偏压下, 该器件对378nm的紫外光的响应率和探测率分别达到85.12 mA/W和 1.74×10^{12} Jones, 且具有较快的响应速度(2 ms)^[34]。图6(d)展示了一种采用水热法制备的NiO纳米片/TiO₂纳米棒器件结构。在图6(e)中, 生长5h的NiO纳米片的器件响应性能最佳, 这说明合适的NiO的厚度对于器件性能至关重要^[73]。图6(f)展示了一种NiO/SnO₂器件结构, 其中NiO和SnO₂纳米纤维呈90°重叠排列, 形成了多孔横杆结构。在紫外光的照射下, NiO和SnO₂均可以吸收光子, 产生电子和空穴,

然后通过异质结产生的内建电场使光生电子-空穴对快速有效地分离(图6(g)), 以获得较高的响应率和探测率(图6(h))^[35]。

2.1.4 其他

零维材料HPDs的研究相对较少。He等在溶液体系中构建了 α -Ga₂O₃纳米棒阵列/Cu₂O纳米晶HPD(图6(i))。该器件在254nm和365nm的紫外光照射下, 响应率分别为0.42 mA/W和0.57 mA/W, 响应、恢复时间分别为10.3/10.1 s和103/159 ms, 与非溶液体系的金属氧化物HPDs相比仍有较大差距^[39]。

2.2 MO/Si HPDs

相较于其他半导体, Si具有可集成和与CMOS工艺兼容的独特优势。然而, 在紫外波段, 由于高反射系数和较浅的紫外线穿透深度, Si基光电探测器面临着光响应率低的问题。MO材料能够对紫外光进行有效吸收, 在纳米级水平上, 它也可以显著改善异质结

的性质,并提供有益电子特性。构建 MO/Si 异质结,可以将 Si 和 MO 材料的优点结合,从而制备出高性能和低成本的光电探测器^[74]。

作为一种 p 型半导体, NiO 在光电探测领域得到广泛的应用^[75]。其通常作为空穴传输层与 n 型 Si 构成 pn 结光电探测器。Choi 等报道了一种 NiO/n-Si 光电探测器,霍尔测试的结果显示 NiO 薄膜的空穴浓度达到 10^{19} cm^{-3} 。零偏压时,该器件在 290 nm 和 633 nm 处的光响应率均超过了 100 mA/W ^[19]。图 7(a)展示了一种采用脉冲激光沉积法制备的 NiO/n-Si HPD,该器件展现出了良好的整流特性和宽光谱响应特性(图 7(b))^[76]。

n 型的 MO 材料属 ZnO 的研究最为热门。早期的 ZnO/Si 器件大多以薄膜型和核壳型为主,自 Vayssieres 于 2003 年提出利用低温水热方法可以制备高度有序的 ZnO 纳米棒阵列以来,ZnO 纳米棒在光电探测领域表现出了巨大的应用潜力^[77]。Flemban 等报道了结构如图 7(c)所示的具有超高响应率(101.2 A/W)的 n-ZnO 纳米管/p-Si HPD。随着偏压的增大,器件对 365 nm 紫外光的响应率和探测率均有明显提升(图 7(d))。这表明高质量的 ZnO 纳米管具有较高

光诱导载流子密度、高比表面积和极低的缺陷捕获态密度,能够提高紫外 HPD 的性能^[55]。

作为一种石墨烯的衍生物,还原氧化石墨烯(reduced graphene oxide, rGO)同样具有优异的光电性质。图 7(e)展示了具有垂直结构的 rGO/Si UV-NIR HPD。器件对于 365~1200 nm 的光均表现出较高的灵敏度和良好的重复性(图 7(f))^[51]。

3 金属氧化物 HPDs 的性能优化

金属氧化物 HPDs 在材料合成、器件制备、化学稳定性等方面具有诸多优势,但性能相较于商用的光电探测器而言,仍需要进行优化。本章将对近年来金属氧化物 HPDs 的性能优化工作进行总结。

3.1 界面钝化

引入中间介质层不仅可以有效地钝化界面的缺陷,同时也可以对电子或空穴进行选择性阻挡,以促进它们分离,最终达到增强器件性能的目的。最初的介质层大多以 SiO_2 ^[78-79]为主。此后, Al_2O_3 ^[26,63], MgO ^[25,80], TiO_2 ^[67], ZnO ^[69]和 LaAlO_3 ^[80]等材料也被应用于金属氧化物 HPDs 中。

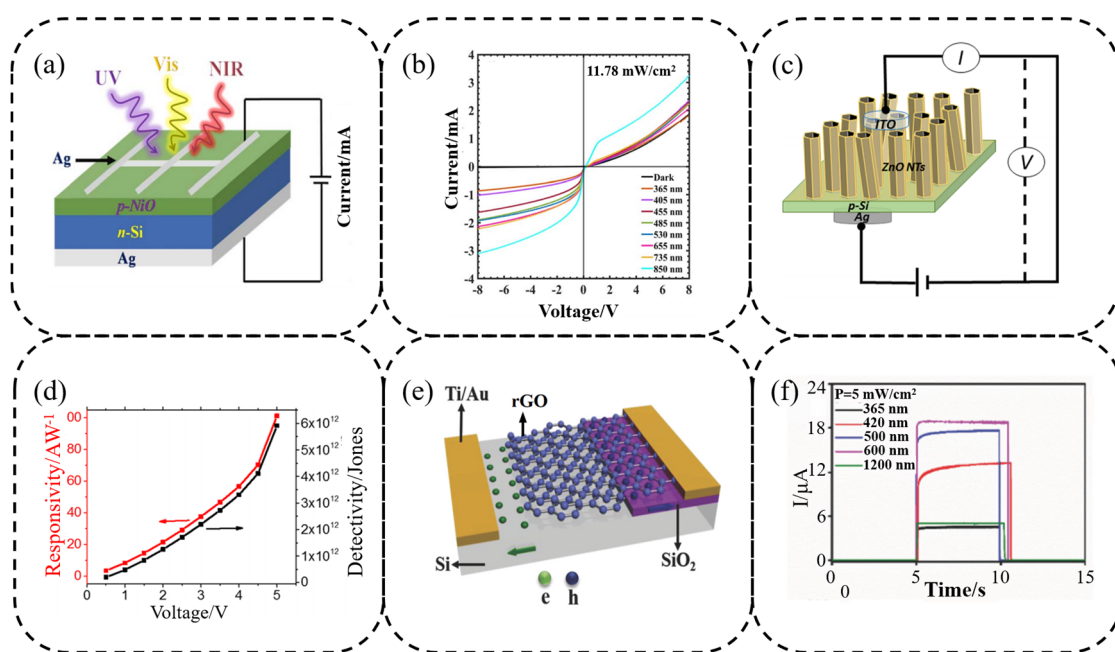


图 7 MO/Si HPDs 的结构和性能: (a) p-NiO/n-Si HPD 的结构^[76]; (b) p-NiO/n-Si HPD I - V 特性,插图显示了 I - V 曲线的局部放大图^[76]; (c) n-ZnO 纳米管/p-Si HPD 的结构^[55]; (d) n-ZnO/p-Si HPD 的响应率和探测率曲线^[55]; (e) r-GO/n-Si HPD 的结构^[51]; (f) r-GO/n-Si HPD 的瞬态响应^[51]

Fig. 7 Structures and properties of MO/Si HPDs: (a) Structure of p-NiO/n-Si HPD^[76]; (b) I - V characteristic curves of the p-NiO/n-Si HPD, the inset shows a close-up view of the I - V curves^[76]; (c) Structure of the n-ZnO nanotubes/p-Si HPD^[55]; (d) The responsivity and detectivity curves of the n-ZnO/p-Si HPD^[55]; (e) Structure of the r-GO/n-Si HPD^[51]; (f) Transient response of the r-GO/n-Si HPD^[51]

Qian 等对比了 $\epsilon\text{-Ga}_2\text{O}_3/\text{p-Si}$ 和 $\epsilon\text{-Ga}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{p-Si}$ HPDs 在暗条件和 254 nm 紫外光照射下的 $I-V$ 特性。如图 8(a)所示, 加入 Al_2O_3 介质层后, 器件的暗电流降低了约两个量级, 这主要归因于 Al_2O_3 层作为电子阻挡层促进了电子-空穴对的分离。此外, Al_2O_3 层能够钝化异质结界面处的缺陷, 减少了载流子的复合。 Al_2O_3 层的加入, 导致了器件的开启电压增大。这是由于 Al_2O_3 的加入增大了 p-Si 和 n- Ga_2O_3 之间的势垒, 电子在小偏压下难以进行隧穿^[26]。图 8(b)对 NiO/ZnO 和 NiO/TiO₂/ZnO HPDs 在暗条件下的 $I-V$ 特性进行了对比, 后者的整流特性显著增强, 且暗电流降低了大约 5 个量级, 这表明 TiO₂ 的加入极大程度上减少了电子-空穴对的复合^[67]。

此外, 甲基钝化界面也引起了研究者的兴趣。Zhao 等利用甲基钝化界面获得了超快响应速度和超

高探测率的 $\text{MoO}_3\text{-x/n-Si}$ HPD。如图 8(c)所示, 经过甲基钝化处理的 HPD 比氢钝化的 HPD 具有更好的光响应性能。这主要是由于甲基处理会使得 Si 在界面处的能带向上弯曲 (H 处理的能带情况则与之相反), 促进了光生电子-空穴对的分离, 从而增加光响应。此外, 甲基钝化的硅表面更粗糙, 有利于光的吸收^[48]。基于此方法, 该团队构建了 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{n-Si}$ HPD。该器件的开关比和探测率分别高达 1.4×10^4 和 1.34×10^{12} Jones, 响应速度为 $9.5 \mu\text{s}$ ^[57]。

3.2 等离子增强

利用纳米金属光栅、空孔阵列、立方体和纳米粒子的局域表面等离子体共振 (localized surface plasmon resonance, LSPR) 效应, 亦可提高探测器光谱转换效率^[81-82]。局域表面等离子体振荡与入射电磁场耦合, 通过将入射光捕获在活性层中来提高吸收截面, 等离

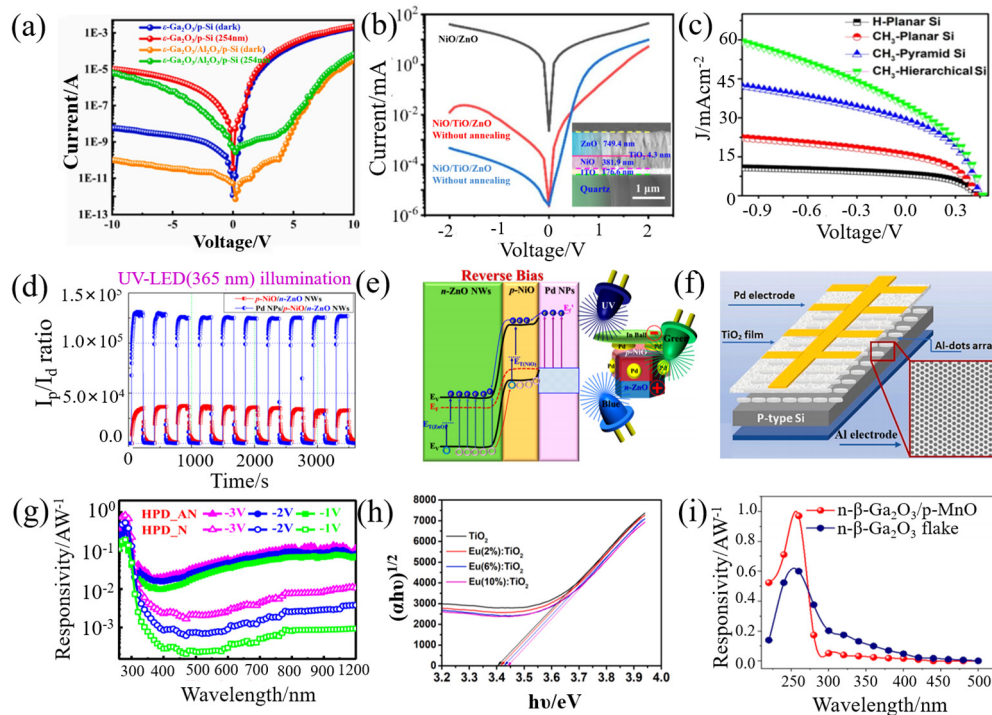


图 8 金属氧化物 HPDs 的性能优化: (a) $\epsilon\text{-Ga}_2\text{O}_3/\text{p-Si}$ 和 $\epsilon\text{-Ga}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{p-Si}$ HPDs 的 $\log I-V$ 曲线^[26]; (b) NiO/ZnO 和 NiO/TiO₂/ZnO HPDs 在暗条件的 $\log I-V$ 曲线^[67]; (c) $\text{MoO}_3\text{-x/Si}$ HPD 在光照下的 $J-V$ 曲线^[48]; (d) p-NiO/n-ZnO 和 Pd NPs/p-NiO/n-ZnO NWs 在可调制紫外光下的光电流和暗电流比^[84]; (e) Pd NPs/p-NiO/n-ZnO NWs 的能带图^[84]; (f) 采用 Al 六方点等离子体阵列制备的 Pd/TiO₂/p-Si/Al HPD^[87]; (g) NiO_x/n-Si 和 p-Ag:NiO_x/n-Si HPDs 的响应光谱^[88]; (h) 不同 Eu 掺杂浓度的 TiO₂ 薄膜的 Tauc 图^[89]; (i) n- $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3/\text{p-MnO}$ QD 和 n- $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 器件的响应光谱^[37]

Fig. 8 Performance optimization of metal oxide HPDs (a) Log $I-V$ curves of $\epsilon\text{-Ga}_2\text{O}_3/\text{p-Si}$ and $\epsilon\text{-Ga}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{p-Si}$ HPDs^[26]; (b) Log $I-V$ curves of NiO/ZnO and NiO/TiO₂/ZnO HPDs in the dark^[67]; (c) $J-V$ curves of $\text{MoO}_3\text{-x/Si}$ HPD under illumination^[48]; (d) $I_{\text{photo}}/I_{\text{dark}}$ ratios for the p-NiO/n-ZnO and Pd NPs/p-NiO/n-ZnO NWs under modulated UV illumination^[84]; (e) Band diagrams for Pd NPs/p-NiO/n-ZnO NWs^[84]; (f) Design of the fabricated Pd/TiO₂/p-Si/Al HPD with Al hexagonal dots plasmonic array^[87]; (g) Response spectra of NiO_x/n-Si and p-Ag:NiO_x/n-Si HPDs^[88]; (h) Tauc plots of Eu:TiO₂ films with different doping concentration^[89]; (i) Response spectra of n- $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3/\text{p-MnO}$ QDs and n- $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ device^[37]

子体增强效应促进了载流子分离过程,从而产生较高的光电转换效率^[83]。Hsu 等报道了一种由 Pd NPs 修饰的 NiO/ZnO NWs HPD。从图 8(d)可以看出,修饰后的器件的紫外光暗电流比提升明显,响应速度也大幅增大。图 8(e)为 Pd NPs/p-NiO/n-ZnO NWs 在绿色、蓝色和紫外 LED 灯照射下,处于反向偏压下的能带示意图^[84]。在光照下, Pd NPs 表面产生 LSPR 效应。LSPR 效应激发了 Pd NPs 的表面电子跃迁到 E_F 能级^[85]。较大的反向偏压使内置的电场增加了几倍。NiO 薄膜阻挡了蓝光和绿光产生的电子-空穴对。然而,紫外光产生的电子具有较高的能量和隧道通过超薄 NiO 薄膜,类似于量子隧穿效应^[86]。Mahalawy 等利用铝的六方点阵列等离子体,以增强 n-TiO₂/p-Si HPD 的性能,器件结构如图 8(f)所示。在 TiO₂ 的顶部和底部分别采用 Al 阵列进行修饰,以形成两种不同构型。在 280 nm 紫外光的照射下,两种构型 TiO₂ 薄膜的吸收强度分别提高了 344.5%和 414.9%,器件的光响应率分别提高了 2195.1%和 1626.8%^[87]。

3.3 掺杂改性

对半导体材料进行掺杂是改善光电探测器性能的常用手段。Hwang 等对 p-NiO_x/n-Si HPDs 和 p-Ag:NiO_x/n-Si HPDs 进行了比较研究。较前者而言,后者的整流比提升了 60 倍,且在 300~1000 nm 波长范围内的光响应率均得到明显提升(图 8(g))。器件性能增强的机制可概括如下:①Ag 原子诱导 NiO_x 结晶,提高了 NiO_x 的电导率;②Ag 原子聚集在 Ag:NiO_x 纳米团簇的晶界处,并钝化了 Ag:NiO_x 的点缺陷;③Ag:NiO_x 中的 Ag 原子扩散到 n-Si 中,使得 n-Si 表层反型成为 p-Si。p-Si 中的梯度电位和 p-Si/n-Si 界面的内置场加速了光生载流子的提取,从而产生了更高的光电响应^[88]。

掺杂也能够达到调控带隙的目的。Ruzgar 等制备了 Eu:TiO₂/p-Si 异质结光电探测器,并研究了 Eu 掺杂浓度对于器件性能的影响。如图 8(h)所示,随着 Eu 掺杂浓度的增加, TiO₂ 薄膜的带隙从 3.40 eV 增大到 3.44 eV。通过测试 $I-V$ 特性发现,器件的响应率随着 Eu 的掺杂浓度先增加后降低,器件的最佳性能所对应的 Eu 掺杂浓度为 6%^[89]。这意味着可以通过控制 Eu 的浓度来调控器件的光电性能。

3.4 其他优化方法

近年来,一些新颖的性能提升方法也获得了关注。2023 年,Alwadai 等将 p 型溶液处理的 MnO 量子点和 n-SnO 掺杂的 β -Ga₂O₃ 纳米片结合,首次构建了超宽带隙(即带隙均 ≥ 4.5 eV)的异质结日盲紫外光电探测器^[37]。图 8(i)分析了 MnO 量子点对器件响

应率的影响,可见 MnO 量子点的引入使得器件在紫外波段的响应率得到了显著提升。该器件在 260~300 nm 波长范围内获得了最高的响应率,这表明 n- β -Ga₂O₃/p-MnO 量子点光电探测器具有优越的日盲紫外探测特性。

4 挑战与展望

金属氧化物 HPDs 的构建突破了材料自身带隙限制,为新型器件的开发应用提供了成熟工艺和可靠的思路。然而,金属氧化物在光电探测领域的应用中仍然面临着诸多挑战,如高效稳定 p 型掺杂材料的制备、同质 pn 结器件的构建、微纳器件集成的加工和成像器件的设计。引入中介介质层可以有效降低暗电流,但也伴随着光电流和整流比的下降。因此,未来高性能金属氧化物 HPDs 的实现应该从高性能金属氧化物材料的制备、实现可调控的禁带宽度、外部调节肖特基势垒高度以及优化新型金属氧化物基器件结构等方向去努力。

参考文献:

- [1] YU X, Marks T J, Facchetti A. Metal oxides for optoelectronic applications[J]. *Nature Materials*, 2016, **15**(4): 383-396.
- [2] YAO J Q, DENG H, LI M, et al. Improving processes on ZnO-based ultraviolet photodetector[J]. *Advanced Materials Research*, 2013, **685**: 195-200.
- [3] Goldberg Y. Semiconductor near-ultraviolet photoelectronics[J]. *Semiconductor Technology*, 1999, **14**(7): R41.
- [4] 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.
- [5] Kar A, Strosio M A, Dutta M, et al. Observation of ultraviolet emission and effect of surface states on the luminescence from tin oxide nanowires[J]. *Applied Physics Letters*, 2009, **94**: 101905.
- [6] LI Lin, SUN Yuxuan, SUN Weifeng. First-principles study of electronic structure, magnetic and optical properties of laminated molybdenum oxides[J]. *Acta Physica Sinica*, 2019, **68**(5): 057101-3.
- [7] XIAO Z R, GUO G Y. Structural, electronic and magnetic properties of V₂O_{5-x}: An ab initio study[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2009, **130**(21): 214704.
- [8] Hwang J D, Chen H Y, Chen Y H, et al. Effect of nickel diffusion and oxygen behavior on heterojunction Schottky diodes of Au/NiO/ZnO with a NiO interlayer prepared by radio-frequency magnetron sputtering[J]. *Nanotechnology*, 2018, **29**(29): 295705.
- [9] OUYANG W, TENG F, HE J H, et al. Enhancing the photoelectric performance of photodetectors based on metal oxide semiconductors by charge-carrier engineering[J]. *Advanced Functional Materials*, 2019, **29**(9): 1807672.
- [10] 郭天超. 金属氧化物/硅异质结光电探测器的构建及性能调控[D].

- 北京: 中国石油大学, 2020: 16.
- GUO Tianchao, Construction and Performance Modulation of Metal Oxides/Silicon Heterojunction Photodetectors[D]. Beijing: China University of Petroleum, 2020: 16.
- [11] CHEN S, FU Y, Ishaq M, et al. Carrier recombination suppression and transport enhancement enable high-performance self-powered broadband Sb_2Se_3 photodetectors[J]. *InfoMat*, 2023, **5**(4): e12400.
- [12] HWANG H Y, Iwasa Y, Kawasaki M, et al. Emergent phenomena at oxide interfaces[J]. *Nature Materials*, 2012, **11**(2): 103-113.
- [13] Mannhart J, Schlom D G. Oxide interfaces—an opportunity for electronics[J]. *Science*, 2010, **327**(5973): 1607-1611.
- [14] Kennedy D. Breakthrough of the year[J]. *Science*, 2007, **318**(5858): 1833-1833.
- [15] Shim M, Guyot-Sionnest P. N-type colloidal semiconductor nanocrystals[J]. *Nature*, 2000, **407**(6807): 981-983.
- [16] JI T, LIU Q, ZOU R, et al. Enhanced UV-visible light photodetectors with a TiO_2/Si heterojunction using band engineering[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2017, **5**(48): 12848-12856.
- [17] CHEN X, XU Y, ZHOU D, et al. Solar-blind photodetector with high avalanche gains and bias-tunable detecting functionality based on metastable phase $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ isotype heterostructures[J]. *ACS Applied materials & Interfaces*, 2017, **9**(42): 36997-37005.
- [18] Serin N, Yildiz A, Alsaç A A, et al. Estimation of compensation ratio by identifying the presence of different hopping conduction mechanisms in SnO_2 thin films[J]. *Thin Solid Films*, 2011, **519**(7): 2302-2307.
- [19] Choi J M, Im S. Ultraviolet enhanced Si-photodetector using p-NiO films[J]. *Applied Surface Science*, 2005, **244**(1-4): 435-438.
- [20] Almora O, Gerling L G, Voz C, et al. Superior performance of V_2O_5 as hole selective contact over other transition metal oxides in silicon heterojunction solar cells[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2017, **168**: 221-226.
- [21] Bullock J, WAN Y, XU Z, et al. Stable dopant-free asymmetric heterocontact silicon solar cells with efficiencies above 20%[J]. *ACS Energy Letters*, 2018, **3**(3): 508-513.
- [22] WU W, BAO J, JIA X, et al. Dopant-free back contact silicon heterojunction solar cells employing transition metal oxide emitters[J]. *Physica Status Solidi-Rapid Research Letters*, 2016, **10**(9): 662-667.
- [23] Costas A, Florica C, Preda N, et al. Radial heterojunction based on single $\text{ZnO-Cu}_2\text{O}$ core-shell nanowire for photodetector applications[J]. *Scientific Reports*, 2019, **9**(1): 5553.
- [24] Ahmed A A, Hashim M R, Qahtan T F, et al. Preparation and characteristics study of self-powered and fast response p-NiO/n-Si heterojunction photodetector[J]. *Ceramics International*, 2022, **48**(14): 20078-20089.
- [25] HWANG J D, WU M S. Separate absorption and multiplication solar-blind photodiodes based on p-NiO/MgO/n-ZnO heterostructure[J]. *Nanotechnology*, 2020, **32**(1): 015503.
- [26] QIAN H, ZHANG X, MA Y, et al. Quasi-vertical $\epsilon\text{-Ga}_2\text{O}_3$ solar-blind photodetectors grown on p-Si substrates with Al_2O_3 buffer layer by metalorganic chemical vapor deposition[J]. *Vacuum*, 2022, **200**: 111019.
- [27] Mondal S, Halder S, Basak D. Ultrafast and ultrabroadband UV-vis-NIR photosensitivity under reverse and self-bias conditions by n+-ZnO/n-Si isotype heterojunction with >1 kHz bandwidth[J]. *ACS Applied Electronic Materials*, 2023, **5**(2): 1212-1223.
- [28] Reddy Y A K, Ajitha B, Sreedhar A, et al. Enhanced UV photodetector performance in bi-layer TiO_2/WO_3 sputtered films[J]. *Applied Surface Science*, 2019, **494**: 575-582.
- [29] 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.
- [30] Kawazoe H, Yanagi H, Ueda K, et al. Transparent p-type conducting oxides: design and fabrication of pn heterojunctions[J]. *MRS Bulletin*, 2000, **25**(8): 28-36.
- [31] Park J W, Bogorin D F, Cen C, et al. Creation of a two-dimensional electron gas at an oxide interface on silicon[J]. *Nature Communications*, 2010, **1**(1): 94.
- [32] HONG Q, CAO Y, XU J, et al. Self-powered ultrafast broadband photodetector based on p-n heterojunctions of CuO/Si nanowire array[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, **6**(23): 20887-20894.
- [33] ZOU H, LI X, PENG W, et al. Piezo-phototronic effect on selective electron or hole transport through depletion region of vis-NIR broadband photodiode[J]. *Advanced Materials*, 2017, **29**(29): 1701412.
- [34] WEI C, XU J, SHI S, et al. The improved photoresponse properties of self-powered NiO/ZnO heterojunction arrays UV photodetectors with designed tunable Fermi level of ZnO [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2020, **577**: 279-289.
- [35] LONG Z, XU X, YANG W, et al. Cross-bar $\text{SnO}_2\text{-NiO}$ nanofiber-array-based transparent photodetectors with high detectivity[J]. *Advanced Electronic Materials*, 2020, **6**(1): 1901048.
- [36] ZHAO B, WANG F, CHEN H, et al. Solar-blind avalanche photodetector based on single $\text{ZnO-Ga}_2\text{O}_3$ core-shell microwire[J]. *Nano Letters*, 2015, **15**(6): 3988-3993.
- [37] Alwadai N, Alharbi Z, Alreshidi F, et al. Enhanced Photoresponsivity UV-C photodetectors using a p-n junction based on ultra-wide-band gap Sn-doped $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ microflake/MnO quantum dots[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2023, **15**(9): 12127-12136.
- [38] XU R, RUAN S, ZHANG D, et al. Enhanced performance of ultraviolet photodetector modified by quantum dots with high responsivity and narrow detection region[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, **751**: 117-123.
- [39] HE C, GUO D, CHEN K, et al. $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ nanorod array— Cu_2O microsphere p-n junctions for self-powered spectrum-distinguishable photodetectors[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2019, **2**(7): 4095-4103.
- [40] WANG D, SHI P, XING R, et al. Self-powered ZnO/SrCoO_x flexible ultraviolet detectors processed at room temperature[J]. *Materials & Design*, 2021, **203**: 109616.
- [41] WU Z, ZHANG Z, SUN M, et al. Self-powered photodetector based on p-type CuBi_2O_4 with Fermi level engineering[J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2021, **8**(24): 2101443.
- [42] Ashtar M, Marwat M A, LI Z, et al. Self-powered ultraviolet/visible

- photodetector based on $\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$ heterostructure[J]. *Journal of Luminescence*, 2023, **260**: 119855.
- [43] SA T, WU G, QIN N, et al. Solution processed highly sensitive visible-light photodetectors based on $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{p-Si}$ heterojunctions[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2012, **173**: 414-418.
- [44] ZHANG M, ZHANG H, LV K, et al. Ultraviolet photodetector with high internal gain enhanced by $\text{TiO}_2/\text{SrTiO}_3$ heterojunction[J]. *Optics Express*, 2012, **20**(6): 5936-5941.
- [45] Kim D Y, Ryu J, Manders J, et al. Air-stable, solution-processed oxide p-n heterojunction ultraviolet photodetector[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, **6**(3): 1370-1374.
- [46] XIE T, Hasan M R, QIU B, et al. High-performing visible-blind photodetectors based on SnO_2/CuO nanoheterojunctions[J]. *Applied Physics Letters*, 2015, **107**(24): 241108.
- [47] XIE X, ZHANG Z, LI B, et al. Ultra-low threshold avalanche gain from solar-blind photodetector based on graded-band-gap-cubic- MgZnO [J]. *Optics Express*, 2015, **23**(25): 32329-32336.
- [48] ZHAO C, LIANG Z, Su M, et al. Self-powered, high-speed and visible-near infrared response of $\text{MoO}_{3-x}/\text{n-Si}$ heterojunction photodetector with enhanced performance by interfacial engineering[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, **7**(46): 25981-25990.
- [49] GUO X C, HAON N H, GUO D Y, et al. $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3/\text{p-Si}$ heterojunction solar-blind ultraviolet photodetector with enhanced photoelectric responsivity[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, **660**: 136-140.
- [50] HWANG J D, WANG S Y, HWANG S B. Using oxygen-plasma treatment to improve the photoresponse of $\text{Mg}_{0.18}\text{Zn}_{0.82}\text{O}/\text{p-Si}$ heterojunction photodetectors[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, **656**: 618-621.
- [51] LI G, LIU L, WU G, et al. Self-powered UV—near infrared photodetector based on reduced graphene oxide/n-Si vertical heterojunction[J]. *Small*, 2016, **12**(36): 5019-5026.
- [52] Ahmed A A, Devarajan M, Afzal N. Fabrication and characterization of high performance MSM UV photodetector based on NiO film[J]. *Sensors and Actuators A: Physical*, 2017, **262**: 78-86.
- [53] LING C, GUO T, LU W, et al. Ultrahigh broadband photoresponse of SnO_2 nanoparticle thin film/ $\text{SiO}_2/\text{p-Si}$ heterojunction[J]. *Nanoscale*, 2017, **9**(25): 8848-8857.
- [54] ZHANG D, LIU C, XU R, et al. The effect of self-depleting in UV photodetector based on simultaneously fabricated $\text{TiO}_2/\text{NiO}/\text{p-Si}$ heterojunction and Ni/Au composite electrode[J]. *Nanotechnology*, 2017, **28**(36): 365505.
- [55] Flemban T H, Haque M A, Ajia I, et al. A photodetector based on p-Si/n-ZnO nanotube heterojunctions with high ultraviolet responsivity[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, **9**(42): 37120-37127.
- [56] Chauhan K R, Patel D B. Functional nanocrystalline TiO_2 thin films for UV enhanced highly responsive silicon photodetectors[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, **792**: 968-975.
- [57] FU Y, LIU Y, MA K, et al. Interfacial engineering to boost photoresponse performance and stability of $\text{V}_2\text{O}_5/\text{n-Si}$ heterojunction photodetectors[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, **819**: 153063.
- [58] ZHANG Z, NING Y, FANG X. From nanofibers to ordered ZnO/NiO heterojunction arrays for self-powered and transparent UV photodetectors[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2019, **7**(2): 223-229.
- [59] Yuvaraja S, Kumar V, Dhasmana H, et al. Ultraviolet detection properties of electrodeposited n- SnO_2 modified p-Si nanowires hetero-junction photodiode[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2019, **30**: 7618-7628.
- [60] JIA M, WANG F, TANG L, et al. High-performance deep ultraviolet photodetector based on $\text{NiO}/\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ heterojunction[J]. *Nanoscale Research Letters*, 2020, **15**(1): 47.
- [61] FU Q M, PENG J L, YAO Z C, et al. Highly sensitive ultraviolet photodetectors based on ZnO/ SnO_2 core-shell nanorod arrays[J]. *Applied Surface Science*, 2020, **527**: 146923.
- [62] HUANG C Y, WEI E C, YUAN C T. Dual functional modes for nano-structured p- $\text{Cu}_2\text{O}/\text{n-Si}$ heterojunction photodiodes[J]. *Nanotechnology*, 2020, **32**(7): 075202.
- [63] XU Y, SHEN H, XU B, et al. High-performance $\text{MoO}_x/\text{n-Si}$ heterojunction NIR photodetector with aluminum oxide as a tunneling passivation interlayer[J]. *Nanotechnology*, 2021, **32**(27): 275502.
- [64] WANG M, ZHANG J, XIN Q, et al. Self-powered UV photodetectors and imaging arrays based on NiO/IGZO heterojunctions fabricated at room temperature[J]. *Optics Express*, 2022, **30**(15): 27453-27461.
- [65] Kadh A J, Ismail R A, Atwan A F. Fabrication of visible-enhanced nanostructured $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{Si}$ heterojunction photodetector by rapid thermal oxidation[J]. *Silicon*, 2022, **14**(10): 5297-5310.
- [66] Ismail R A, Al-Samarai A M E, Ahmed F M. Preparation of high-quantum efficiency nanostructured $\text{Ag}_2\text{O}/\text{Si}$ photodetector by rapid thermal oxidation of Ag_2S film: the role of oxidation time[J]. *Optik*, 2022, **257**: 168794.
- [67] SHANG G, TANG L, WU G, et al. High-performance NiO/ TiO_2/ZnO photovoltaic UV detector[J]. *Sensors*, 2023, **23**(5): 2741.
- [68] JIA M, WANG F, TANG L, et al. Low-power-consumption ultraviolet photodetector based on p-NiO/ $\text{SiO}_2/\text{n-ZnO}$ [J]. *Optics & Laser Technology*, 2023, **157**: 108634.
- [69] HWANG J D, LIN M C. ZnO hole blocking layer induced highly UV responsive p-NiO/n-ZnO/n-Si heterojunction photodiodes[J]. *Sensors and Actuators A: Physical*, 2023, **349**: 114087.
- [70] Basak D, Amin G, Mallik B, et al. Photoconductive UV detectors on sol-gel-synthesized ZnO films[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2003, **256**(1-2): 73-77.
- [71] WANG Y, WU C, GUO D, et al. All-oxide NiO/ Ga_2O_3 p-n junction for self-powered UV photodetector[J]. *ACS Applied Electronic Materials*, 2020, **2**(7): 2032-2038.
- [72] ZOU J, ZHANG Q, HUANG K, et al. Ultraviolet photodetectors based on anodic TiO_2 nanotube arrays[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2010, **114**(24): 10725-10729.
- [73] CAO R, XU J, SHI S, et al. High-performance self-powered ultraviolet photodetectors based on mixed-dimensional heterostructure arrays formed from NiO nanosheets and TiO_2 nanorods[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2020, **8**(28): 9646-9654.
- [74] LI Z, QIAO H, GUO Z, et al. High-performance photo-electrochemical

- photodetector based on liquid-exfoliated few-layered InSe nanosheets with enhanced stability[J]. *Advanced Functional Materials*, 2018, **28**(16): 1705237.
- [75] Cheemadan S, Kumar M C S. Effect of substrate temperature and oxygen partial pressure on RF sputtered NiO thin films[J]. *Materials Research Express*, 2018, **5**(4): 046401.
- [76] Chaoudhary S, Dewasi A, Rastogi V, et al. Laser ablation fabrication of a p-NiO/n-Si heterojunction for broadband and self-powered UV-visible-NIR photodetection[J]. *Nanotechnology*, 2022, **33**(25): 255202.
- [77] Vayssieres L. Growth of arrayed nanorods and nanowires of ZnO from aqueous solutions[J]. *Advanced Materials*, 2003, **15**(5): 464-466.
- [78] JIANG D Y, ZHANG X Y, LIU Q S, et al. Improved ultraviolet/visible rejection ratio using MgZnO/SiO₂/n-Si heterojunction photodetectors[J]. *Applied Surface Science*, 2010, **256**(21): 6153-6156.
- [79] ZHANG T C, GUO Y, MEI Z X, et al. Visible-blind ultraviolet photodetector based on double heterojunction of n-ZnO/insulator-MgO/p-Si[J]. *Applied Physics Letters*, 2009, **94**(11): 113508.
- [80] Tasi D S, KANG C F, WANG H H, et al. n-ZnO/LaAlO₃/p-Si heterojunction for visible-blind UV detection[J]. *Optics Letters*, 2012, **37**(6): 1112-1114.
- [81] LI Q, LI Z, YANG H, et al. Novel aluminum plasmonic absorber enhanced by extraordinary optical transmission[J]. *Optics Express*, 2016, **24**(22): 25885-25893.
- [82] WU Y, SUN X J, JIA Y P, et al. Review of improved spectral response of ultraviolet photodetectors by surface plasmon[J]. *Chinese Physics B*, 2018, **27**(12): 126101.
- [83] El-Mahalawy A M, Wassel A R. Enhancement of organic/inorganic hybrid photodetector based on pentacene/n-Si by surface plasmonic effect of gold and silver nanoparticles: a comparative study[J]. *Optics & Laser Technology*, 2020, **131**: 106395.
- [84] Hsu C L, WANG Y C, CHANG S P, et al. Ultraviolet/visible photodetectors based on p-n NiO/ZnO nanowires decorated with Pd nanoparticles[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2019, **2**(10): 6343-6351.
- [85] ZHANG X, CHEN Y L, LIU R S, et al. Plasmonic photocatalysis[J]. *Reports on Progress in Physics*, 2013, **76**(4): 046401.
- [86] Kodama R H, Berkowitz A E. Atomic-scale magnetic modeling of oxide nanoparticles[J]. *Physical Review B*, 1999, **59**(9): 6321.
- [87] El-Mahalawy A M, Abdrabou M M, Wassel A R, et al. Plasmonic enhanced ultraviolet photodetection performance of n-TiO₂/p-Si anisotype heterojunction with aluminum patterned array[J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2022, **170**: 110943.
- [88] HWANG J D, WANG S T. High-performance multicolor p-Ag: NiO_x/n-Si heterojunction photodiode enhanced by Ag-doped NiO_x[J]. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2022, **139**: 106376.
- [89] Ruzgar S, Caglar Y, Polat O, et al. An Investigation of the optoelectrical properties of n-TiO₂/Eu/p-Si heterojunction photodiode[J]. *Surfaces and Interfaces*, 2022, **30**: 101832.