

УЛЬТРАФІОЛЕТОВІ ФОТОДІОДИ: ВПЛИВ РІВНЯ ЛЕГУВАННЯ АЗОТОМ НА ФОТОЧУТЛИВІСТЬ ПЛІВОК ZnO

*А. І. Євтушенко¹, Г. В. Лашкар'єв¹, В. Й. Лазоренко¹, Л. А. Косяченко²,
В. М. Ткач³, І. І. Штеплюк¹, Т. Ш. Османов¹*

¹Інститут проблем матеріалознавства імені І. М. Францевича НАН України,
вул. Кржижанівського, 3, 03680, Київ, Україна
Тел. +38 044 424 15 24, Факс +38044 424 21 31,
e-mail: a.ievushenko@ipms.kiev.ua

²Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича
вул. Коцюбинського, 2, 58012, Чернівці, Україна
Тел. +38 03722 44221, e-mail: lakos@chv.ukrpack.net

³Інститут надтвердих матеріалів імені В. М. Бакуля НАН України,
вул. Автозаводська, 2, 04074, Київ, Україна
Тел. +38 044 432 99 32, e-mail: tkach@isp.kiev.ua

УЛЬТРАФІОЛЕТОВІ ФОТОДІОДИ: ВПЛИВ РІВНЯ ЛЕГУВАННЯ АЗОТОМ НА ФОТОЧУТЛИВІСТЬ ПЛІВОК ZnO

*А. І. Євтушенко, Г. В. Лашкар'єв, В. Й. Лазоренко, Л. А. Косяченко,
В. М. Ткач, І. І. Штеплюк, Т. Ш. Османов*

Анотація. Для виготовлення фотодіодних структур застосовували леговані азотом (з різною концентрацією) плівки ZnO, осаджені на Si підкладки n-типу провідності методом високочастотного магнетронного розпилення з використанням процедури пошарового росту. Методами рентгенофазового аналізу та скануючої електронної мікроскопії досліджено вплив легування азотом на структуру одержаних плівок. Створені на їх основі структури Ni/ZnO:N/Si продемонстрували коефіцієнт випрямлення ~ 100 (при зміщенні 1 В). Досліджено та обговорено спектри fotocутливості структур при різних напругах зміщення. Показано, що fotocутливість структур Ni/ZnO:N/Si в ультрафіолетовій області спектру збільшується від 0,6 до 2,4 мА/Вт зі збільшенням рівня легування азотом оксиду цинку (від 0,47 до 0,87 ваг. %).

Ключові слова: плівка ZnO, легування азотом, пошаровий ріст, структурна досконалість, фотодіод, fotocутливість

ULTRAVIOLET PHOTODIODES: EFFECT OF NITROGEN DOPING LEVEL ON PHOTOSENSITIVITY OF ZnO FILMS

*A. I. Ievushenko, G. V. Lashkarev, V. I. Lazorenko, L. A. Kosyachenko,
V. M. Tkach, I. I. Shteplyuk, T. Sh. Osmanov*

Abstract. To fabricate the photodiode structures, nitrogen doped (at different concentrations) ZnO films were applied. These films were deposited on n-Si substrates by radio-frequency magnetron sputtering method using the procedure of layer by layer growth. Effect of nitrogen doping on structure of grown films were investigated by XRD analysis and electron scanning microscopy. The Ni/ZnO:N/Si structures fabricated on their basis showed the rectification ratio $\sim 10^2$ (at bias 1 V). The photosensitivity spectra of structures at different bias voltage were investigated and discussed. It was shown that photosensitivity Ni/ZnO:N/Si structures in the ultraviolet region of the spectrum

increase from 0.6 to 2.4 mA/W with increasing of nitrogen doping level of zinc oxide (from 0.47 to 0.87 wt. %).

Keywords: ZnO film, nitrogen doping, layer by layer growth, structural perfection, photodiode, photosensitivity

УЛЬТРАФИОЛЕТОВЫЕ ФОТОДИОДЫ: ВЛИЯНИЕ УРОВНЯ ЛЕГИРОВАНИЯ АЗОТОМ НА ФОТОЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ ПЛЕНОК ZnO

*А. И. Евтушенко, Г. В. Лашкарев, В. И. Лазоренко, Л. А. Косяченко,
В. Н. Ткач, И. И. Штеплюк, Т. Ш. Османов*

Аннотация. Для изготовления фотодиодных структур применялись легированные азотом (с разной концентрацией) пленки ZnO, осажденные на Si подложки n-типа проводимости методом высокочастотного магнетронного распыления с использованием процедуры послойного роста. Методами рентгенофазного анализа и сканирующей электронной микроскопии исследовано влияние легирования азотом на структуру полученных пленок. Созданные на их основе структуры Ni/ZnO:N/Si продемонстрировали выпрямляющие свойства с коэффициентом выпрямления ~ 100 (при смещении 1 В). Исследовано и обсуждено спектры фоточувствительности структур при различных напряжениях смещения. Показано, что фоточувствительность структур Ni/ZnO:N/Si в ультрафиолетовой области спектра увеличивается с 0,6 до 2,4 мА/Вт с увеличением уровня легирования азотом оксида цинка (с 0,47 до 0,87 вес. %).

Ключевые слова: пленка ZnO, легирование азотом, послойный рост, структурное совершенство, фотодиод, фоточувствительность

Вступ

Останні роки оксид цинку (ZnO) привертає увагу багатьох дослідницьких груп як фоточутливий матеріал для створення детекторів ультрафіолетового (УФ) випромінювання ($E_g = 3,37$ еВ) [1]. Завдяки великій енергії зв'язку екситону (60 меВ) ZnO є перспективним для створення світловипромінюючих та лазерних діодів. Однак, генерація екситонів при УФ опроміненні оксиду цинку призводить до зменшення фоточутливості УФ детекторів на його основі. Іншою проблемою, що постає перед розробниками приладів, є відносно низька швидкодія ZnO детекторів. За швидкість релаксації фотопровідності в ZnO відповідають два механізми: перший є пов'язаним з процесами генерації та рекомбінації носіїв струму в самому матеріалі, а другий відносять до процесів адсорбції-десорбції кисню на поверхні ZnO при УФ опромінуванні [2]. Домінуючим для швидкодії УФ детекторів на основі ZnO є саме другий процес, який характеризується набагато більшими часами релаксації і тому призводить до інерційності та нестабільності фотоелектричних характеристик ZnO детекторів.

Зазначені проблеми низької фоточутливості та значної інерційності детекторів УФ випромінювання на основі плівок оксиду цинку є важливими викликами для сучасного матеріалознавства ZnO. Одним із можливих напрямків вирішення цих проблем є легування азотом плівок оксиду цинку і встановлення взаємозв'язку між їх структурними і оптичними властивостями та фотоелектричними характеристиками УФ детекторів. Дослідження такого зв'язку може бути корисним для корекції технологічних умов виробництва плівок ZnO з метою покращення фотоелектричних властивостей детекторів на їх основі.

В роботі [3] нами було продемонстровано, що впровадження азоту в плівки ZnO позитивно впливає на швидкодію УФ детекторів на їх основі. Мета даної роботи полягає в дослідженні впливу рівня легування азотом на структурні та оптичні властивості плівок ZnO, а також на фоточутливість УФ детекторів на їх основі. Для цього ми створили Ni/ZnO:N/Si структури з різним вмістом азоту в плівках ZnO і дослідили їхні характеристики.

1. Експеримент

1.1. Виготовлення зразків

Плівки ZnO, леговані азотом (ZnO:N), були осаджені на підкладки Si n-типу провідності ($\rho = 0,15 \text{ Ом}\cdot\text{см}$) височастотним (ВЧ) магнетронним розпиленням (МР) з використанням пошарового методу осадження [4]. Для того, щоб зменшити вплив впровадження азоту на структурну досконалість плівок, ми провели легування азотом в процесі росту плівок ZnO [5]. Вакуумна камера була заповнена киснем та аргоном при парціальному тиску 1 Па для кожного газу. Для отримання різних рівнів легування, додатково до киснево-аргонної суміші газів вводився газоподібний азот (N_2) при парціальному тиску 0,07 та 0,7 Па при різних експериментах. Температуру підкладки (T_n) та потужність ВЧ розряду підтримували на рівні 300 °C та 200 Вт, відповідно.

На основі вирощених плівок ZnO:N були створенні структури Ni/ZnO:N/Si (Рис. 1). Напівпрозорий фронтальний контакт (плівка Ni товщиною 20 нм і площею $3 \times 3 \text{ мм}^2$) використовувався в якості "вікна" для введення падаючого випромінювання в структуру фотодіоду. Контакт до Si створювався нанесенням тонкої плівки срібла. Обидва контакти були сформовані методом термовакуумного осадження з використанням електронно-променевого нагріву тигля та одночасним контролем їх товщини.

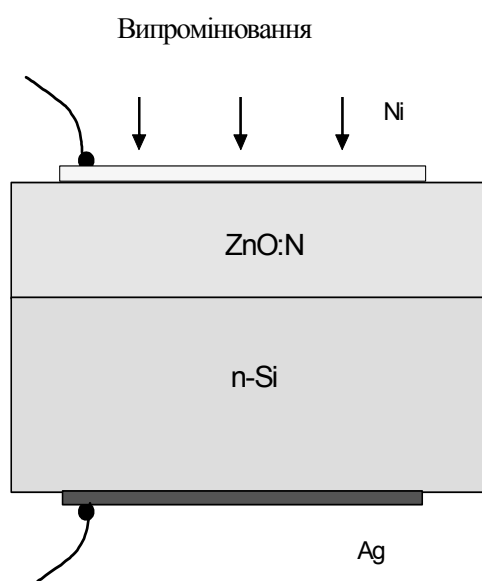


Рис. 1 Схематичне зображення фотодіодної структури Ni/ZnO:N/Si.

1.2. Методики досліджень

Структурні властивості плівок ZnO:N досліджувалися методами рентгенофазового аналізу (РФА) за допомогою комп'ютеризованого дифрактометра ДРОН-4 (Cu-K α випромінювання з довжиною хвилі 0,1541 нм). Скануюча електронна мікроскопія використовувалася для контролю однорідності плівок і якості інтерфейсу плівка/підкладка (ZEISS EVO 50 XVP SEM). Елементний аналіз плівок ZnO:N був проведений на цьому мікроскопі з використанням енерго-дисперсійної рентгенівської спектроскопії, обладнаної INCA 450 (OXFORD Instruments). Вимірювання фотолюмінесценції були виконані при кімнатній температурі за допомогою лазера YVO:Nd (266 нм).

Вольт-амперні характеристики (ВАХ) фотодіодів досліджували за допомогою Keithley-236 Source Measure Unit. Спектри fotocутливості вимірювали з використанням монохроматора МДР-4 з кварцовою галогенною лампою КГМ-70 в якості джерела випромінювання. Для градування установки за числом фотонів на вихідній щілині монохроматора застосовувався паспортизований фотодіод ФД286.

2. Результати та обговорення

2.1. Властивості плівок ZnO, легованих азотом

В Табл.1 приведені результати елементного аналізу плівок ZnO, виконаного методом EDX. Як видно, нам вдалося легувати плівки ZnO азотом з концентраціями останнього: ZnO:N з 0,47 ваг. % азоту (зразок позначений як №1) та 0,87 ваг. % азоту (зразок позначений як №2). Зі збільшенням тиску азоту в камері в 10 разів з 0,07 при осадженні плівки зразка №1 до 0,7 Па для зразка №2 концентрація азоту збільшилась лише приблизно в два рази, що пов'язано з низькою розчинністю азоту в оксиді цинку [6].

Таблиця 1
Результати елементного аналізу плівок ZnO:N
(у ваг. %)

Зразок	Zn	O	N
ZnO:N (№1)	80,29	19,24	0,47
ZnO:N (№2)	80,31	18,82	0,87

Спектри рентгенівської дифракції плівок ZnO, легованих азотом з різною кон-

центрацією, представлені на Рис. 2. Видно, що плівки ZnO:N є текстурованими (002) вздовж вісі *c*, перпендикулярної до площини підкладки. Зі збільшенням вмісту азоту в плівці, позиція піку (002) зміщується від $34,30^\circ$ для зразка №1 до $34,19^\circ$ для зразка №2, що відповідає зростанню періоду ґратки *c* від 0,5229 нм до 0,5245 нм, відповідно. Збільшення періоду ґратки призводить до зростання напруг розширення в плівках, розрахованих за методикою, наведеною в [4], від 1 ГПа до 1,72 ГПа, відповідно. Значення ширини на половині висоти (FWHM) піку ZnO (002) для ZnO:N (№1) та ZnO:N (№2) становило 0,36 та 0,47 градуси, відповідно. Отже, зі збільшенням концентрації азоту кристалічна досконалість плівок ZnO погіршується. Цей факт ми пояснюємо наступним чином: оскільки атом азоту має більший іонний радіус ніж кисень ($r(N^{3-}) = 1,46$ нм, а $r(O^{2-}) = 1,38$ нм [7]), то, заміщуючи атоми кисню або втілюючись в міжвузля, азот погіршує кристалічну структурну плівок ZnO.

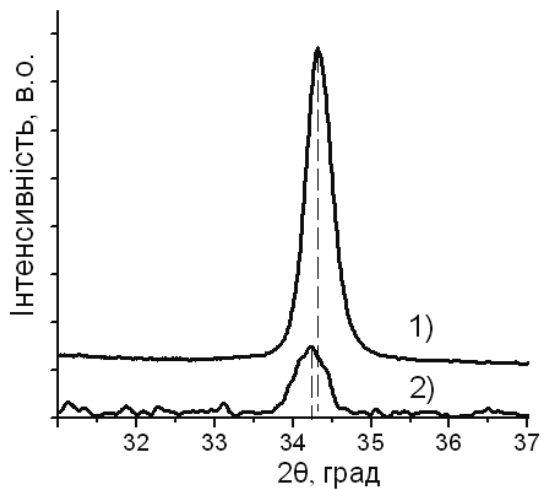


Рис. 2 Спектри рентгенівської дифракції зразків: 1) ZnO:N (№1) та 2) ZnO:N (№2).

На Рис. 3 зображено профілі структур ZnO:N/Si, одержаних методом скануючої електронної мікроскопії. Видно, що обом плівкам притаманний колончастий тип росту. Відмітимо, що зразок №2 має меншу товщину плівки ніж зразок №1 через меншу швидкість росту, що мала місце при збільшенні парціального тиску азоту з 0,07 Па до 0,7 Па в камері осадження.

Крім того, плівки ZnO:N характеризуються відсутністю фотолюмінесценції (ФЛ) при

кімнатній температурі. Це також вказує на те, що кристалічна досконалість плівок ZnO при легуванні азотом погіршується. Як правило, в плівках ZnO превалує екситонний механізм ФЛ, що пов'язано з великою енергією зв'язку екситонів в ZnO (60 меВ при кімнатній температурі). Ми вважаємо, що легування азотом спричиняє спотворення кристалічної ґратки оксиду, що ускладнює процес утворення екситонів в ZnO. Тобто, збільшення концентрації азоту в ZnO може призводити до збільшення фоточутливості УФ детекторів на його основі.

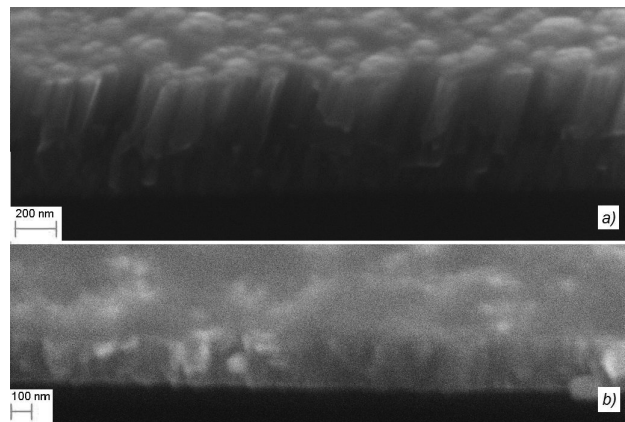


Рис. 3 СЕМ зображення профілів зразків: а) ZnO:N (№1) та б) ZnO:N(№2).

3.2. Фоточутливість Ni/ZnO:N/Si/Ag діодних структур

Структури Ni/ZnO/Si/Ag проявляють випрямляючі властивості (Рис. 4). Як видно з рисунка, коефіцієнт випрямлення при напрузі зміщення $|V| = 1$ В становить біля 10^2 . Залежність струму від напруги при зворотному зміщенні є сублінійною, що, вочевидь, свідчить про його тунельну, а не термогенераційну природу.

Типові спектри фоточутливості Ni/ZnO:N/Si/Ag структури наведені на Рис. 5. Як видно, в широкому спектральному інтервалі спектр містить декілька смуг, спричинених фотогенерацією електронно-діркових пар як в ZnO, так і в Si. Крім цього, форма спектральної кривої суттєво змінюється при прикладанні зворотної напруги.

Спостережувані спектральні характеристики структури Ni/ZnO:N/Si/Ag можна описати на основі енергетичної діаграми, показаної на Рис. 6. Через те, що електронна спорідненість

ZnO більша порівняно з електронною спорідненістю Si, на межі поділу n-ZnO з n-Si має місце розрив зон провідності $\Delta E_c = 0,3$ eV [8]. Оскільки робота виходу n-Si менша роботи виходу n-ZnO, біля поверхні Si утворюється шар, збіднений вільними електронами. На контакті Ni з n-ZnO утворюється шар в ZnO, збагачений вільними електронами. Для пояснення наведених на рис. 6 спектрів доводиться також припустити, що на межі поділу Ag з n-Si утворюється контакт Шотткі.

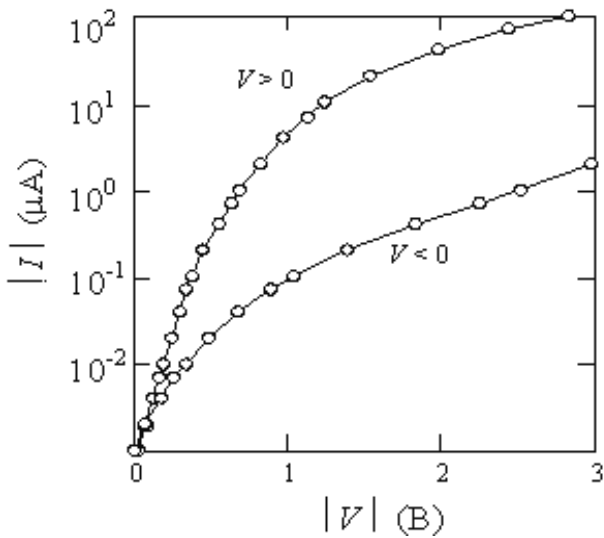


Рис. 4 Типова вольт-амперна характеристика структури Ni/ZnO:N/Si/Ag у напівлогарифмічному масштабі.

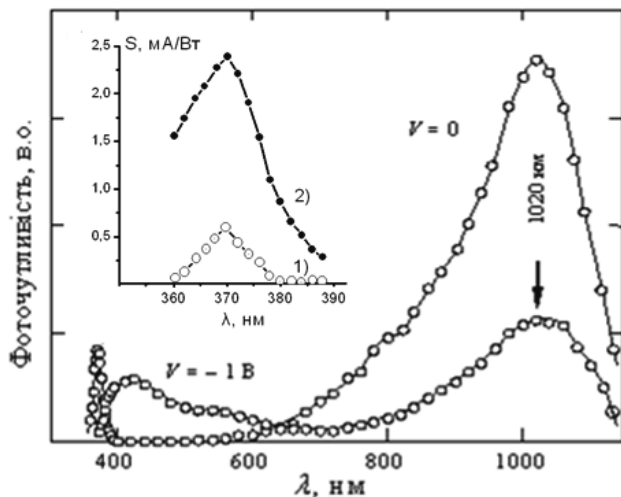


Рис. 5 Типові спектри фоточутливості структури Ni/ZnO:N/Si/Ag, при напрузі $V = -1$ В і при нульовому зміщенні (виміряні при кімнатній температурі). На вставці: спектри УФ фоточутливості фотодіодів на основі зразків 1) ZnO:N (№1) та 2) ZnO:N (№2).

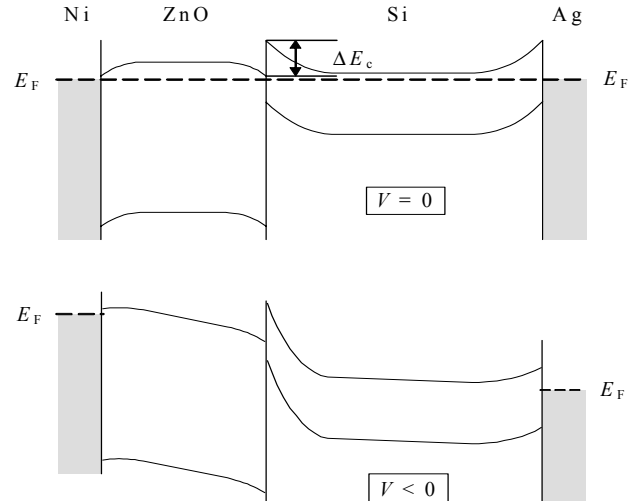


Рис. 6 Енергетична діаграма структури Ni/ZnO:N/Si/Ag без зміщення та при зворотному зміщенні (“+” на Ag контакті, “-” на Ni контакті).

Монохроматична фоточутливість структур Ni/ZnO:N/Si на основі зразків ZnO:N (№1) та ZnO:N (№2) в УФ області спектру (при $\lambda = 370$ нм і без прикладеного зміщення) складала 0,6 до 2,4 мА/Вт, відповідно. Фоточутливість з максимумом на довжині хвилі $\lambda \approx 370$ нм при $V = 0$ зумовлена фотогенерацією електронно-діркових пар у ZnO. Через велику густину станів на межі поділу з металом (Ni), а отже, велику швидкість поверхневої рекомбінації, короткохвильове випромінювання з $\lambda < 370$ нм, що сильно поглинається, практично не дає внеску у фоточутливість. Тому на спектральній кривій спостерігається лише гострий пік, який припадає на край поглинання ZnO. Цей пік зумовлений електронно-дірковими парами, що виникли дещо віддалено від поверхні ZnO, оскільки вигин зон біля поверхні ZnO протидіє наближенню неосновних носіїв заряду (дірок) до поверхні, а отже, — їх рекомбінації. Через велику швидкість рекомбінації на межі поділу ZnO/Si, електронно-діркові пари, фотогенеровані короткохвильовим (370 - 700 нм) випромінюванням в Si при відсутності зміщення, теж не дають внеску у формування фотоструму, а тому чутливість припадає лише на довгохвильову ділянку спектру з максимумом при $\lambda \approx 1020$ нм.

При прикладенні зворотного зміщення (“+” на Ag контакті) бар’єр на межі ZnO-метал понижується й фотогенеровані дірки вже не відштовхуються електричним полем від поверхні ZnO, через що фоточутливість з максимумом ~ 370 нм завдяки поверхневій рекомбінації зво-

диться практично до нуля. Випромінювання з $\lambda > 370$ нм в плівці ZnO не поглинається. Тому фоточутливість досліджуваної структури зумовлена процесами в кремнію, якщо енергія фотонів $h\nu$ перевищує його ширину забороненої зони 1,1 eV (відповідає довжині хвилі 1100 нм). Досягнувши максимуму при $\lambda = 1020$ нм, фоточутливість спадає практично до нуля в короткохвильовій ділянці спектру завдяки рекомбінації на межі поділу ZnO/Si. Електричне поле біля фронтальної поверхні шару Si при прикладенні зворотної напруги посилюється (на відміну від фронтальної поверхні шару ZnO). Це приводить до зменшення швидкості поверхневої рекомбінації, а значить, — до спостережуваного збільшення фоточутливості на ділянці спектру 370-700 нм. Однак, як тільки $\lambda \approx 370$ нм, фоточутливість, зумовлена процесами в кремнію, обривається завдяки поглинанню в плівці ZnO (випромінювання з $\lambda < 370$ нм в кремній практично не проникає). Конкуренція цих процесів приводить до появи максимуму при $\lambda = 430-440$ нм. У той же час при прикладенні напруги вигин зон біля тильної поверхні Si зменшується, через що швидкість поверхневої рекомбінації там зростає, а смуга з максимумом $\lambda \approx 1020$ нм послаблюється.

Ми вважаємо, що спостережуване зростання фоточутливості ZnO:N із зростанням вмісту азоту спричинене компенсацією таких власних донорних дефектів оксиду цинку як кисневі вакансії. Це призводить до зростання часу життя неосновних носіїв та, як наслідок, збільшення фоточутливості. З іншої сторони, завдяки більшому іонному радіусу азоту порівняно з іонним радіусом кисню, впровадження азоту приводить до погіршення структурної досконалості плівок ZnO, що ускладнює процес утворення екситонів в ZnO, і, отже, збільшує фоточутливість. Обидва механізми позитивно впливають на фоточутливість детекторів на основі ZnO. В майбутньому, для підвищення фоточутливості, важливо знайти оптимальні умови осадження плівок ZnO:N, враховуючи вище декларовану роль азоту.

4. Висновки

Методом ВЧ магнетронного розпилювання з використанням пошарового росту отримано плівки ZnO, леговані азотом з різною концентрацією. Впровадження азоту погіршує

структурні та пригнічує ФЛ властивості плівок ZnO, що спричинено більшим іонним радіусом останнього. У той же час, збільшення концентрації азоту підвищує фоточутливість Ni/ZnO:N/Si структур в ультрафіолетовій області спектру з 0,6 до 2,4 мА/Вт. Роль азоту в збільшенні УФ фоточутливості ZnO детекторів полягає в компенсації вакансій кисню (власних донорних дефектів оксиду цинку) та в ускладненні процесу утворення екситонів. Спостережувані спектри фоточутливості Ni/ZnO:N/Si структур при різних зміщеннях знаходять своє пояснення на основі енергетичної моделі з шарами біля поверхонь ZnO, збагаченими носіями заряду, і збідненими — біля поверхонь Si.

Список літератури

1. А. І. Євтушенко, Г. В. Лашкар'єв, В. Й. Лазоренко, В. А. Карпина, В. Д. Храновський ZnO-детектори ультрафіолетового випромінювання. Огляд // ФХТТ. — 2008. — Т.9, № 6. — С. 869-882.
2. R. H. Bube Photoconductivity of Solids. — New York, London:1960. — 559 p.
3. А. І. Євтушенко, Г. В. Лашкар'єв, В. Й. Лазоренко, В. А. Карпина, В. Д. Храновський, Л. А. Косяченко, В. М. Склярчук, О. Ф. Склярчук Детектор ультрафіолетового випромінювання на основі ZnO, легованого азотом // СЕМСТ. — 2008. — №3. — С.40-44.
4. A. Ievtushenko, V. Karpyna, G. Lashkarev, V. Lazorenko, V. Baturin, A. Karpenko, M. Lunika, A. Dan'ko Multilayered ZnO Films of Improved Quality Deposited by Magnetron Sputtering // Acta Physica Polonica A. — 2008. — Vol.114, №5. — P. 1131-1137.
5. А. І. Євтушенко, В. Д. Храновський, Г. В. Лашкар'єв, О. І. Биков, В. Й. Лазоренко, В. А. Карпина, Л. О. Клочков, В. А. Батурин, О. Ю. Карпенко, М. М. Луніка Структура та морфологія плівок ZnO, осаджених на підкладки Si₃N₄/Si методом ВЧ магнетронного розпилення // Металофізика та новітні технології. Спецвипуск. — 2008. — Т.30. — С. 631-641.
6. A. V. Singh, R. M. Mehra, A. Wakahara, A. Yoshida p-type conduction in codoped ZnO thin films // Appl. Phys. — 2003. — Vol. 93, №1. — P. 396-399.
7. S. J. Pearton, D. P. Norton, K. Ip, Y. W. Heo, T. Steiner Recent advances in processing of ZnO // J. Vac. Sci. Technol. B. — 2004. — Vol. 22, № 3. — P. 932-948.
8. Xiangping Li et al. Study on the luminescence properties of n-ZnO/p-Si hetero-junction diode grown by MOCVD // Phys. D: Appl. Phys. D. — 2008. — Vol. 41. — P. 035101 (5 pp).