

МАТЕРІАЛИ ДЛЯ СЕНСОРІВ

SENSOR MATERIALS

УДК 520.8.054

PACS: 61.72.U-, 81.05.DZ, 85.30.DE, 85.60.DW

ПЕРСПЕКТИВИ СТВОРЕННЯ УЛЬТРАФІОЛЕТОВИХ ФОТОРЕЗИСТОРІВ НА ОСНОВІ ПЛІВОК ZnO

*А. І. Євтушенко¹, Г. В. Лашкар'єв¹, В. Й. Лазоренко¹,
Л. А. Косяченко², В. М. Склярчук²*

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: earsen@ukr.net

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

ПЕРСПЕКТИВИ СТВОРЕННЯ УЛЬТРАФІОЛЕТОВИХ ФОТОРЕЗИСТОРІВ НА ОСНОВІ ПЛІВОК ZnO

А. І. Євтушенко, Г. В. Лашкар'єв, В. Й. Лазоренко, Л. А. Косяченко, В. М. Склярчук

Анотація. Нелеговані та леговані азотом плівки n-ZnO осаджено на Si та SiN_x/Si підкладки методом магнетронного розпилення. Для нанесення омичних In та Al контактів до ZnO застосовані методи термічного вакуумного осадження та стандартної LIFT-OFF літографії. Досліджено вплив кристалічної досконалості нелегованих плівок ZnO та величини міжконтактної відстані на fotocутливість та швидкодію фоторезисторів на їх основі. Для фоторезисторів на основі нелегованих плівок досягнута кратність 24 при швидкодії порядку десяти хвилин. Фоторезистори, створені на основі легованих азотом плівок ZnO, продемонстрували fotocутливість з кратністю 250 при $\lambda = 90$ нм та швидкодію зі сталою часу 10 мкс.

Ключові слова: плівка ZnO, легування, fotocутливість, швидкодія, фоторезистор

THE PERSPECTIVES OF FABRICATION FOR ULTRAVIOLET PHOTORESISTORS BASED ON ZnO FILMS

*A. I. Ievtushenko, G. V. Lashkarev, V. I. Lazorenko,
L. A. Kosyachenko, V. M. Sklyarchuk*

Abstract. Undoped and nitrogen doped n-ZnO films were deposited on Si and SiN_x/Si substrates by magnetron sputtering. The methods of thermal vacuum deposition and standard LIFT-OFF lithography were used for fabrication ohmic In and Al contacts to ZnO. The influence of crystal perfection for undoped ZnO films and magnitude of interelectrode spacing of contacts on photosensitivity and response speed of the photoresistors on their basis were investigated. For photoresistors based on undoped films the photocurrent-to-dark current ratio equal to 24 at response speed about

ten minutes were achieved. The photoresistors based on nitrogen doped films showed the photosensitivity with photocurrent-to-dark current ratio is equal to 250 at $\lambda = 390$ nm with time constant of photoresponse about 10 μ s.

Keywords: ZnO film, doping, photoresponse, response speed, photoresistor

ПЕРСПЕКТИВЫ СОЗДАНИЯ УЛЬТРАФИОЛЕТОВЫХ ФОТОРЕЗИСТОРОВ НА ОСНОВЕ ПЛЕНОК ZNO

А.И. Евтушенко, Г.В. Лашкарев, В.И. Лазоренко, Л.А. Косяченко, В.М. Склярчук

Аннотация. Нелегированные и легированные азотом пленки n-ZnO осаждены на Si и SiN_x/Si подложки методом магнетронного распыления. Методы термического вакуумного осаждения и стандартной LIFT-OFF литографии применены для нанесения омических In и Al контактов к ZnO. Исследовано влияние кристаллического совершенства нелегированных пленок ZnO и величины межконтактного расстояния на фоточувствительность и быстродействие фоторезисторов на их основе. Для фоторезисторов на основе нелегированных пленок была достигнута кратность 24 при быстродействии порядка десяти минут. Фоторезисторы, созданные на основе легированных азотом пленок ZnO, продемонстрировали фоточувствительность с кратностью 250 при $\lambda = 390$ нм и быстродействие с постоянной времени 10 мкс.

Ключевые слова: пленка ZnO, легирование, фоточувствительность, быстродействие, фоторезистор

Вступ

Завдяки унікальним властивостям, оксид цинку ZnO як прямозонний напівпровідник ($E_g = 3,37$ eV) є перспективним матеріалом для створення на його основі оптоелектронних приладів ультрафіолетової (УФ) та видимої ділянок спектру. ZnO має оптичні та електричні властивості аналогічні GaN, але володіє порівняно з GaN такими перевагами як відносно недорога технологія осадження, нетоксичність як самого матеріалу так і його технології, радіаційна стійкість. Ці переваги ZnO роблять його перспективним для застосування в детекторах УФ випромінювання [1]. Зокрема значну увагу приділяють дослідженню та розробці фоторезисторів — приладів простих у виготовленні й доволі фоточутливих при відносно високій швидкодії ($\sim 10^{-6}$ с).

На шляху розробки ефективних детекторів на основі ZnO постають проблеми підвищення фоточутливості та збільшення швидкодії. Низька фоточутливість детекторів зумовлена наявністю структурних та точкових дефектів у плівках та генерацією екситонів при дії на ZnO УФ опромінення, що може призвести навіть до від'ємної фотопровідності [2]. Висока інерційність детекторів, створених на його основі,

пов'язується з процесами адсорбції-десорбції кисню на поверхні ZnO, що мають місце при дії УФ випромінювання [3, 4].

Мета даної роботи полягає в дослідженні впливу структурної досконалості плівок ZnO, геометрії контактних електродів і легування азотом на фоточутливість та швидкодію фоторезистивних детекторів на їх основі.

1. Виготовлення зразків

Нелеговані та легувані азотом плівки ZnO були вирощені на Si та SiN_x/Si підкладках методом магнетронного розпилення як при традиційному одноетапному підході так із застосуванням розробленого нами методу пошарового осадження [5, 6].

Перед осадженням омичних контактів проводилась очистка поверхні плівок, використовуючи хімічні методи (обробка ацетоном, толуолом, деіонізованою водою) та такі фізичні методи як травлення поверхні плівок кисневою чи аргонною плазмою перед осадженням контактів. Технології вакуумного термічного осадження та стандартної LIFT-OFF літографії були застосовані для нанесення омичних In та Al контактів до ZnO.

2. Результати та обговорення

2.1. Вплив геометрії контактів на швидкодію фоторезисторів

Лінійні залежності струму від прикладеної напруги через структури In/ZnO/In та Al/ZnO/Al свідчать, що In та Al металеві контакти є омичними.

Щоб дослідити вплив геометрії контактних електродів на параметри фоторезисторів, на плівках ZnO були створені смужкові та гребінчасті контакти з міжелектродною відстанню L , що дорівнювала 4, 100 та 4000 мкм.

Для дослідження релаксації фотопровідності використовували дейтерієву лампу як джерело УФ випромінювання. На Рис. 1 представлено релаксацію фотопровідності фоторезисторів, виготовлених на основі структур з різною геометрією та міжелектродною відстанню L .

Як видно з рис. 1, всі фоторезистори, виготовлені на основі нелегованих плівок ZnO, мають значну інерційність фотовідгуку. Інерційність фоторезисторів зменшується зі зменшенням міжелектродної відстані з кількох днів до десятків хвилин. Відмітимо, що отримані великі значення часової сталої фотопровідності практично унеможливають застосування таких фоторезисторів і дослідження їх спектральних залежностей. Мале значення фотовідгуку фоторезистора з $L = 4$ мм з кратністю $K = 1,5$, ми пояснюємо значною відстанню між електродами порівняно з довжиною пробігу фотогенерованих носіїв струму, в результаті чого лише незначна їх частина спроможна досягти контактів. Тому зі зменшенням міжелектродної відстані до $L = 4$ мкм збільшується кратність фоторезистора до $K = 3,5$ (див. Рис. 1, в).

2.2. Вплив структурної досконалості плівок ZnO на фоточутливість та інерційність фоторезисторів

Відомо, що темнова концентрація електронів в ZnO визначається такими дефектами донорного типу як вакансії кисню та цинк в міжвузлях. Тож можна вважати, що чим менший питомий опір плівки оксиду цинку, тим більше в ній точкових дефектів такого типу, і, відповідно, менша структурна досконалість. Для перевірки впливу структурної досконалості ZnO на фотоелектричні властивості детекторів, ми виростили плівки ZnO на підкладках SiN_x/Si.

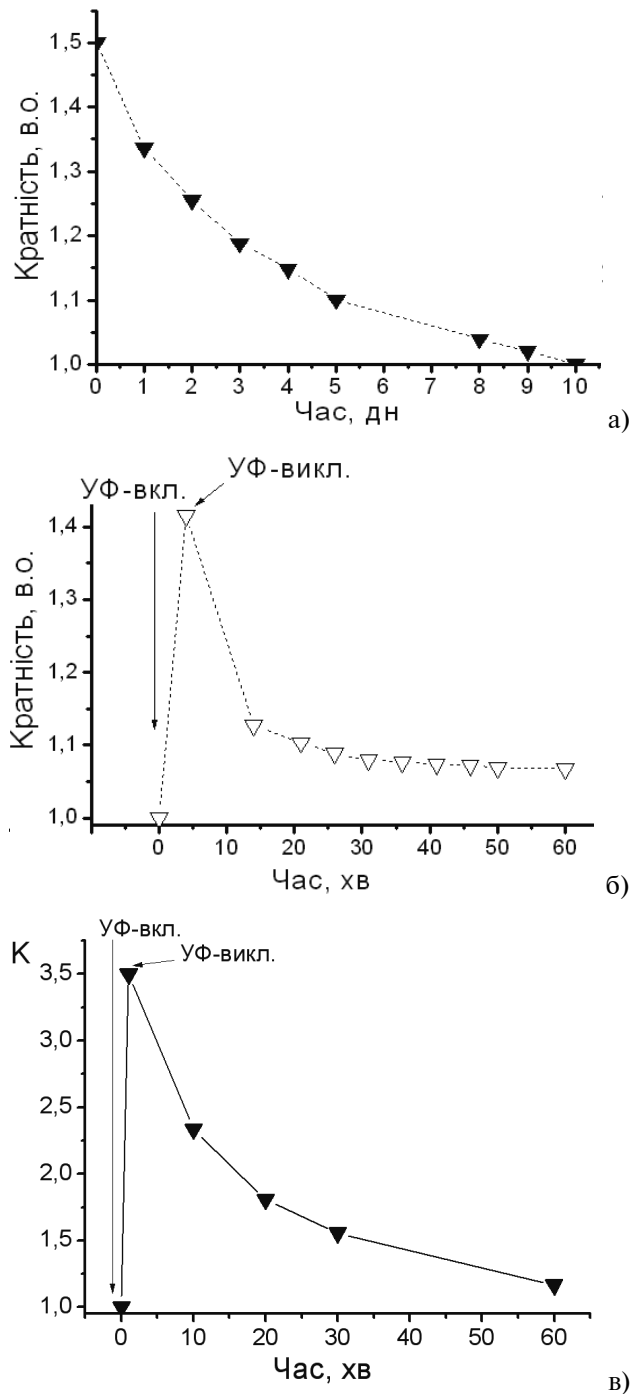


Рис. 1. Релаксація фотопровідності фоторезисторів на основі нелегованих плівок ZnO з різною геометрією електродів: а) смужковою з $L = 4000$ мкм, б) гребінчастою з $L = 100$ мкм, в) з гребінчастою з $L = 4$ мкм.

Шар SiN_x, нанесений на Si підкладку, виступає в якості антидифузійного буферного шару, і дозволяє запобігти дифузії кисню з плівки ZnO в Si підкладку, тобто дозволяє покращити структурну досконалість останньої [7]. Таким чином, були осаджені плівки ZnO з питомим опором

$2,3 \cdot 10^2$ Ом·см, що є на два порядки більше за питомий опір плівок, осаджених на Si підкладки. Для порівняння між собою фотоелектричних властивостей цих плівок, до них були сформовані Al гребінчасті контакти з $L = 100$ мкм. На Рис. 2 представлена залежність fotocутливості фоторезисторів від питомого опору плівок ZnO, осаджених на Si (зліва) та на SiN_x/Si підкладки (справа).

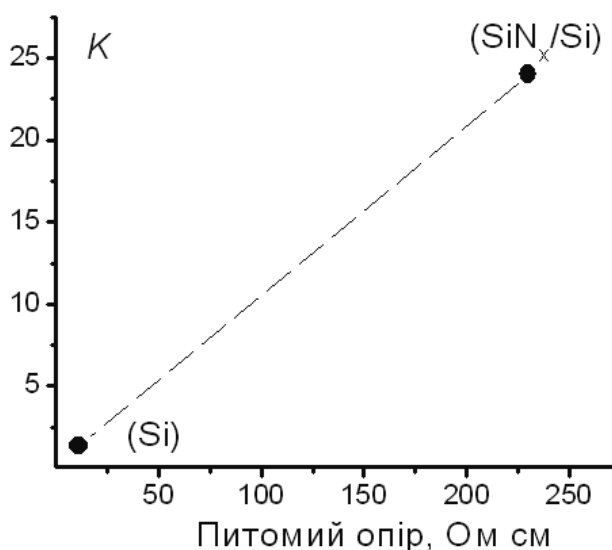


Рис. 2. Залежність кратності фотопровідності від питомого опору плівок ZnO (матеріал підкладки показано на рисунку).

Як видно з рис. 2, кратність fotocутливості плівки ZnO, осадженої на SiN_x/Si підкладку, становить 24 у порівнянні з $K=1,5$ для ZnO/Si. Отож збільшення структурної досконалості плівок ZnO (їх питомого опору) приводить до збільшення fotocутливості фоторезисторів, створених на їх основі. Інерційність Al/ZnO/SiN_x/Si фоторезистора становила порядку десяти хвилин. Отже, збільшення структурної досконалості плівок та зменшення міжелектродної відстані фоторезисторів з 4 мм до 4 мкм слабо вплинули на значення швидкодії фоторезисторів, що можна пояснити наявністю процесів адсорбції-десорбції кисню на поверхні ZnO, що мають місце при дії УФ випромінювання. Саме ці процеси є домінуючими і більш інерційними, порівняно з швидкою компонентою часу релаксації фотопровідності, пов'язаною зі структурною досконалістю плівок ZnO та геометрією фоторезисторів.

Як уже зазначалося, значна інерційність фоторезисторів на основі нелегованих плівок ZnO (десятки хвилин) робить неможливим їх прак-

тичне застосування. Для вирішення проблеми покращення швидкодії ZnO фоторезисторів, ми запропонували ввести в плівку ZnO азот як акцепторну домішку, яку застосовують для отримання оксиду цинку р-типу провідності.

2.3. Фоточутливість та швидкодія фоторезисторів на основі плівок ZnO, легованих азотом

Плівки оксиду цинку були леговані азотом (1,16 ваг. %) в процесі осадження на Si підкладку за методикою, описаною в нашій роботі [8]. Темновий питомий опір модифікованих у такий спосіб плівок ZnO становив $3 \cdot 10^5$ Ом·см. Збільшення питомого опору легованої азотом плівки на два порядки порівняно з нелегованими плівками засвідчує той факт, що азот замінив кисень в ґратці ZnO та як акцепторна домішка частково компенсував дефектні донорні центри.

Алюмінієві гребінчасті контакти з міжелектродною відстанню $L=4$ мкм були нанесені на плівку ZnO:N, методом LIFT-OFF фотолітографії. На Рис. 3 представлені темнова та одержана при освітленні вольт-амперні характеристики таких фоторезисторів. Лінійна залежність струму від напруги без опромінення (темнова ВАХ) відображає омичну поведінку Al контактів до плівки ZnO:N. Темновий струм при зміщенні 3 В становив 350 нА. Це значення набагато менше, ніж описане в роботі [9], що є важливим для збільшення відношення сигнал-шум у фоторезисторі. Як видно з Рис. 3, досягнута кратність становить ~ 250 при зміщенні 3 В і при опроміненні джерелом УФ випромінювання з $\lambda = 390$ нм. Відмітимо, що фотострум нелінійно залежить від напруги, прикладеної до резистора, і має тенденцію до насичення, що свідчить про ефект "вимітання" носіїв струму (sweep-out effect) при збільшенні напруги [10].

Спектри fotocутливості вимірювали за допомогою монохроматора МДР-4 з лампою КГМ-70 в якості джерела випромінювання. Прецизійний кремнієвий фотодіод ФД 286 використали для визначення оптичної потужності випромінювання, падаючого на досліджуваний детектор. На Рис. 4 представлена залежність fotocутливості Al/ZnO:N/Al фоторезистора від довжини хвилі.

Як видно, максимум fotocутливості припадає на 380 нм, що відповідає міжзонному поглинанню в оксиді цинку ($E_g = 3,37$ еВ). Створений фоторезистор є також чутливим

до видимого випромінювання за рахунок Si підкладки, яка є фоточутливою в цьому спектральному діапазоні.

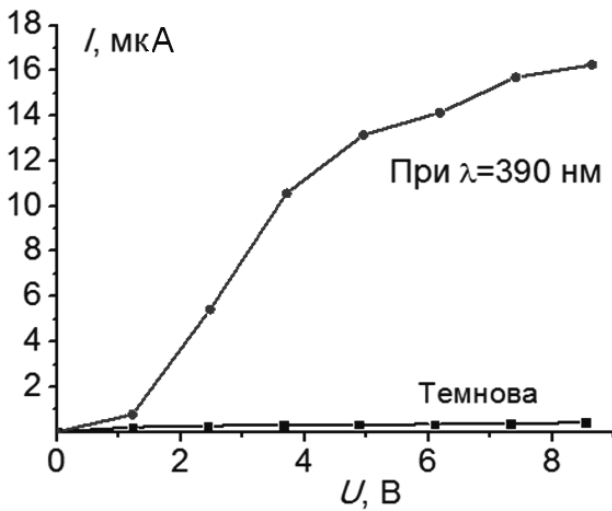


Рис. 3. ВАХ Al/ZnO:N/Al фоторезистора з гребінчастою структурою електродів з міжелектродною відстанню $L = 4$ мкм

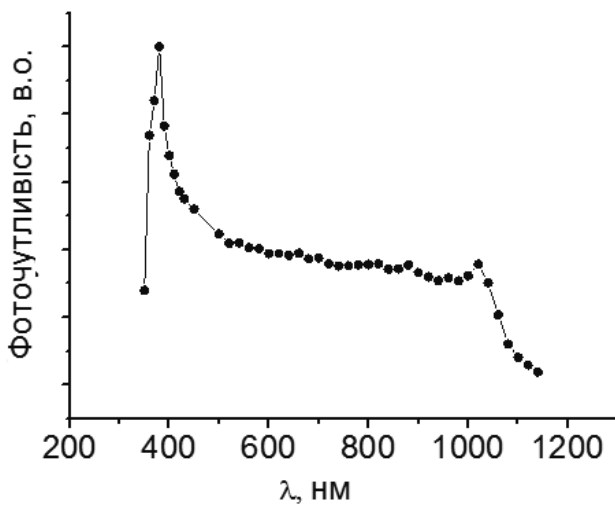


Рис. 4. Спектр фоточутливості Al/ZnO:N/Al фоторезистора при зміщенні 2 В

На Рис. 5 представлено релаксацію фотопровідності Al/ZnO:N/Al фоторезистора. Часова стала фотопровідності була розрахована шляхом апроксимації експоненційної залежності релаксації фотопровідності від часу і становила 10 мкс. Це досягнуте значення є дещо більшим порівняно з часовими сталими кремнієвих фоторезисторів, які сягають одиниць мікросекунд. У випадку оксиду цинку дещо

вищі значення релаксації фотопровідності можуть бути викликані наявністю границь зерен в полікристалічній плівці, що призводить до можливої появи додаткових пасток для фотогенерованих носіїв струму, і, відповідно, збільшує часову сталу.

Виготовлені фоторезистори на основі плівок ZnO:N продемонстрували високу стабільність та відтворюваність фотоелектричних характеристик з часом.

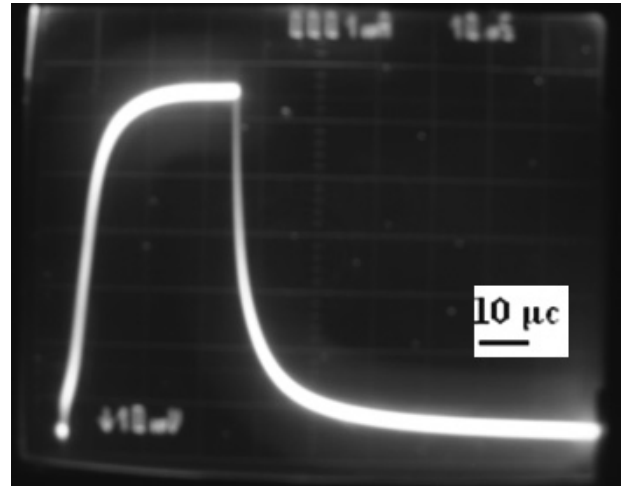


Рис. 5 Релаксація фотопровідності Al/ZnO:N/Al фоторезистора

Отже, порівнюючи досить високі фотоелектричні параметри ZnO:N фоторезисторів з результатами досліджень фоторезисторів на основі нелегованих плівок ZnO, можна стверджувати, що впровадження азоту в ZnO збільшує його питомий опір завдяки компенсації точкових дефектів донорного типу (наприклад, вакансій кисню). Це призводить до збільшення фоточутливості (до $K = 250$) за рахунок зменшення темного струму (до 350 нА). Відмітимо, що такі значення не були досягнуті для фоторезисторів на основі нелегованих плівок ZnO. Найважливішим ефектом при введенні азоту в плівки оксиду цинку є збільшення швидкості фотовідгуку фоторезисторів на їх основі до 10 мкс. Ми вважаємо, що азот пасивує донорні центри шляхом їх електричної компенсації, що заважає проходженню процесів адсорбції та десорбції кисню на поверхні плівки під дією УФ опромінення та призводить до збільшення швидкості фотовідгуку.

Висновки

Покращення структурної досконалості нелегованих плівок ZnO та зменшення геометричних розмірів фоторезисторів дозволяють збільшувати фоточутливість та позитивно впливати на швидку часову компоненту релаксації фотопровідності, яка є пов'язаною з процесами генерації та рекомбінації носіїв струму в напівпровіднику. Значення параметрів фоторезисторів на основі плівок ZnO:N порівняно з фоторезисторами в яких використано нелеговані плівки ZnO, засвідчують той факт, що введення азоту є ефективним фактором збільшення фоточутливості та пригнічення процесів адсорбції-десорбції кисню на поверхні ZnO, які суттєво впливають на швидкодію фоторезисторів на основі оксиду цинку. Відмітимо, що оптимізація технології легування азотом та осадження плівок ZnO — це на даний час є найперспективнішим напрямком покращення характеристик фоторезисторів на їх основі.

Література

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.
2. R. H. Bube Photoconductivity of Solids. — NY.:1960. — P. 112.
3. D. H. Zang, D. E. Brodie Crystallite orientation and related photoresponse of hexagonal ZnO films deposited by r.f. sputtering // J. Thin Solid Films. — 1994. — 251. — P. 151.
4. А. І. Євтушенко, Г. В. Лашкар'єв, В. Й. Лазоренко, Л. А. Косяченко, В. М. Ткач, І. І. Штеплюк, Т. Ш. Османов Ультрафіолетові фотодіоди: вплив рівня легування азотом на фоточутливість плівок ZnO // СЕМТ. — 2010. — 1(7), 2. — С.36.
5. 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. -114, 5. — P. 1131.
6. А. І. Євтушенко, В. А. Карпина, В. І. Лазоренко, Г. В. Лашкар'єв, В. Д. Храновський, В. А. Батурин, О. Ю. Карпенко, М. М. Луніка, К. А. Авраменко, В. В. Стрелчук, О. М. Кутсай High quality ZnO films deposited by radio-frequency magnetron sputtering using layer by layer growth method // Thin Solid Films, — 2010. — 518, 16. — P. 4529.
7. Г. В. Лашкар'єв, В. Й. Лазоренко, А. І. Євтушенко, В. Д. Храновський, І. В. Блонський, І. М. Дмитрук, Т. Ш. Османов Вплив технології осадження та структури плівок ZnO на їх фотокатодолюмінесценцію // УФЖ. — 2008. — 53, 9. — С. 868.
8. 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.
9. Q. A. Xu, J. W. Zhang, K. R. Ju, X. D. Yang, X. Hou ZnO thin film photoconductive ultraviolet detector with fast photoresponse// J. Cryst. Growth. — 2006. — 289. — P.44.
10. M. Razeghi, A. Rogalski Semiconductor ultraviolet detectors// J. Appl. Phys. — 1996. -79. — P.7433.