

УДК 520.8.054,
PACS: 81.05.DZ, 85.60.DW, 72.40.+W

ДЕТЕКТОР УЛЬТРАФІОЛЕТОВОГО ВИПРОМІНЮВАННЯ НА ОСНОВІ ZnO, ЛЕГОВАНОГО АЗОТОМ

*А. І. Євтушенко¹, Г. В. Лашкар'єв¹, В. Й. Лазоренко¹, В. А. Карпина¹,
В. Д. Храновський¹, Л. А. Косяченко², В. М. Склярчук², О. Ф. 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: 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

Анотація

ДЕТЕКТОР УЛЬТРАФІОЛЕТОВОГО ВИПРОМІНЮВАННЯ НА ОСНОВІ ZnO, ЛЕГОВАНОГО АЗОТОМ

*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*

Досліджено леговані азотом плівки ZnO, осаджені методом магнетронного розпилення в азотній плазмі на Si (100) підкладинку р-типу провідності. Створені поверхнево-бар'єрні Ni-ZnO:N-Al діоди демонструють високу фоточутливість з максимумом ~ 0,1 А/Вт на довжині хвилі 365 нм при зміщенні – 1 В і швидкодію із сталою часу ~ 100 нс. Запропоновано методи покращення властивостей детекторів УФ випромінювання на основі досліджених ZnO:N плівок.

Ключові слова: плівка ZnO:N, фотодіод, швидкодія, фоточутливість

Abstract

ULTRAVIOLET DETECTOR BASED ON ZnO, DOPED BY NITROGEN

*A. I. Ievushenko, G. V. Lashkarev, V. I. Lazorenko, V. A. Karpyna, V. D. Khranovskyy,
L. A. Kosyachenko, V. M. Sklyarchuk, O. F. Sklyarchuk*

ZnO films, doped by nitrogen, deposited on p-Si (100) substrates by magnetron sputtering in nitrogen plasma were studied. The developed surface-barrier Ni/ZnO:N/Al diodes demonstrated the maximal photosensitivity about 0.1 A/W at 365 nm (at bias -1 V) and the time constant of photoreponse is about 100 ns. The methods for improvement of the properties of UV radiation detectors, based on investigated ZnO:N films, were proposed.

Keywords: ZnO:N film, photodiode, speed of response, photosensitivity

Аннотация

ДЕТЕКТОР УЛЬТРАФИОЛЕТОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА ОСНОВЕ ZnO, ЛЕГИРОВАННОГО АЗОТОМ

*А. И. Евтушенко, Г. В. Лашкарев, В. И. Лазоренко, В. А. Карпина, В. Д. Храновский,
Л. А. Косяченко, В. М. Склярчук, Е. Ф. Склярчук*

Исследованы легированные азотом пленки ZnO, осажденные методом магнетронного напыления в азотной плазме на Si (100) подложку р-типа проводимости. Созданные поперечно-барьерные Ni-ZnO:N-Al диоды продемонстрировали высокую фоточувствительность с максимумом $\sim 0,1$ А/Вт на длине волны 365 нм при смещении -1 В и быстродействием с постоянной времени ~ 100 нс. Предложены методы улучшения свойств детекторов УФ излучения на основе исследованных ZnO:N пленок.

Ключевые слова: пленка ZnO:N, фотодиод, быстродействие, фоточувствительность

Вступ

У медицині, військовій техніці, при дослідженні високотемпературних процесів, для слідкування за озоновим шаром Землі широко застосовуються детектори короткохвильового випромінювання. Такі переваги прямозонного напівпровідника ZnO (ширина забороненої зони $E_g \approx 3,4$ еВ) як відносна дешевизна, нетоксичність та технологічність, дають вагомі підстави для розробки на його основі детекторів ультрафіолетового (УФ) випромінювання.

Упродовж останніх років в літературі з'явилося чимало інформації про спроби створення фоторезисторів та фотодіодів Шоттки на основі ZnO для УФ ділянки спектру [1]. В роботі [2] нами було продемонстровано, що плівки ZnO є доволі чутливими до УФ випромінювання, проте виготовлені фотодетектори мали значну інерційність. В роботі [3] було показано, що легування плівок ZnO азотом методом МОСVD покращує швидкодію детектора фоторезисторного типу. Магнетронне розпилення є методом осадження плівок, який широко використовують у напівпровідниковому виробництві, а кремнієві підкладки мають низьку вартість. Тож, з метою подальшого наближення до виробництва для осадження плівок нами було вибрано магнетронне розпилення на Si підкладки.

Метою даної роботи є створення фотодіодної структури на основі легованих азотом плівок ZnO:N, осаджених на Si підкладки, та дослідження їх електричних і фотоелектричних характеристик.

1. Експеримент

1.1. Виготовлення зразків

Для отримання тонких плівок ZnO:N була застосована технологія магнетронного розпилення в азотній плазмі з слабологованою алюмінієм ZnO керамічної мішені на Si (100) підкладку р-типу проводимості. При магнетронному розпиленні підтримувались постійними потужність розряду 1200 Вт, тиск в камері 4 мТор, температура підкладки кімнатна, відстань підкладка-мішень 3 см та співвідношення тисків робочих газів азот/аргон (10/1). Товщина вирощених у такий спосіб ZnO:N плівок була близькою до 100 нм.

Омічний контакт (товщиною 150 нм) до ZnO:N плівки створювався методом вакуумного термічного розпилення Al при температурі підкладки ~ 300 °С. Перед розпиленням випрямляючого Ni контакту (товщиною 20 нм) поверхня плівки попередньо оброблялась іонами Ag з енергією ~ 500 еВ упродовж 5 хвилин. Отримана поверхнево-бар'єрна Ni-ZnO:N-Al структура приведена на рис. 1.

1.2. Методика дослідження

Рентгенофазовий аналіз (РСА) ZnO:N плівок був проведений за допомогою комп'ютеризованого дифрактометра ДРОН-4 (Cu-K α випромінювання з довжиною хвилі 0,1541 нм). Положення піків порівнювали з даними картотеки ICDD [4]. Спектр фотолюмінісценції досліджувався за допомогою ґраткового монохроматора Acton SP500i. Фотолюмінісценція збуджувалась третьою гармонією випромінювання фемтосекундного сапфір-Ті лазера Mira 900F (37 мВт, 170 фс, 76 МГц). За допомогою

атомної силової мікроскопії (AFM — Veeco Digital Instruments Nanoscope 3100) в режимі періодичного контакту (“tapping mode”) вивчили морфологію поверхні плівки.

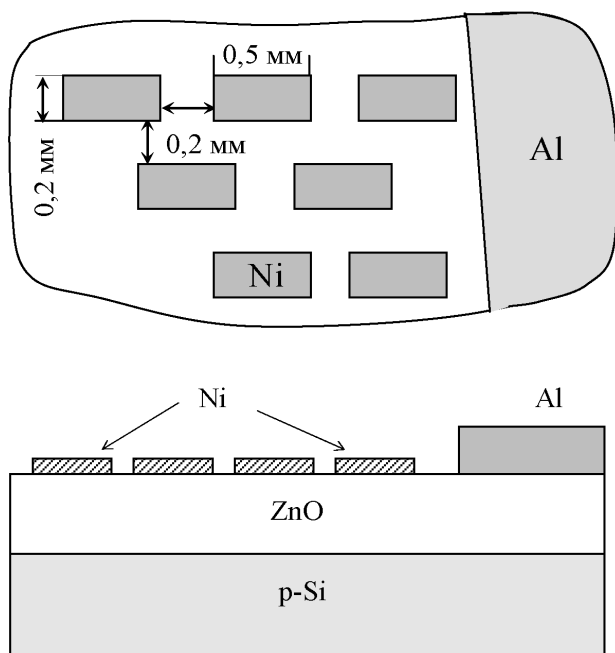


Рис. 1. Схематичне зображення поверхнево-бар'єрних діодів Ni-ZnO:N-Al: угорі — вид зверху, унизу — поперечний перетин

Вольт-амперні характеристики досліджувались за допомогою мультиметра з системою збору даних Keithley 2700/Module 7700. Для дослідження фотоелектричних властивостей діодної Ni-ZnO:N-Al структури використовувався монохроматор ДМР-4 з кварцовою галогенною лампою КГМ-70 в якості джерела випромінювання. Для градуювання установки за числом фотонів на вихідній щілині монохроматора застосовувався паспортизований фотодіод ФД286. Дослідження спектрів монохроматичної енергетичної чутливості проводилось у діапазоні довжин хвиль від 350 до 1200 нм. Для дослідження швидкодії використовувався напівпровідниковий лазер з довжиною хвилі випромінювання 650 нм.

2. Результати та обговорення

2.1. Властивості плівок ZnO, легованих азотом

Спектр рентгенівської дифракції плівки ZnO:N наведений на рис. 2. Плівки були полікристалічними та склалися з зерен з переважною орієнтацією (002).

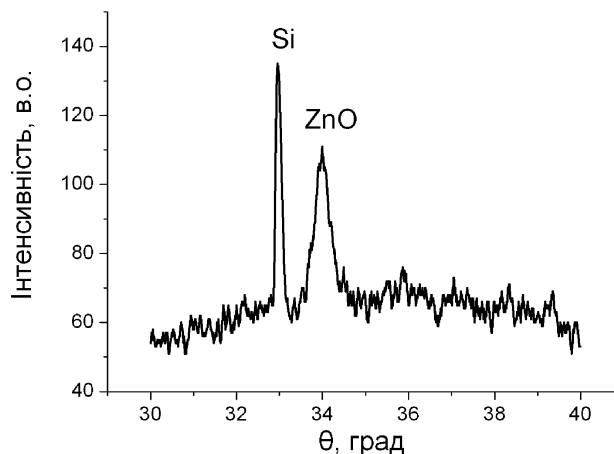


Рис. 2. Спектр рентгенівської дифракції плівки ZnO:N

Пік при $\theta = 32,95^\circ$ належить кремнієвій підкладці. Достатньо велике значення напівширини на половині висоти ($0,4^\circ$) піку оксиду цинку (002) при $\theta = 33,98^\circ$ засвідчує наявність структурних дефектів в отриманих плівках [5]. На рис. 3 представлені результати АСМ зображення поверхні плівки. Плівка ZnO, легована азотом, є полікристалічною з середнім розміром зерна 58 ± 15 нм та середньоквадратичною шорсткістю 5,2 нм. Як ми вважаємо, ця структура сформувалася в результаті “самотекстурного” росту [6] Початкові дрібні зерна зароджувались з випадковою кристалографічною орієнтацією. В процесі росту відбувається конкурентне “виживання” зерен із енергетично найбільш вигідних орієнтацій з поглинанням сусідніх зерен, для яких вільна поверхнева енергія є більшою. Найбільш енергетично вигідна орієнтація зерен $\langle 002 \rangle$ стає домінуючою завдяки найменшій вільній поверхневій енергії, притаманній кристалографічній площині (0001).

В отриманих плівках фотолюмінесценція не спостерігалася, що спричинено недостатньою кристалічною досконалістю плівок, незначною їх товщиною й наявністю високої концентрації центрів безвипромінювальної рекомбінації.

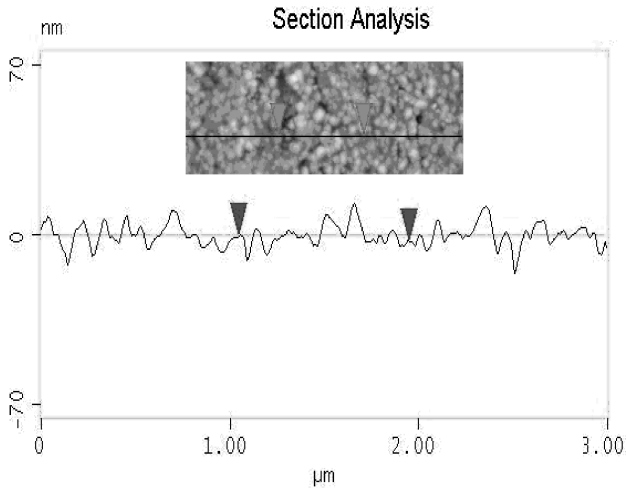


Рис. 3. АСМ зображення та аналіз поверхні плівки ZnO:N

2.2. Властивості Ni-ZnO:N-Al поверхнево-бар'єрних діодів

Вольт-амперна характеристика (ВАХ) Ni-ZnO:N-Al діодної структури наведена на рис. 4. Як видно, бар'єрна структура демонструє випрямляючі властивості (коефіцієнт випрямлення $\sim 10^2$ при напрузі 1 В). При прямому зміщенні її ВАХ описується формулою

$$J = J_0 \left(\exp\left(\frac{eV}{nkT}\right) - 1 \right), \quad (1)$$

де J_0 — густина зворотного струму, k — стала Больцмана, T — абсолютна температура, n — так званий фактор “ідеальності”, який у даному разі дорівнює приблизно 7 (значення n отримано апроксимацією ВАХ експоненціальною функцією).

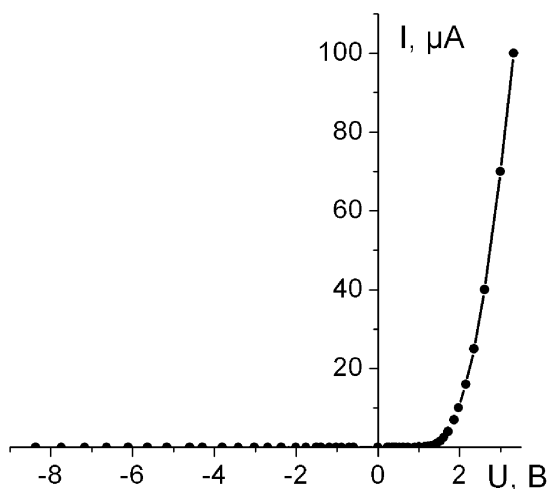


Рис. 4. Вольт-амперна характеристика Ni-ZnO:N-Al діодів

Монохроматична енергетична чутливість (S , А/Вт) Ni-ZnO:N-Al структури, знята в фотодіодному режимі при зміщенні -1 В, представлена на рис. 5. Максимальна фоточутливість діодної структури ($\sim 0,1$ А/Вт) спостерігається на довжині хвилі 365 нм (3,4 еВ), а в довгохвильову область чутливість простирається до 1200 нм. Отож, отримані Ni-ZnO:N-Al детектори УФ випромінювання не є “сонячно-сліпими”, що пов'язується чутливістю до опромінювання кремнієвої підкладки та наявністю структурних дефектів в отриманих плівках ZnO:N. Спад фоточутливості в короткохвильовій області спектру відбувається завдяки поверхневій рекомбінації.

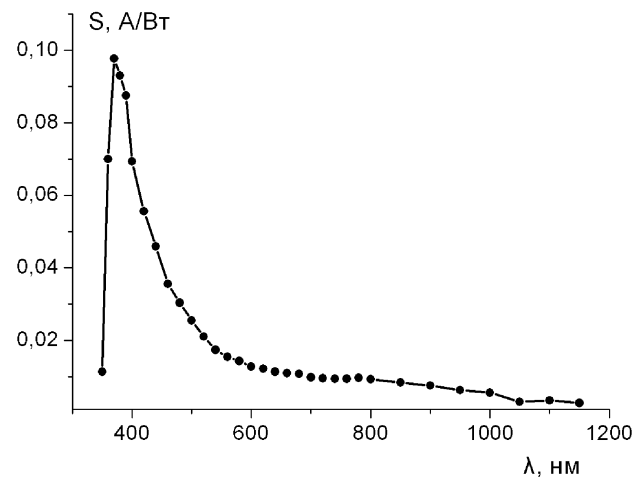


Рис. 5. Спектр монохроматичної енергетичної чутливості Ni-ZnO:N-Al поверхнево-бар'єрних діодів

На рис. 6 представлено зображення кривої релаксації фотопровідності при опроміненні напівпровідниковим лазером з довжиною хвилі випромінювання 650 нм, тобто на ділянці спектру, що припадає на фоточутливість, пов'язану з підкладкою. Часова стала, знайдена апроксимацією експоненціальною функцією релаксації фотопровідності, складає 100 нс, що засвідчує доволі високу швидкодію отриманих Ni-ZnO:N-Al поверхнево-бар'єрних діодів.

На відміну від наведених результатів, у разі полікристалічних нелегованих ZnO плівок спостерігається великий час спаду фоточутливості, що пов'язується з процесами адсорбції через захоплення електрону киснем (адсорбована молекула кисню) без опромінення плівки, та фотодесорбції через захват адсорбційним центром кисню фотогенерованої дірки при УФ опроміненні (процес, що відповідає за довгоча-

сову релаксацію фотопровідності). Поліпшення швидкодії УФ детекторів випромінювання можна здійснити в результаті “подавлення” дії механізму O_2 адсорбції-фотодесорбції шляхом зменшення концентрації носіїв струму в плівці [7]. В роботі [3] при створенні фоторезистивного детектора, плівки ZnO легували азотом, що призвело до зменшення часової сталої релаксації фотопровідності до мікросекунд. Як вважають автори, це відбулося в результаті покращення структурної якості плівок та зменшення концентрації електронів при легуванні азотом. Нещодавно проведені дослідження показали, що легування азотом плівок оксиду цинку збільшує фоточутливість та швидкодію шляхом збільшення швидкості процесу адсорбції-десорбції O_2 та C з поверхні плівки [8]. Зважаючи на вищесказане, автори роботи вважають, що значна швидкодія отриманих детекторів на основі ZnO:N досягнута за рахунок збільшення швидкості процесу фотодесорбції кисню з поверхні плівки ZnO, легованої азотом, та, можливо, компенсації азотом дефектів кристалічної ґратки в оксиді цинку, що сформовані кисневими вакансіями. Роль азоту в отриманих плівках потребує детальніших подальших досліджень.

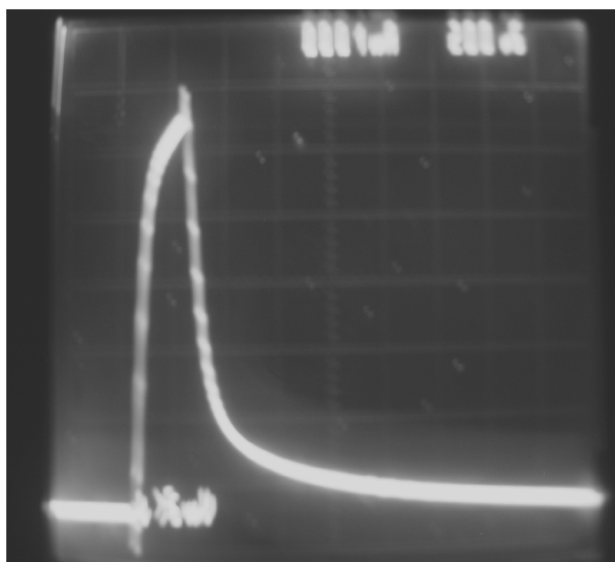


Рис. 6. Релаксація фотопровідності Ni-ZnO:N-Al поверхнево-бар'єрних діодів (по осі X ціна поділки становить 200 нс)

4. Висновки

Створені поверхнево-бар'єрні Ni-ZnO:N-Al діоди демонструють високу швидкодію зі сталою часу ~ 100 нс та фоточутливість з максимумом $\sim 0,1$ А/Вт на довжині хвилі 365 нм при зміщенні — 1 В. Отримані результати свідчать про можливість використання плівок ZnO:N як матеріалу для високоефективних детекторів УФ випромінювання. Удосконалення характеристик фотодіодів потребує використання ізолюючих підкладок та поліпшення якості плівок ZnO, легованих азотом.

Робота частково профінансована за проектом 85/07-Н програми НАН України “Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології”/

Список літератури

1. Бланк Т.В., Гольдберг Ю.А. Полупроводниковые фотоэлектропреобразователи для ультрафиолетовой области спектра // ФТП. — 2003. — № 9. — С. 1025-1055.
2. А. І. Євтушенко, В. Д. Храновський, В. Й. Лазоренко, Г. В. Лашкар'єв, В. А. Карпина, Одержання тонких плівок ZnO для використання в якості чутливого матеріалу детекторів УФ випромінювання // Тези Київської конференції молодих вчених “Новітні матеріали та технології”, Київ. — 2006. — С.140.
3. Y.Liu, C.R. Gorla, S.Liang, N.Emanetoglu, Y.Lu, H.Shen and M. Wraback. Ultraviolet detectors based on epitaxial ZnO films grown by MOCVD // J. Electronic Mater.— 2000.— Vol. 29, — №1. — P. 69-74.
4. Powder Diffraction File, Joint Committee on Powder Diffraction Standards, ICDD, Newtown Square, PA, 2001, Card 36-1451.
5. K.W. Liu, J.G. Ma, J.Y. Zhang, Y.M. Lu, D.Y. Jiang, B.H. Li, D.X. Zhao, Z.Z. Zhang, B. Yao, D.Z. Shen Ultraviolet photoconductive detector with high visible rejection and fast photoresponse based on ZnO thin film // J. Solid-State Electron. — 2007. — №51. — P. 757-761.
6. N. Fujimura, T. Nishihara, S. Goto, J. Xu, T. Ito Control of preferred orientation for ZnO_x folms: control of self-texture // J. Cryst. Growth. — 1993. — №130. — P.269-274.
7. 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. 151-156.
8. Y.J. Zeng, Z.Z. Ye, Y.F. Lu, J.G. Lu, W.Z. Xu, L.P. Zhu, B.H. Zhao, Y. Che Investigation on ultraviolet photoconductivity in p-type ZnO thin films // J. Chemical Physics Letters. — 2007. — №441. P. 115–118.