

Фотоэлектрические свойства нитевидных кристаллов ZnO

© П.С. Шкумбатьюк

Дрогобычский государственный педагогический университет им.И. Франко,
82100 Дрогобыч, Украина

E-mail: tarasik82@gmail.com

(Получена 7 марта 2017 г. Принята к печати 5 апреля 2017 г.)

Исследованы фотоэлектрические свойства нитевидных кристаллов ZnO, полученных из газовой фазы испарением порошка и металлического Zn непрерывным действием излучения CO₂-лазера. На основании исследования барьерной структуры InO–ZnO предложен механизм фотопроводимости кристаллического ZnO, обусловленный потенциальными барьерами.

DOI: 10.21883/FTP.2018.07.46045.8576

1. Введение

Оксид цинка — известный полупроводниковый материал фоточувствительный в ультрафиолетовой области спектра [1]. В настоящее время применение этого свойства ограничено большим временем релаксации и нестабильностью фотопроводимости. Возможно, это связано не с химическими и физическими свойствами ZnO, а с технологией его получения и легирования.

При общих направлениях изучения фотоэлектрических свойств ZnO используют результаты исследования спектральной характеристики, пороговой чувствительности, кинетики релаксации фотоотклика. Для объяснения фотоэлектрических свойств кристаллического ZnO привлекаются механизмы изменения поверхностных свойств под действием ультрафиолетового (УФ) излучения, свойств поверхностей между кристаллитами, влияние собственных структурных дефектов, примесей металлов, внешних условий [2,3].

Важное направление в поисках возможного получения качественных фотоприемников занимает исследование зависимости указанных свойств от технологии выращивания ZnO [4,5]. С этой целью в данной работе для получения кристаллического ZnO с паровой фазы использовали тепловое действие непрерывного излучения CO₂-лазера.

2. Эксперимент

Нитевидные монокристаллы ZnO (рис. 1) были получены испарением порошка ZnO, поликристаллические — окислением Zn [6]. Размеры полученных нитей: диаметр (d) 2–6 мкм, длина (l) 0.6–0.8 мм для монокристаллов и $d = 10–50$ мкм, $l = 0.6–0.8$ мм для поликристаллов. Образцы устанавливали на сапфировые подложки. Для исследования фотоэлектрических свойств полученного ZnO измерялись вольт-амперные характеристики (ВАХ) при напряжении $V = 0–4$ В, спектральная зависимость фотопроводимости, постоянная времени фотоответа и температурная зависимость проводимости в области температур $T = 300–450$ К на воздухе и в вакууме. Для исследования влияния

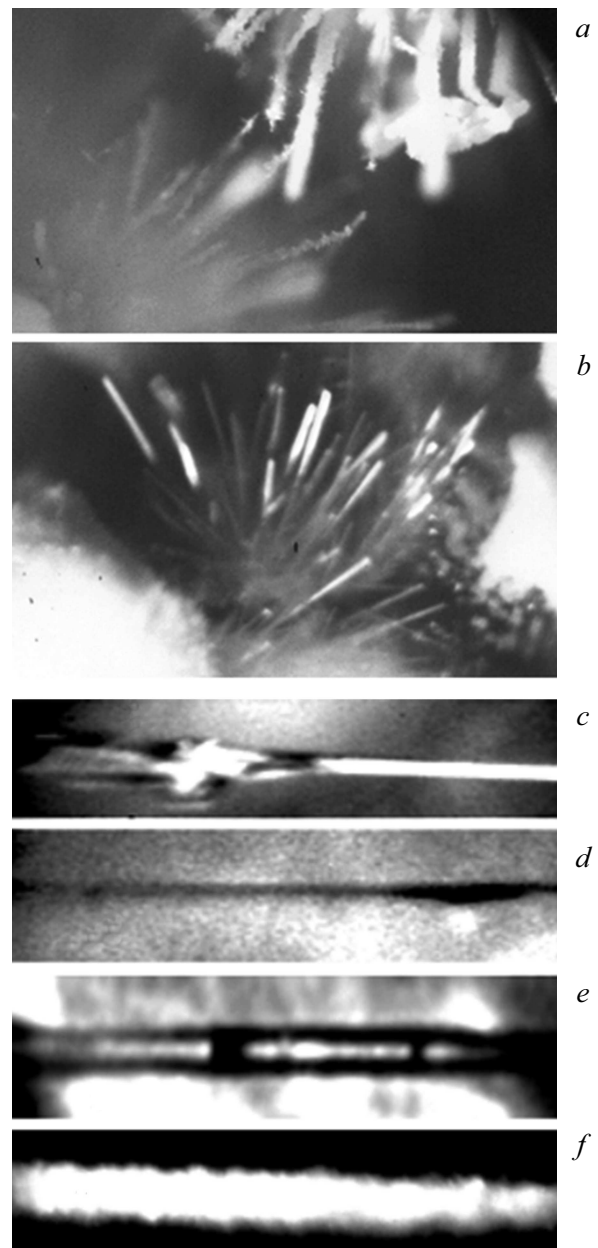


Рис. 1. Фотография нитевидных кристаллов ZnO: *a* — поликристаллический, *b* — монокристаллический, *c–f* — фоточувствительный.

контактов использовались прижимные и вплавленные контакты In, Ga, и контакты Al, Zn, напыленные термическим методом в вакууме $2-5 \cdot 10^{-4}$ мм.рт.ст. При изготовлении барьерных структур металл–полупроводник был использован In, окисленный при $T = 800-900$ К, в течение $t = 20-60$ с. Для анализа электрических свойств приконтактной области InO–ZnO на воздухе и в вакууме исследовались переходные процессы переключения полярности напряжения и влияние ультрафиолетового излучения. До изготовления контактов образцы на подложках прогревали на воздухе при $T = 800-900$ К, время нагревания $10-20$ с. Вплавление In и Ga производилось в вакууме и на воздухе при $T = 450-800$ К. Из сравнения ВАХ до и после последовательных двух-трех нагреваний и охлаждений при $T = 450-300$ К (термоциклирование) в нормальных условиях определялось влияние температуры на свойства контактов. Спектральная зависимость фотопроводимости измерялась с помощью усилителя У5-8 на монохроматоре ДМР4 (ширина щели была 0.4 мм), лампа была КГМ-250 (ток накала 7 А). Мощность излучения в ультрафиолетовой области была измерена с помощью фотоэлемента Ф-16, (для $\lambda = 380$ нм она составляла $P = 2-4 \cdot 10^{-7}$ Вт). При измерении постоянной времени фотоответа и переходных процессов использовался самописец с чувствительностью 25 мкВ/см, входное сопротивление 75 Ом, фильтр СС-14 толщиной 2 мм, ток накала 5 А, расстояние до образца 25 см. Температурная зависимость проводимости (ТЗП) была измерена в двух направлениях тока в криостате в нормальных условиях и в вакууме $2-3 \cdot 10^{-2}$ мм.рт.ст. (термопара медь–константан, усилитель У1-7 или самописец при постоянном напряжении $V = 1-2$ В). Для изменения концентрации структурных дефектов образцы отжигали на сапфировых подложках в области температур 700–1100 К на протяжении 0.6–8 ч на воздухе.

3. Результаты и обсуждение

Вольт-амперные характеристики ZnO с In, Ga, Zn, Al контактами в вакууме и на воздухе при 300 К в прямом и обратном направлении для моно- и поликристаллического ZnO были линейные и симметричные. Нагрев и охлаждение ZnO с In-, Ga-контактами на воздухе в диапазоне температур 300–450 К увеличивают контактное сопротивление Ga–ZnO. После термоциклирования ZnO с Zn-контактами ВАХ восстанавливаются до исходных на протяжении 1–3 сут. с возможным появлением нестабильности тока (низкочастотный шум). При переключении направления тока с Al-контактами в электрическом поле в области 10^3 В/см происходит разрушение Al-контактов на границе ZnO–Al в виде разрыва или удаления частей Al-пленки. Нагрев в вакууме или на воздухе до 450 К ВАХ (см. вставку к рис. 2, кривые 3, 4) уменьшает контактное сопротивление

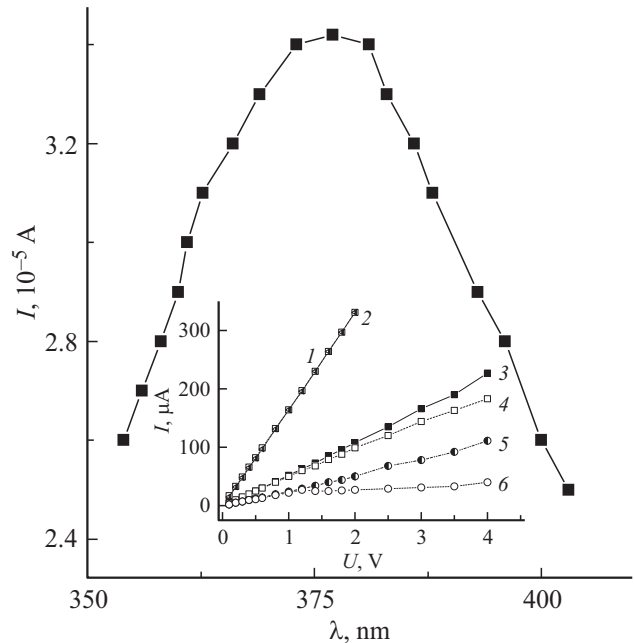


Рис. 2. Спектральная зависимость фотопроводимости ZnO. На вставке — ВАХ ZnO In–InO-контактами: 1, 3, 5 — положительная полярность на InO, 2, 4, 6 — отрицательная полярность на InO.

ние InO–ZnO и нелинейность ВАХ (см. вставку к рис. 2, кривые 1, 2).

Фотопроводимость монокристаллического ZnO с линейными и симметричными ВАХ исследованных контактов, при 300 К на воздухе и вакууме не наблюдалась, за исключением ZnO, показанного на рис. 1, с–е. Спектральная зависимость фотопроводимости фоточувствительного монокристаллического ZnO на воздухе и в вакууме показана на рис. 2. Поликристаллический ZnO имеет второй максимум в области 0.5 мкм. При хранении фоточувствительного ZnO в нормальных условиях наблюдали уменьшение фотопроводимости, нагревание ZnO до 400–600 К восстанавливает фотопроводимость. Фотоочувствление отожженного монокристаллического ZnO не наблюдали. Для поликристаллического ZnO наблюдали уменьшение фотопроводимости в ультрафиолетовой области и увеличение в видимой области спектра. Временные зависимости увеличения фотопроводимости и темновой релаксации исследуемого ZnO имеют две составляющие и зависят от внешних условий (рис. 3, а и б).

При исследовании температурной проводимости в вакууме на кривых ТЗП при охлаждении наблюдали увеличение проводимости (рис. 3, а, б, кривая 2). Повторный нагрев в вакууме монокристаллического ZnO до 350–370 К восстанавливает начальную темновую проводимость. Повторный нагрев в вакууме до 450 К поликристаллического ZnO не восстанавливает начальную проводимость. Температурная зависимость про-

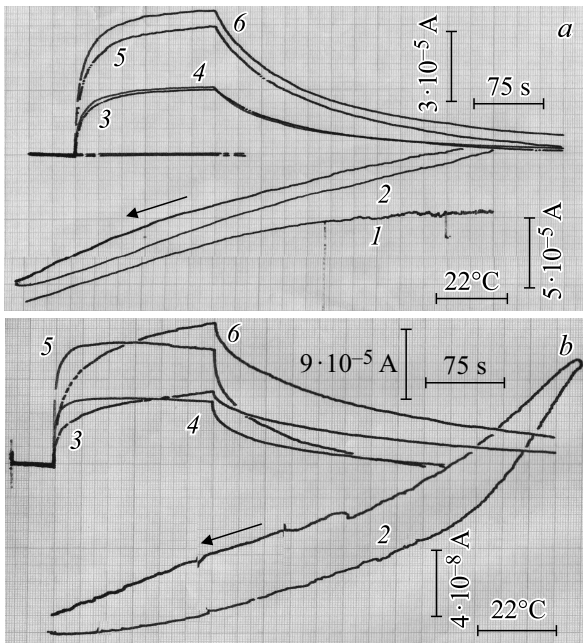


Рис. 3. Температурная зависимость проводимости монокристаллического (a) и поликристаллического (b) ZnO: 1 — на воздухе, 2 — в вакууме (стрелка — охлаждение); временная зависимость увеличения фотопроводимости и темновой релаксации монокристаллического (a) и поликристаллического (b) ZnO: при $V = 1$ В на воздухе (3) и в вакууме (4), при $V = 2$ В на воздухе (5) и в вакууме (6).

димости монокристаллического не фоточувствительного ZnO отсутствует.

Кривые ТЗП можно отобразить аналитически зависимостью вида

$$\ln y = -(x)^k \ln a, \quad (1)$$

где y — изменение концентрации носителей заряда от температуры, a, k — произвольные константы $x = E_d/kT$, E_d — энергия активации дефекта. Удовлетворительная аналитическая аппроксимация, за исключением конечных значений $I = f(T)$ для кривой 2 рис. 3, a, показана на рис. 4. Механизм несовпадения ТЗП при нагревании и охлаждении в вакууме кристаллического ZnO не исследовали.

Проведенные исследования показали, что фотоэлектрические свойства кристаллического ZnO зависят от распределения структурных дефектов с возможным образованием потенциальных барьеров. Для исследования предполагаемой модели использовали нефоточувствительный монокристаллический ZnO с In-InO контактами. Результат влияния ультрафиолетового излучения показан на рис. 5, a (кривые 2, 3).

Для анализа вероятности изменения сопротивления контакта InO-ZnO при облучении ультрафиолетовым излучением исследовали МДП-структуры In, InO-слюда толщиной 20 мкм — нефоточувствительный ZnO In-контакт. На рис. 5, a (кривая 4) показана фотопрово-

димность в ультрафиолетовой области МДП-структуры в нормальных условиях. При положительной полярности напряжения на контакте InO-слюда в видимой области спектра, в среде кислорода, водорода и в вакууме фотопроводимость не наблюдали. Короткодействующая (емкостная) составляющая обусловлена десорбцией гид-

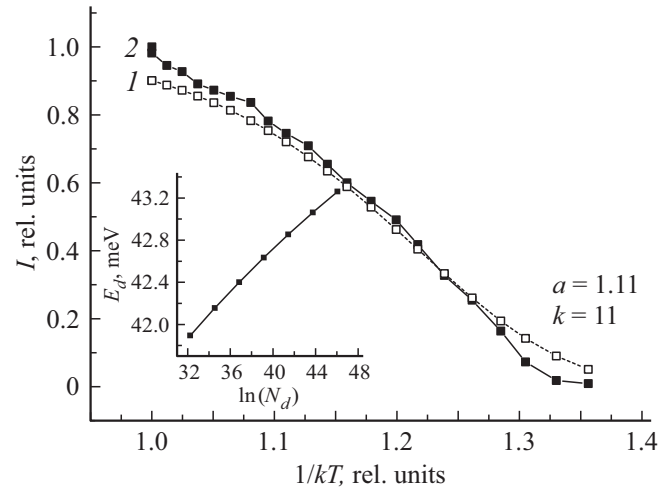


Рис. 4. Аналитическая аппроксимация (кривая 1) температурной зависимости проводимости монокристаллического ZnO (кривая 2). На вставке — зависимость E_d от концентрации носителей заряда для кривой 1.

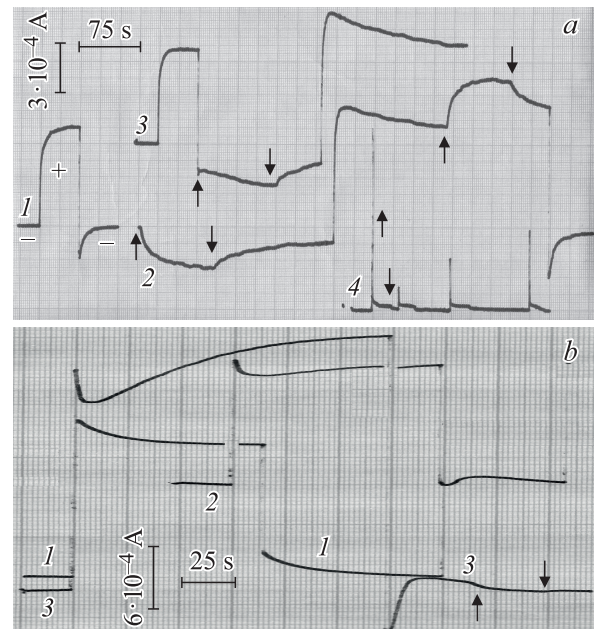


Рис. 5. Переходные процессы на контакте InO-ZnO: нефоточувствительного (a) и дефектного (b) ZnO. (a) 1 — кривая переключения полярности напряжения на InO, 2 и 3 — облучение ультрафиолетовым излучением, 4 — фотоотклик МДП-структуры при облучении ультрафиолетовым излучением, на слюде $V = -80$ В. (b) 1-3 — $V_3 > V_2 > V_1$; 3 — облучение ультрафиолетовым излучением. Стрелка вверх — включение света, стрелка вниз — выключение света.

ратированной воды, захваченной положительно заряженными дефектами. Величина тока последующих импульсов фотоотклика зависит от времени между освещением и указывает на долговременный процесс заполнения дефектов. Независимость постоянной составляющей фотопроводимости от степени заполнения дефектов указывает на влияние адсорбированной воды между контактами, включая перезарядку дефектов на контакте слюда–ZnO. Отсутствие fotocувствительности при положительной полярности напряжения обусловлено экранированием электрического поля на контакте InO–слюда. Изменение вида кривых фотоотклика при использовании контакта In–слюда не наблюдали. Из приведенного анализа МДП-структуры следует, что влияние ультрафиолетового излучения обусловлено изменением электрических свойств приконтактной области InO–ZnO.

На рис. 5, а показаны переходные процессы при переключении полярности напряжения и облучении ультрафиолетовым излучением InO–ZnO со стороны ZnO. Время опустошения и заполнения положительно заряженных дефектов в подконтактной области (рис. 5, а, кривая 1) зависит от сопротивления контакта, концентрации уровней прилипания и напряжения. При освещении InO–ZnO с отрицательной полярностью напряжения (рис. 5, а, кривые 2, 3) наблюдали добавочную фотопроводимость со временем нарастания больше времени перезарядки дефектов, обусловленную фотоэмиссией носителей заряда с InO в ZnO [7]. При положительной полярности (рис. 5, а, кривая 2) наблюдали инжекцию дырок в подконтактную область InO–ZnO и уменьшение времени релаксации при отрицательной полярности напряжения. Сравнение нарастания и релаксации при отрицательной и положительной полярности напряжения указывает на влияние потенциальных барьеров на кинетику фотопроводимости InO–ZnO [8]. Переходные процессы дефектного ZnO с InO-контактом показаны на рис. 5, б. При напряжении 0.5–1 В и положительной полярности на InO (рис. 2, кривые 5, б) происходит изменение зарядового состояния дефектной области ZnO (рис. 5, б, кривая 1), при увеличении напряжения (рис. 5, б, кривые 2, 3) происходит изменение зарядового состояния в приконтактной области InO–ZnO и фотоочувствление дефектного ZnO с InO-контактом в видимой области спектра.

Результаты исследования InO–ZnO позволяют сделать вывод о том, что механизм наблюдаемой fotocувствительности кристаллического ZnO с омическими контактами обусловлен потенциальными барьерами. Полученные данные не позволяют определить природу дефектов в исследуемом кристаллическом ZnO. Определенная по ТЗП тепловая энергия ионизации дефектов (обсуждалась в работе [9]) обусловлена структурными дефектами и отвечает донорному уровню. По результатам исследования барьерного контакта In–ZnO можно только предположить, что поверхность монокристаллического ZnO обеднена основными носителями заряда.

4. Заключение

Исследование фотоэлектрических свойств нитевидных кристаллов ZnO, полученных из паровой фазы действием излучения CO₂-лазера, показало, что механизм изменения проводимости под действием УФ излучения связан с потенциальными барьерами. Вывод о механизме фотопроводимости сделан на основании исследования барьерной структуры InO–ZnO не fotocувствительного ZnO. Фотоэлектрические свойства ZnO под действием барьерного механизма связаны с большим временем нарастания фотопроводимости и темновой релаксацией. Отметим, что возможность управлять использованной технологией для получения fotocувствительного монокристаллического ZnO не выявлена.

Список литературы

- [1] Б. Гудден. УФН, **15** (6), 703 (1935).
- [2] R.J. Collins, D.G. Thomas. Phys. Rev., **112**, (2), 388 (1958).
- [3] G. Chai, O. Lupan, L. Chow, H. Heinrich. Sensors Actuators A, **150**, 184 (2009).
- [4] R. Ayouchi, L. Bentes, C. Casteleiro, O. Conde, C.P. Marques, E. Alves, A.M.C. Moutinho, H.P. Marques, O. Teodoro, R. Schwarz. Appl. Surf. Sci., **255**, 5917 (2009).
- [5] В.А. Кривченко, Д.В. Лопав, П.В. Пашенко, В.Г. Пирогов, А.Т. Рахимов, Н.В. Суетин, А.С. Трифионов. ЖТФ, **78** (8), 107 (2008).
- [6] П.С. Шкумбатюк. ФТП, **44** (8), 1147 (2010).
- [7] С.М. Зи. Физика полупроводниковых приборов (М., Мир, 1984).
- [8] М.К. Шейнкман, А.Я. Шик. ФТП, **10** (2), 209 (1976).
- [9] A.R. Hutson. Phys. Rev., **108** (2), 222 (1957).

Редактор А.Н. Смирнов

Photo-electric properties of threadlike crystals ZnO

P.S. Shkumbatjuk

State pedagogical university of I. Franko,
82100 Drohobych, Ukraine

Abstract Photo-electric properties of threadlike crystals ZnO received with a gas phase evaporation of a powder and metal Zn continuous action of radiation CO₂-laser are investigated. On the basis of research barrier structures InO–ZnO the mechanism of photoconductivity crystal ZnO is conditioned space charge barrier.