

07

Кинетика фототока УФ-сенсора на основе нанонитей индий-цинк оксида

© П.П. Борисков, О.Я. Березина, Н.П. Маркова, А.Л. Пергамент

Петрозаводский государственный университет, Петрозаводск, Россия
E-mail: boriskov@psu.karelia.ru

Поступило в Редакцию 29 апреля 2019 г.

В окончательной редакции 29 апреля 2019 г.

Принято к публикации 4 июня 2019 г.

Представлен анализ экспериментов по кинетике нарастания и спада тока при воздействии жесткого ультрафиолетового излучения на нитевидный слой индий-цинк оксида, полученный методом электроспиннинга. Показано, что скорость нарастания фототока варьируется интенсивностью излучения, а его спад — парциальным давлением кислорода на поверхности нитей. Данный УФ-сенсор со слоем наноразмерных нитей имеет более высокое быстродействие по сравнению с однородными пленочными структурами ввиду существенно большей площади активной поверхности, где концентрируются центры адсорбции кислорода.

Ключевые слова: УФ-сенсоры, фототок, индий-цинк оксид, нанонити.

DOI: 10.21883/PJTF.2019.17.48225.17858

В последние годы в мире повысился интерес к датчикам ультрафиолетового излучения, которые могут быть использованы в космической и военной технике, научных исследованиях, медицине, а также в промышленных и бытовых установках. Одним из интересных вариантов миниатюрных датчиков являются сенсоры на основе нанонитей [1], где площадь свободной поверхности существенно больше, чем у пленок, а размеры сенсора могут быть уменьшены при сохранении чувствительности.

Исходным материалом для нанонитей на основе оксида In–Zn (IZO) является оксид цинка — широкозонный прозрачный полупроводник [2], который характеризуется высокой чувствительностью к воздействию ультрафиолета (УФ), а также является одним из наиболее распространенных материалов для газовых сенсоров [3,4]. Однако низкая проводимость недопированного оксида цинка затрудняет его применение и приводит к необходимости понижения сопротивления функционального материала. Это достигается введением донорных примесей из элементов III группы, среди которых In^{3+} наиболее часто используется в легировании ZnO [4].

Ранее нами было показано [5], что нанонити IZO благодаря своей высокой чувствительности являются перспективным материалом для разработки УФ-сенсоров. В настоящей работе экспериментально исследована кинетика нарастания и спада тока нанонитей IZO при включении и выключении источника УФ и представлен анализ этих экспериментов на основе численного моделирования.

Синтез нанонитей IZO проводился методом электроспиннинга, который является одной из разновидностей золь-гель-метода и подробно описан в нашей работе [5]. Нанонити наносились на подложку Si–SiO₂ в виде спутанных волокон (рис. 1, *a*), их диаметр после отжига колебался в диапазоне 40–80 нм (рис. 1, *b*). К образцу на расстоянии контактов ~ 1.5 мм прикладывалась напря-

жение 5 В, и измерялась кинетика нарастания и спада тока при включении и выключении источника УФ (рис. 2).

Были выбраны образцы с отношением концентрации индия к цинку 1:1, которые показывают повышенную чувствительность к УФ [5]. Источник жесткого УФ с максимальной спектральной интенсивностью в диапазоне длин волн 230–290 нм помещался непосредственно над образцом, так что на расстоянии 2 см интенсивность (измеряемая радиометром ТКА-ПКМ 12) составляла ~ 1 мВт/см². Варьирование интенсивности излучения осуществлялось путем изменения расстояния между образцом и источником УФ. Энергия кванта УФ в заданном диапазоне длин волн значительно превышает край поглощения IZO: ширина запрещенной зоны $E_g \sim 3.37$ эВ [2] соответствует длине волны фотонов ~ 375 нм.

На рис. 2 представлен вариант экспериментальных кривых кинетики нарастания (I_1) и спада (I_2) тока, которые аппроксимируются с помощью метода наименьших квадратов простыми экспонентами

$$I_1(t) = I_0 \left(1 - \exp\left(-\frac{t}{t_r}\right) \right), \quad I_2(t) = I_0 \exp\left(-\frac{t}{t_d}\right) + I_d, \quad (1)$$

где I_0 — фототок насыщения, I_d — темновой ток. Для других значений интенсивностей (J) получены аналогичные зависимости с характерными временами нарастания (t_r) и спада (t_d) фототока, которые показаны в таблице. Далее детализируем процессы кинетики фототока на основе предложенного ранее механизма УФ-фотопроводимости оксидов на основе ZnO [1].

Для всех значений интенсивностей УФ отношение фототока насыщения к темновому току достигало не менее трех порядков, поэтому можно сделать вывод, что изменение подвижности носителей не вносит заметного вклада в фотопроводимость. Кроме того, поскольку

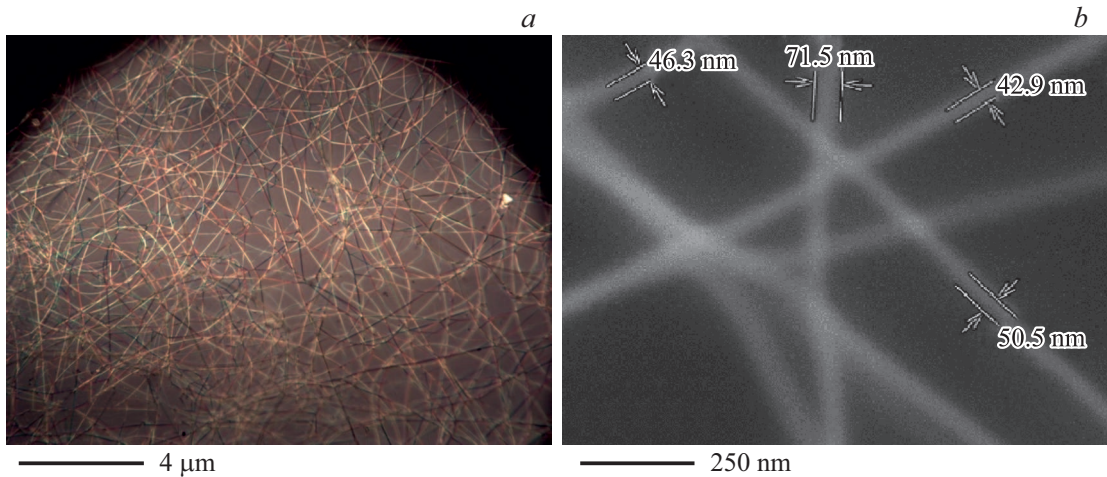


Рис. 1. Фотография (a) и СЭМ-изображение (b) нанонитей IZO с характерными размерами (СЭМ — сканирующий электронный микроскоп).

IZO — полупроводник *n*-типа [6], кинетика нарастания и спада фототока связана с изменением концентрации неравновесных электронов ($n(t)$). Таким образом, изменения тока в (1) — это по существу зависимость $n(t)$:

$$I(t) = S j(t) \approx S e \mu_n n(t) E, \quad (2)$$

где подвижность электронов μ_n считаем постоянной (S — площадь сечения нанонитей, $j(t)$ — плотность тока, E — напряженность стационарного поля, e — элементарный заряд).

В равновесном состоянии на поверхности нанонитей имеется определенная концентрация адсорбированных ионов кислорода $N_0^{(O^-)}$, которая зависит от температуры, влажности, парциального давления кислорода, а также от физико-химических свойств нанонитей и их поверхности. При включении источника УФ внутри нанонитей генерируются электронно-дырочные пары, в которых дырки рекомбинируют с адсорбированными ионами кислорода с образованием молекул кислорода, а последние десорбируются с поверхности нанонитей. В результате в электронно-дырочных парах остаются свободные электроны, их концентрация со временем растет, а ток увеличивается по соотношению (2).

Концентрация неравновесных электронов должна иметь предел (Δn), соответствующий состоянию деионизации всех ионов кислорода в нити, что обуславливает насыщение фототока (рис. 2, кривая 1). Более того, по

закону сохранения числа частиц должно выполняться условие

Параметр	$J, \text{mW/cm}^2$					
	0.25	0.375	0.5	0.625	0.75	1
t_r, s	36	21	16	7.4	5.6	2
t_d, s	7.9	7.6	7.2	6.9	6.7	6.4

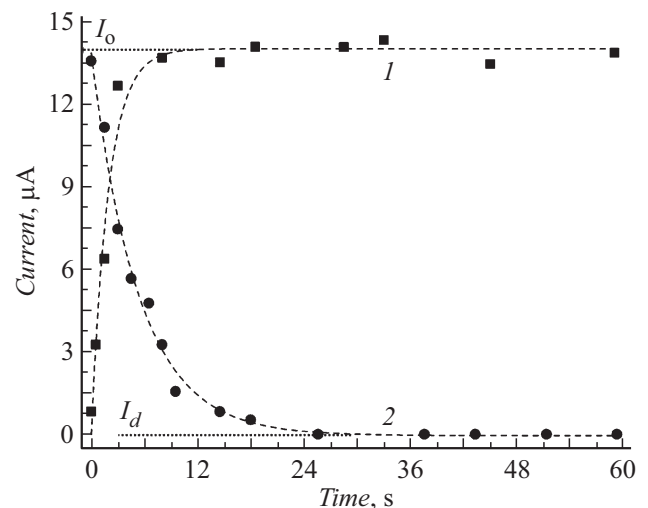


Рис. 2. Экспериментальные точки нарастания (квадраты) и спада (кружки) фототока по времени при $J = 1 \text{ mW/cm}^2$ и их аппроксимация экспоненциальными зависимостями (кривые 1 и 2). $I_0 = 13.9 \mu\text{A}$, $I_d \sim 10 \text{ nA}$.

закону сохранения числа частиц должно выполняться условие

$$\Delta n = N_0^{(O^-)} = n(t) + N^{(O^-)}(t), \quad (3)$$

которое означает, что в любой момент времени сумма концентраций неравновесных электронов и адсорбированных ионов кислорода ($N^{(O^-)}(t)$) равна постоянной: предельным концентрациям электронов Δn (при $t \rightarrow \infty$) или ионов $N_0^{(O^-)}$ (при $t = 0$).

Характерные времена перехода к состоянию насыщения фототока t_r не менее 2 s (см. таблицу), и эти значения, очевидно, значительно больше времени жизни неравновесных носителей τ . Тогда можно считать, что концентрация электронно-дырочных пар $N^{(e-h)}(t)$ практически мгновенно после включения источника

достигает своего стационарного значения

$$N_0^{(e-h)} = G\tau = kJ\tau, \quad (4)$$

где $G = kJ$ — темп их генерации, который пропорционален интенсивности излучения J .

Темп генерации свободных электронов в результате рекомбинации дырок с адсорбированными ионами кислорода пропорционален произведению концентраций электронно-дырочных пар и ионов кислорода. Аналогично темп исчезновения ионов кислорода пропорционален (с тем же коэффициентом γ_1) произведению их концентрации на концентрацию электронно-дырочных пар. Тогда, учитывая стационарность $N^{(e-h)}$, можно записать уравнения для скорости изменения этих концентраций:

$$\frac{dn}{dt} = \gamma_1 N_0^{(e-h)} N^{(O^-)}(t), \quad \frac{dN^{(O^-)}}{dt} = -\gamma_1 N_0^{(e-h)} N^{(O^-)}(t), \quad (5)$$

которые имеют решения

$$n(t) = \Delta n (1 - \exp(-\gamma_1 N_0^{(e-h)} t)), \\ N^{(O^-)}(t) = N_0^{(O^-)} \exp(-\gamma_1 N_0^{(e-h)} t). \quad (6)$$

Полученные зависимости (6) удовлетворяют условию (3), а первое решение показывает, что концентрация неравновесных электронов (а значит, и ток) увеличивается по экспоненциальному закону, как и модельная кривая эксперимента (рис. 2, кривая 1). Из (6) и (4) получим характерное время нарастания фототока

$$t_r (\gamma_1 N_0^{(e-h)})^{-1} = (\gamma_1 k J \tau)^{-1}, \quad (7)$$

которое зависит от интенсивности УФ. Действительно, по данным эксперимента (см. таблицу) t_r быстро снижается с ростом интенсивности: примерно как $\sim J^{-1}$.

При выключении источника УФ идет обратный процесс адсорбции молекул кислорода на поверхность нити, захват ими неравновесных электронов, рост концентрации ионов кислорода, снижение количества свободных электронов и в конечном итоге спад тока до значений, соответствующих темновому сопротивлению нанонитей. В этом случае темп исчезновения свободных электронов и темп генерации ионов кислорода одинаковы и равны произведению концентрации электронов на концентрацию адсорбируемых молекул кислорода ($N^{(O_2)}$)

$$\frac{dn}{dt} = -\gamma_2 N^{(O_2)}(t) n(t), \quad \frac{dN^{(O_2)}}{dt} = \gamma_2 N^{(O_2)}(t) n(t). \quad (8)$$

Для того чтобы получить чисто экспоненциальное решение, удовлетворяющее экспериментальной кинетике спада тока (рис. 2, кривая 2), необходимо предположить, что $N^{(O_2)}(t) \approx N_0^{(O_2)} = \text{const}$. Решения системы (8) будут аналогичны (6), где рост $n(t)$ меняется на спад, а для $N^{(O^-)}(t)$ — наоборот:

$$n(t) = \Delta n \exp(-\gamma_2 N_0^{(O_2)} t), \\ N^{(O^-)}(t) = N_0^{(O^-)} (1 - \exp(-\gamma_2 N_0^{(O_2)} t)). \quad (9)$$

Условие $N^{(O_2)}(t) \approx N_0^{(O_2)} = \text{const}$ означает, что концентрация молекулярного кислорода в нитях пренебрежимо мала, а адсорбируется он на их поверхности только в результате ионизации, т.е. захвата электронов. Значение же $N_0^{(O_2)}$ определяется парциальным давлением кислорода со стороны атмосферы. Из решений (9), которые удовлетворяют условию (3), получим характерное время спада фототока

$$t_d = (\gamma_2 N_0^{(O_2)})^{-1}. \quad (10)$$

Соотношение (10) означает, что переход к равновесному состоянию тем медленнее, чем меньше парциальное давление кислорода на поверхности нитей. В результате откачки воздуха из камеры, в которую помещен образец, падает концентрация $N_0^{(O_2)}$, и в пределе высокого вакуума, как показывает наш эксперимент [5], спад тока после выключения источника практически не наблюдается, что соответствует в (10) $N_0^{(O_2)} \rightarrow 0$ и $t_d \rightarrow \infty$.

В предложенной простой модели воздействия УФ на нанонити IZO пренебрегается миграцией адсорбированного кислорода внутрь и по поверхности нитей. Мы полагаем, что основное количество центров адсорбции кислорода находится вблизи поверхности и лишь малая их часть может быть в глубине нитей. Можно отметить результаты работы [7], где регистрировался спад фотопроводимости после выключения источника УФ в пленках оксида индия. Временная зависимость фотопроводимости в [7] аппроксимирована экспонентой

$$\sigma(t) = \sigma_0 \exp\left[\left(-\frac{t}{\tau_d}\right)^\beta\right], \quad (11)$$

где σ_0 — начальная фотопроводимость, τ_d — ее эффективное время релаксации. Данная кинетика объясняется авторами прыжковой миграцией кислорода по поверхности пленки с дисперсионным параметром $\alpha = 1 - \beta \approx 0.4$. При этом спад фотопроводимости имеет сильно затянутый временной хвост до 10^4 с.

В нашем случае подобная зависимость не наблюдается: время спада фототока (фотопроводимости) на два-три порядка меньше и имеет вид, близкий к простому ($\beta = 1$) экспоненциальному поведению. Основное отличие [7] и наших экспериментов не столько в материалах (In_2O_3 и IZO), сколько в размерах исследуемых объектов: пленки толщиной $\sim 1 \mu\text{m}$ и нанонити с диаметром $\sim 40-80 \text{ nm}$. Наноразмерные нити обладают существенно большим отношением поверхностной площади к объему, и в них центры адсорбции кислорода в основном концентрируются вблизи поверхности. Кроме того, нитевидный слой имеет более значительную площадь контакта с воздухом по сравнению с однородной пленкой, что обеспечивает более быстрый процесс адсорбции кислорода, и в кинетике фотопроводимости медленная диффузия кислорода по поверхности нитей не существенна.

В заключение отметим, что для увеличения быстродействия сенсоров на основе нанонитей IZO (снижения

характерных времен t_r и t_d), как следует из полученных выражений (7) и (10), необходимо увеличивать концентрации электронно-дырочных пар $N_0^{(e-h)}$ и кислорода в атмосфере $N_0^{(O_2)}$ вблизи поверхности нити. Первый параметр, как показывают наши эксперименты, варьируется интенсивностью излучения. Спектральный состав УФ также сильно влияет на быстродействие IZO-сенсоров. Оценка диапазона эффективного воздействия на нанонити УФ по интенсивности, дозам и спектру может служить предметом дальнейших исследований.

Финансирование работы

Результаты получены в рамках выполнения государственного задания Минобрнауки РФ № 16.5857.2017/8.9.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Liao M., Sumiya M., Sang L. // *Sensors*. 2013. V. 13. P. 10482–10518.
- [2] Редька Д.Н., Мухин Н.В., Захаров И.Г. // *ЖТФ*. 2016. Т. 86. В. 11. С. 140–141.
- [3] Leonardì S.G. // *Chemosensors*. 2017. V. 5. P. 17 (1–28).
- [4] Воробьева Н.А. Нанокристаллический ZnO(M) (M = Ga, In) для газовых сенсоров и прозрачных электродов. Канд. дис. М.: МГУ, 2015. 180 с.
- [5] Markova N.P., Berezina O.Ya., Avdeev N.A., Pergament A.L. // *Adv. Mater. Sci. Eng.* 2018. V. 2018. P. 6351620 (1–6).
- [6] Özgür Ü., Alivov Ya.I., Liu C., Teke A., Reshchikov M.A., Doğan S., Avrutin V., Cho S.-J., Morkoç H. // *J. Appl. Phys.* 2005. V. 98. P. 041301 (1–103).
- [7] Фори Е.А., Фори П.А., Кашкаров П.К. // *ФТП*. 2015. Т. 49. В. 9. С. 1184–1188.