

06;07;12

Детекторы УФ-излучения на основе нанокристаллических пленок ZnO

© В.А. Кривченко, Д.В. Лопаев, П.В. Пащенко, В.Г. Пирогов, А.Т. Рахимов, Н.В. Суетин, А.С. Трифонов

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
 Научно-исследовательский институт ядерной физики,
 119992 Москва, Россия
 e-mail: victi81@mail.ru

(Поступило в Редакцию 20 августа 2007 г.)

Нанокристаллические пленки оксида цинка, осажденные методом магнетронного ВЧ-распыления, использовались в качестве рабочего материала для создания УФ-детекторов. Было исследовано влияние режимов осаждения оксида цинка на фотоэлектрические свойства УФ-детекторов. С помощью атомного силового микроскопа проведено сопоставление эффективности УФ-детекторов с топологией их поверхности.

PACS: 72.80.Ey, 73.40.Sx, 73.50.Pz, 73.63.Bd

Введение

Оксид цинка (ZnO) является широкозонным полупроводником с шириной запрещенной зоны, равной примерно 3.3 eV [1]. Это обстоятельство, а также высокая энергия связи экситонов в нем при комнатной температуре делают данный материал привлекательным для создания ультрафиолетовых (УФ) светодиодов [2–4]. В применении к солнечно-слепым фотодетекторам (УФ-детекторам) [5–7] и газовым сенсорам [8] основным преимуществом ZnO по сравнению с другими материалами является его прозрачность в видимой области излучения, а также высокая термо- и химическая стабильность [9].

К настоящему времени в литературе описано несколько достаточно эффективных УФ-детекторов, созданных на основе монокристаллического ZnO [6], поликристаллических пленок [5], а также пленок, состоящих из нанокристаллов оксида цинка [7]. Так, использование монокристаллического оксида цинка высокой частоты позволяет достичь эффективности УФ-фотодетектора почти 61%, однако такая технология достаточно дорогостоящая, размеры образцов весьма ограничены, и требуются специальные подложки. Для нанокристаллических пленок ZnO максимальная эффективность УФ-детектирования — 18% — достигнута на основе многослойной структуры $p-i-n$ (толщина слоев: n -ITO 50, i -ZnO 200, p -NiO 20 nm) на стеклянной подложке [7]. Недостатком является то, что такие структуры, как правило, подвержены деградации в результате электрохимических реакций на границах слоев. Фотодетекторы, созданные на основе поликристаллического ZnO в работе [5], также имеют высокую квантовую эффективность (44.9%). Однако их создание связано с использованием сапфировых подложек, многоступенчатого напыления ZnO и температурной обработки пленки. Все это может привести к существенному усложнению технологии изготовления таких фотодетекторов.

В рамках настоящей работы разработана и исследована более простая и стабильная конструкция УФ-детектора на основе нанокристаллических пленок ZnO, которые осаждались методом магнетронного распыления в высокочастотном (ВЧ) разряде. Было исследовано влияние различных типов распыляемых мишеней, а также режимов осаждения пленок ZnO на фотоэлектрические свойства УФ-детекторов. Кроме того, проведено сопоставление эффективности УФ-детектора с топологией его поверхности, полученной с помощью атомного силового микроскопа (АСМ).

Эксперимент

Пленки оксида цинка осаждались на стеклянные пластины, на которых предварительно были созданы системы электродов. Электроды осаждались методом магнетронного напыления Ti (толщиной 50 nm) и далее Au (толщиной 50 nm). Топология электродов создавалась методом оптической литографии. В экспериментах использовалась встречно-штыревая система электродов с расстоянием 10 и 20 μm (см. рис. 1, *a, b*). Далее, поверх электродов методом магнетронного ВЧ-распыления наносилась пленка ZnO с толщиной порядка 2 μm . В экспериментах использовалось два типа мишеней: первый тип — Zn (99,9%), второй тип — спрессованный порошок ZnO (99,9%). Диаметр каждой из мишеней составлял 130 mm. Расстояние между подложкой и мишенью было равно 70 mm. Мощность ВЧ-разряда — 80–100 W. Рабочее давление распыляющего газа (Ar либо Ar + O₂) было равно 1–1.33 Pa. Температура подложки во время эксперимента не превышала 500 K. Особенностью конструкции распылительного узла являлось наличие дополнительной магнитной системы, размещенной напротив одного из магнетронов [10] (расстояние от подложки до полюсов магнитов дополнительной магнитной системы — 10 mm). В магнетронах и дополнительной магнитной системе применялись Co–Sm магниты

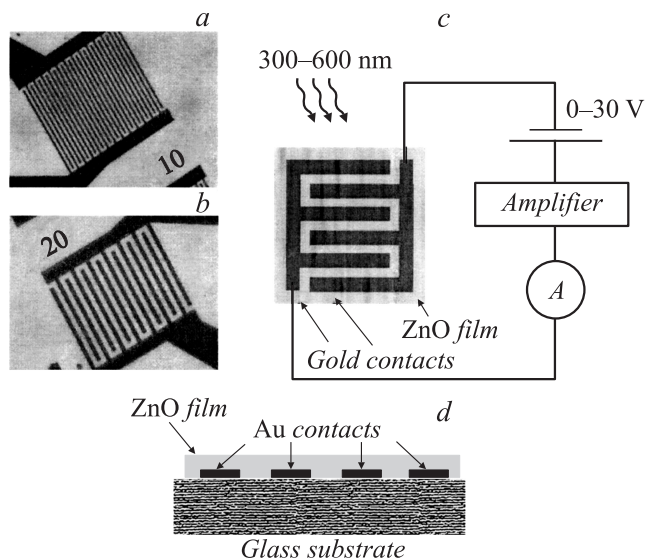


Рис. 1. *a, b* — изображение использованных подложек с оптического микроскопа, *c* — схема эксперимента по исследованию фотоэлектрических свойств УФ-детекторов, *d* — схематическое изображение УФ-детектора в разрезе (масштаб не выдержан).

КС–37 (остаточная магнитная индукция ≥ 0.77 Т, коэрцитивная сила 1300 кА/см, магнитная энергия 55 кДж/м³). Конструкция дополнительной магнитной системы позволяет увеличить степень кристалличности выращиваемых пленок [11].

Всего было получено четыре типа образцов, основное различие которых заключалось, прежде всего, в разных режимах осаждения ZnO. Размер каждого из фотодетекторов составил примерно $510 \times 510 \mu\text{m}$. Режимы, которые использовались в экспериментах, представлены в таблице. Для измерения фотоэлектрических свойств между контактами прикладывалась разность потенциалов от 0 до 30 В, в то время как пленка ZnO облучалась светом от ксеноновой лампы в спектральном диапазоне 300–600 нм. Выделение из общего спектра необходимого узкого интервала длин волн производилось с помощью монохроматора. Плотность потока излучения принимала значения от 1 до $760 \mu\text{W}/\text{cm}^2$.

Параметры экспериментов по напылению пленок ZnO методом магнетронного ВЧ-распыления

Условное обозначение	Тип мишени	Состав газовой смеси
<i>A</i>	Zn (99.9%)	50% Ar, 50% O ₂
<i>B</i>	Zn (99.9%)	33% Ar, 67% O ₂
<i>C</i>	Спрессованный порошок ZnO (99.9%)	100% Ar
<i>D</i>	Спрессованный порошок ZnO (99.9%)	90% Ar, 10% O ₂

Для калибровки абсолютной интенсивности излучения во всем исследованном спектральном диапазоне использовался радиометр абсолютной мощности. Во время эксперимента регистрировался фототок, протекающий через пленку ZnO. На рис. 1, *c* представлена схема такого эксперимента. Для характеристики морфологии пленок их поверхность исследовалась атомным силовым микроскопом. Область сканирования составляла квадрат площадью примерно $1 \mu\text{m}^2$. Кроме того, пленки исследовались с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ).

Результаты и обсуждение

Сканирующая электронная микроскопия показала, что осажденные пленки представляют собой однородные слои толщиной несколько микрон (рис. 2). Исследование скола пленок с более высоким разрешением СЭМ показало, что они состоят из столбчатых кристаллитов с типичной шириной 10 нм.

Из результатов исследований АСМ видно, что морфология поверхности всех образцов существенно различна. На рис. 3 и 4 изображены снимки с АСМ и распределения шероховатости поверхности соответственно. По полуширинам этих распределений можно судить о степени неоднородности морфологии пленок. Так, средняя шероховатость образца *A* составила 15 нм при полуширине распределения 10 нм (см. рис. 4). Увеличение концентрации кислорода в распыляющей газовой смеси до 67% приводит к тому, что средняя шероховатость поверхности возрастает до 37 нм. Другими словами, поверхность пленки ZnO становится более неоднородной (пленка *B* на рис. 3, 4). Видно, что полуширина распределения возрастает до 22 нм (см. рис. 4, образец *B*). Пленки *C* и *D*, полученные распылением порошковой мишени ZnO, имеют также сильно различающуюся морфологию, зависящую от концентрации кислорода в рабочей газе. Так, у пленки *C* максимум и полуширина распределения шероховатости принимают значения 20 и 10 нм соответственно, что на 16 и 8 нм выше аналогичных значений

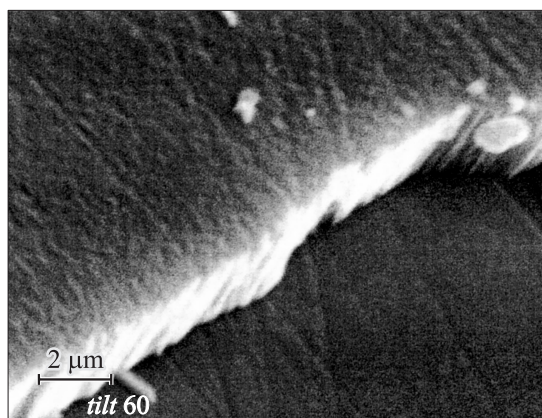


Рис. 2. Изображение СЭМ скола пленки ZnO.

у образца *D* (рис. 4). Следует заметить, что поверхность образцов *C* и *D* включает отдельные агломераты ZnO. По-видимому, это связано с тем, что само распыление порошковой мишени является неоднородным, т.е. с поверхности мишени на подложку осаждаются уже сформированные кристаллиты ZnO различного размера.

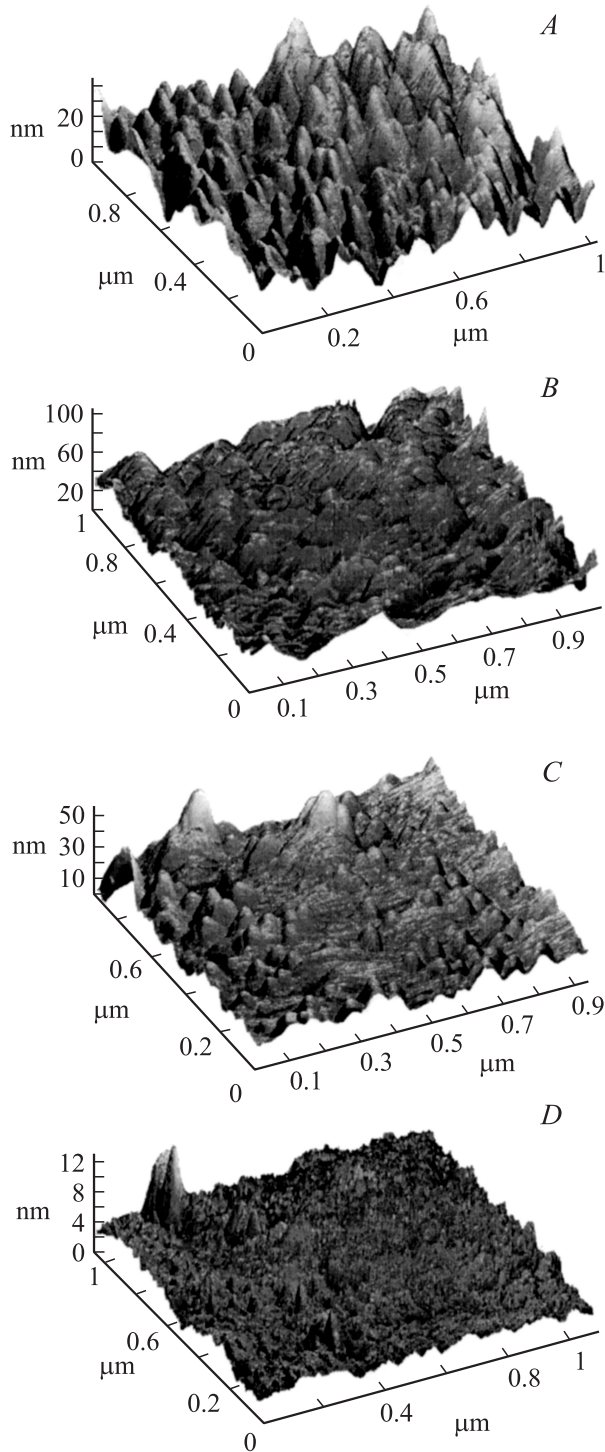


Рис. 3. Снимки АСМ УФ-детекторов, выращенных методом магнетронного ВЧ-распыления при различных условиях. *A, B, C, D* соответствуют условиям роста в таблице.

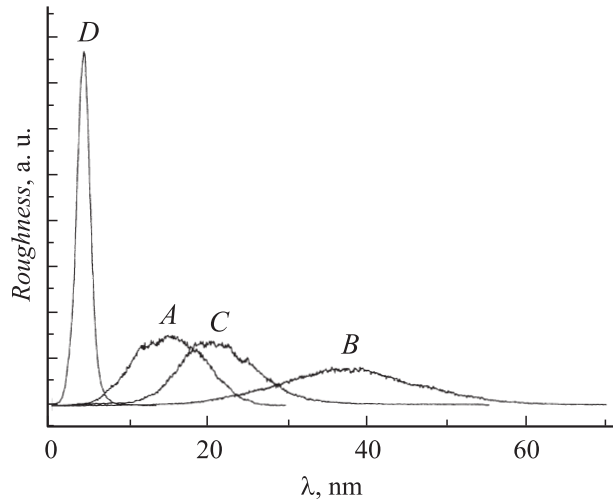


Рис. 4. Распределение шероховатости поверхности УФ-детекторов, полученные на основе анализа снимков АСМ (рис. 2).

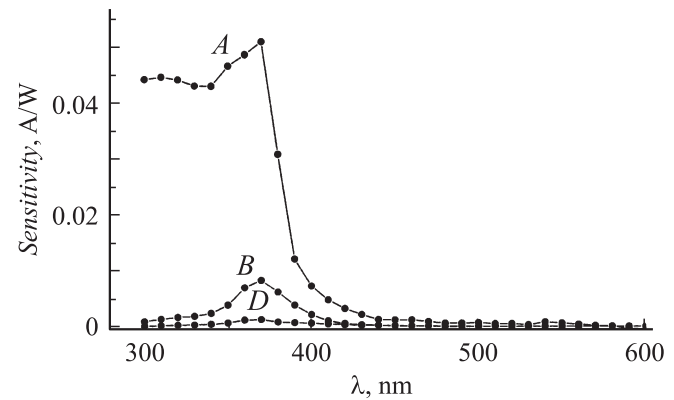


Рис. 5. Зависимость чувствительности УФ-детекторов от длины волны падающего на них излучения. Величина зазора между золотыми контактами — $10\ \mu\text{m}$.

На рис. 5 представлены зависимости чувствительности пленочных фотодетекторов ZnO от длины волны падающего излучения. Видно, что по мере смещения длины волны в УФ-область чувствительность резко возрастает. Ее максимум приходится на длину волны $370\ \text{nm}$, что как раз соответствует ширине запрещенной зоны в ZnO ($3.3\ \text{eV}$). Спад чувствительности в коротковолновой области излучения может быть связан с собственным поглощением оксида цинка и рождением горячих экситонов [12]. Следует заметить, что наиболее эффективным фотодетектором оказался тот, который был выращен в наиболее „однородных“ условиях *A* (см. таблицу). Максимум чувствительности этого фотодетектора достигает $0.054\ \text{A/W}$, что соответствует квантовой эффективности около 18%. Соотношение для оценки квантовой эффективности принималось равным $\frac{N_e}{N_p E}$, где N_e — число родившихся электронов, N_p — число падающих фотонов, E — энергия падающего излучения (в электронвольтах). Отметим, что для фотодетектора *A* темновой ток соста-

вил $1 \cdot 10^{-12}$ А при напряжении 3 В и линейно возрастал до значения $3.3 \cdot 10^{-11}$ А при увеличении напряжения до 30 В.

Пороговые характеристики по отношению к току фотоэлектронов продемонстрировали только три образца из четырех. Пленка С была изначально сильно проводящей, так что фототок в ней почти не регистрировался — независимо от длины волны падающего света. Возможно, это связано с тем, что в процессе ее роста образовывался избыточный цинк, который выступил в пленке ZnO в качестве легирующей примеси, а в самой пленке начал преобладать донорный механизм проводимости [1].

На рис. 6 представлена зависимость фототока от напряжения между контактами при фиксированной интенсивности и длине волны падающего излучения 370 нм. Как видно, наиболее эффективный сбор носителей заряда наблюдается для образца А, что коррелирует с результатами, представленными на рис. 5. Кроме того, была исследована зависимость максимального значения чувствительности детектора от расстояния между золотыми контактами. Результаты данных измерений показаны на рис. 7. Видно, что с уменьшением расстояния чувствительность фотодетектора растет. Это говорит о необходимости оптимального сочетания между длиной сбора носителей заряда и величиной зазора между контактами.

Вклад в величину фототока могут дать лишь те неравновесные носители заряда, которые под действием внешнего поля успеют за свое время жизни дойти до контактов. С другой стороны, время жизни электронов и дырок в полупроводнике зависит от наличия в нем структурных дефектов и ловушек. В отсутствие дополнительных легирующих примесей структурные нарушения в кристалле оксида цинка можно связать с вакансиями кислорода и цинка, а также с точечными дефектами, образованными внедренными в междоузлие атомами О и Zn. Условия роста с избыточной концентрацией кислорода приводят

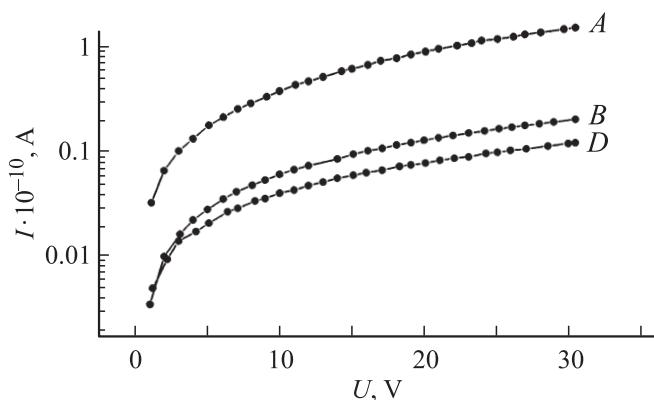


Рис. 6. Зависимость фототока от напряжения между золотыми контактами при фиксированной интенсивности (примерно $270 \mu\text{W}/\text{cm}^2$) и длине волны падающего излучения 370 нм. Величина зазора между золотыми контактами — 10 μm .

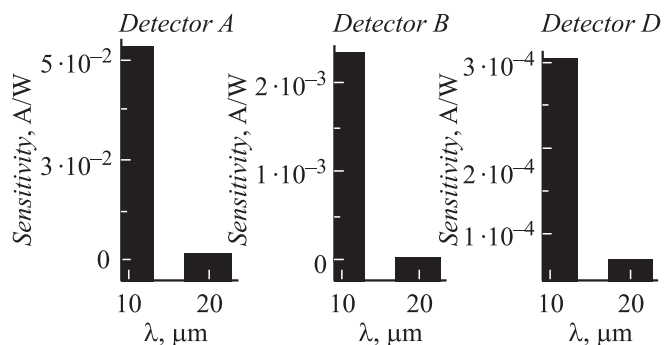


Рис. 7. Зависимость чувствительности детекторов от величины зазора между золотыми контактами при длине волны падающего излучения 370 нм.

к тому, что доминирующее число дефектов в выращенной структуре будет образовано вакансиями цинка (V_{Zn}) [13]. Кроме того, спектры рентгеновского рассеяния кристаллического ZnO [14,15] указывают на то, что увеличение доли кислорода в распыляющей смеси газов может приводить к образованию более дефектной структуры. Таким образом, разницу в кривых на рис. 4–7 можно объяснить тем, что используемые в настоящей работе режимы осаждения пленки приводят к различной концентрации структурных дефектов и ловушек и, как следствие, — к различной эффективности полученных фотодетекторов. Относительно низкая чувствительность фотодетекторов, полученных из порошковой мишени, по-видимому, связана с сильным нарушением стехиометрии, что также приводит к образованию дефектов, влияющих на подвижность неравновесных носителей заряда.

Как было замечено выше, в работе [6] эффективность фотодетектора на основе контакта металл–ZnO составила почти 61%, что более чем в три раза выше эффективности, полученной нами. Однако авторы этой работы использовали монокристалл оксида цинка высокой частоты, что оказывает существенное влияние на размеры детектора и его стоимость. Производство УФ-детекторов на основе поликристаллических пленок оксида цинка, полученных методом магнетронного ВЧ-распыления (как в данной работе) является, по нашему мнению, гораздо более дешевым. К тому же с помощью такого метода можно создавать УФ-детекторы достаточно больших размеров и обладающих большой обнаружительной способностью.

Заключение

В рамках данной работы методом магнетронного ВЧ-распыления на стеклянных подложках со встречно-штыревой системой электродов (расстояние между электродами составило 10 и 20 μm) были получены УФ-детекторы на основе ZnO. Было исследовано влияние режимов осаждения и типа распыляемой мишени на фотоэлектрические свойства УФ-детекторов.

Максимальная квантовая эффективность полученных УФ-детекторов составила 18%, что соответствует режиму осаждения пленки при 50% Ag и 50% O₂. Темновой ток такого фотодетектора составил не более $3.3 \cdot 10^{11}$ А при напряжении 30 В. Исследовано влияние концентрации кислорода в рабочем газе на чувствительность фотодетектора. Образцы, выращенные с использованием металлической распыляемой мишени Zn, обладали более высокой эффективностью детектирования УФ-фотонов по сравнению с образцами, полученными из порошковой мишени. Данное обстоятельство, по-видимому, связано с уменьшением степени кристалличности пленки ZnO, а также с увеличением концентрации ловушек неравновесных носителей заряда.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № НШ-7101.2006.2).

Авторы выражают благодарность Д. Преснову за разработку и создание электродов, Е.А. Жукову за предоставленное оборудование для проведения оптических измерений и М.А. Тимофееву за измерения СЭМ.

Список литературы

- [1] Alivov I, Liu C., Teke A. et al. // J. Appl. Phys. 2005. Vol. 98. P. 041 301.
- [2] Osinsky A., Dong J.W., Kauser M.Z. et al. // Appl. Phys. Lett. 2004. Vol. 85. N 19. P. 4272.
- [3] Xu W.Z., Ye Z.Z., Zeng Y.J. et al. // Appl. Phys. Lett. 2006. Vol. 88. P. 173 506.
- [4] Wei Z.P., Lu Y.M. et al. // Appl. Phys. Lett. 2007. Vol. 90. P. 042 113.
- [5] Young S.J. et al. // J. Electrochem. Soc. 2007. Vol. 154. N 1. P. H26.
- [6] Endo H., Sugibuchi M. et al. // Appl. Phys. Lett. 2007. Vol. 90. P. 121 906.
- [7] Wang K., Vygranenko Y., Nathan A. // J. Appl. Phys. 2007. Vol. 101. P. 114 508.
- [8] Tomchenko A.A., Harmer G.P., Marquis B.T. et al. // Sensor Actuat. B. 2003. Vol. 93. P. 126.
- [9] Du Ahn B. et al. // Thin Solid Films. 2008. Vol. 516. N7. P. 1382.
- [10] Белянин А.Ф., Кривченко В.А., Лопачев Д.В., Павлушкин Л.В., Пащенко П.В., Пирогов В.Г., Поляков С.Н., Суетин Н.В. // „Современные информационные и электронные технологии“. Тр. 7-й Междунар. научн.-практич. конф. Одесса: МПП Украины, 2006. Т. 2. С7 101.
- [11] Белянин А.Ф., Кривченко В.А., Лопачев Д.В., Павлушкин Л.В., Пащенко П.В., Пирогов В.Г., Поляков С.Н., Суетин Н.В., Сушенцов Н.И. // Технология и конструирование в электронной аппаратуре. 2006. № 6. С. 48.
- [12] Бланк Т.В., Гольдберг Ю.А. и др. // ФТП. 2003. Т. 37. Вып. 8. С. 968.
- [13] Kohan A.F., Ceder G., Morgan D. et al. // Phys. Rev. B. 2000. Vol. 61. P. 15 019.
- [14] Hsieh P.T., Chena Y.C., Kaob K.S. et al. // Phys. B. 2007. Vol. 392. P. 332.
- [15] Ma Q.B., Ye Z.Z. et al. // Mater. Lett. 2007. Vol. 61. P. 2460.