

УФ фотоприемник на основе наностержней и пленок оксида цинка

Д.А. Жилин, Н.В. Лянгузов, Е.М. Кайдашев

Оксид цинка является прямозонным полупроводником (ширина запрещенной зоны 3.37 эВ, энергия связи экситона ~60 мэВ) и обладает большими потенциальными возможностями применения в качестве материала для фотоприемников [1], светодиодов [2], прозрачных контактов, элементов солнечных ячеек [3] и других элементов для тонкопленочной электроники и оптоэлектроники [4, 5].

Помимо пленочных структур, в последнее время значительно возрос интерес к одномерным наноструктурам оксида цинка (например, наностержням и нанопроволокам), как для фундаментальных исследований, так и для потенциальных приложений в наноустройствах из-за таких специфических характеристик, как размерные квантовые эффекты и большая поверхностная площадь. Высокая адсорбционная способность одномерных наноструктур ZnO делает их привлекательными для хемо- и биосенсоров [6]; радиационная стойкость, прозрачность в видимом диапазоне электромагнитного излучения и прямая широкая запрещенная зона – для лазеров [7], светоизлучающих диодов [8] и ультрафиолетовых (УФ) фотоприемников [9].

В рамках данной работы проводились исследования фотодетектора на основе двойного барьера Шоттки Au/ZnO(наностержни), обладающего фоточувствительностью в УФ области спектра за счет большой ширины запрещенной зоны ZnO. Такие фотодетекторы могут применяться во всех областях, где необходим контроль УФ излучения, например, для мониторинга УФ солнечной радиации, контроля УФ излучения в воздухо- и водообеззараживающих установках [10]. На данный момент существуют работы, в которых проводились исследования аналогичных структур. Так, в работе [11] изучался фотодетектор на основе барьера Шоттки со структурой

Au/Cr/ZnO(пленка) а в работе [12] – фотодетектор на основе наностержней ZnO выращенных гидротермальным методом, и в качестве металлического контакта для формирования барьера Шоттки использовалась платина: Pt/ZnO(наностержни).

Целью данной работы является изготовление и исследование фотоэлектрических свойств структуры на основе барьера Шоттки: Au/ZnO(наностержни)/ZnO(пленка)/ZnO(наностержни)/Au (металл – полупроводник – металл).

Для изготовления фоточувствительной структуры использовалась подложка Si. Ее очистка производилась по двустадийной методике: кипячение на водяной бане в ацетоне и затем в растворе перекиси водорода (H_2O_2) и уксусной кислоты (CH_3COOH – 9% водный раствор) с соотношением 1:1 по объему. Удаление оксидной пленки SiO_2 не производилось для исключения возможности формирования гетероперехода n-ZnO/p-Si. Осаждение тонкой пленки ZnO проводилось методом импульсного лазерного напыления (ИЛН) в атмосфере кислорода, $P(O_2) = 2 \times 10^{-2}$ мБар, при температуре подложки $500^\circ C$, расстояние мишень - подложка – 50 мм. Для абляции мишени ZnO использовался эксимерный KrF-лазер с длиной волны 248 нм, частотой $f = 10$ Гц. Плотность потока энергии лазерного импульса составляла $\sim 2,3$ Дж/см². Пленка ZnO выполняла в данном случае роль буферного подслоя для снижения барьера зарождения при росте наностержней ZnO.

Синтез наностержней ZnO производился методом карботермического синтеза [13-15]. В качестве прекурсора использовалась прессованная таблетка из порошка ZnO и C (1:1, по молярной массе). Синтез проходил при температуре $950^\circ C$, в течении 10 минут, выход на режим до необходимой температуры – 34 мин. Поток Ar – 200 см³/мин, давление – 20 мБар. Расстояние между таблеткой прекурсора и подложкой – 50 мм. На рис. 1 показан снимок наностержней ZnO, полученный с помощью сканирующего электронного микроскопа (SEM Zeiss Supra 25).

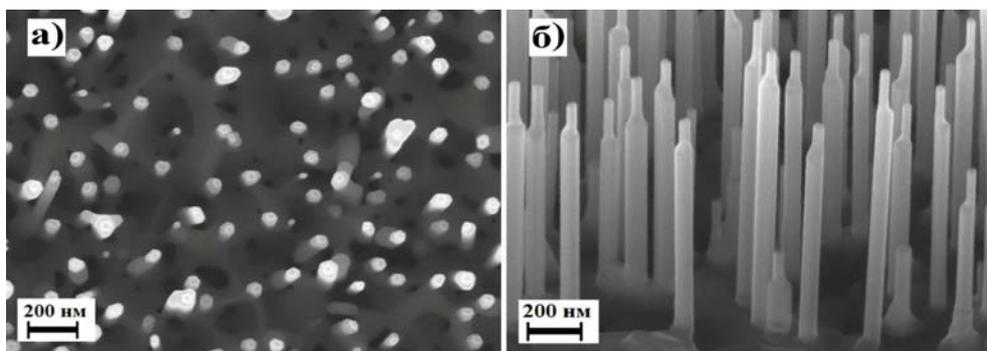


Рис. 1. SEM изображение массивов наностержней ZnO: а) – вид сверху; б) – под углом 30° к поверхности подложки.

После синтеза наностержней ZnO, на их поверхности, через маску, были осаждены контакты Au методом ИЛН при комнатной температуре, в вакууме $P = 2 \times 10^{-5}$ мБар, расстоянии мишень - подложка – 50 мм, длине волны лазерного излучения $\lambda = 248$ нм, частоте $f = 10$ Гц, плотности энергии – $3,7$ Дж/см². При напылении структура располагалась под углом 45° к оси факела, для равномерного осаждения золота на поверхность наностержней ZnO. Таким образом, была получена структура на основе барьера Шоттки: Au/ZnO(наностержни)/ZnO(пленка)/ZnO(наностержни)/Au (рис. 2).

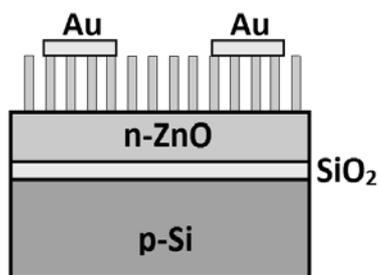


Рис. 2. Схематическое изображение структуры

Au/ZnO(наностержни)/ZnO(пленка)/ZnO(наностержни)/Au на подложке Si.

В спектре фотолюминесценции наностержней ZnO (рис. 3) наблюдается высокий пик в зеленой области спектра (с максимумом на длине волны ~ 510 нм), что характеризует наличие большого количества дефектов [16], связанных с высоким дефицитом по кислороду. Как правило данное явление наблюдается при температуре синтеза 650°C и выше как для пленок, так и для наностержней ZnO. А пик на длине волны ~ 379 нм соответствует экситонному поглощению в ZnO. Снятие спектра фотолюминесценции и

засветка при проведении фотоэлектрических измерений проводилась в одной и той же области наностержней структуры.

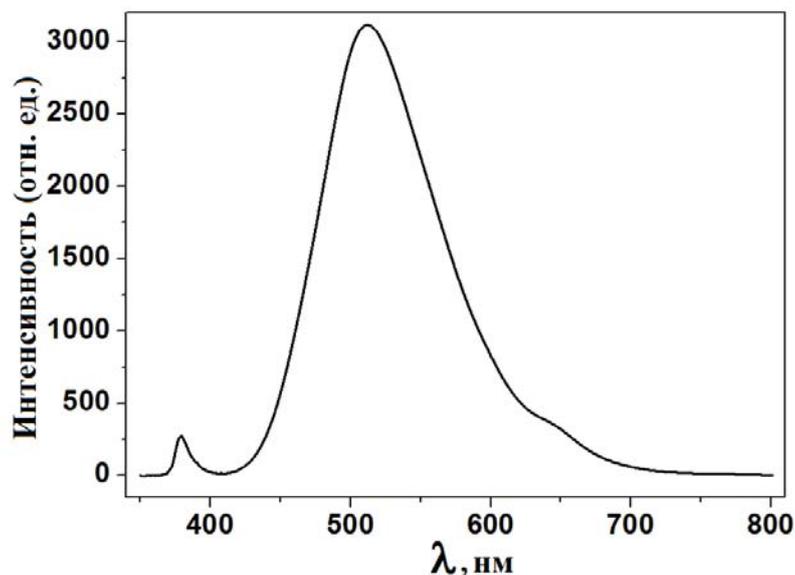


Рис. 3. Спектр фотолюминесценции наностержней ZnO.

Проведение фотоэлектрических измерений проводилось при засветке структур красным ($\lambda = 631$ нм), зеленым ($\lambda = 518$ нм) и синим ($\lambda = 405$ нм) светодиодами, а также HeCd лазером ($\lambda = 325$ нм). Мощность засветки составляла около 0,7 мВт, ширина спектральной линии для светодиодов ~10 нм.

Вольт-амперная характеристика фотодетектора (рис. 4) на основе барьера Шоттки – металл-полупроводник-металл (Au/ZnO(наностержни)/ZnO(пленка)/ZnO(наностержни)/Au) показывает, что данная структура обладает светочувствительностью как в видимой, так и в ультрафиолетовой области спектра. Токовая чувствительность по световому потоку при прямом напряжении смещения 7В составляет 0,14 А/Вт – для длины волны 325 нм, 0,18 А/Вт – для 405 нм, 0,18 А/Вт – для 518 нм и 0,16 А/Вт для 631 нм.

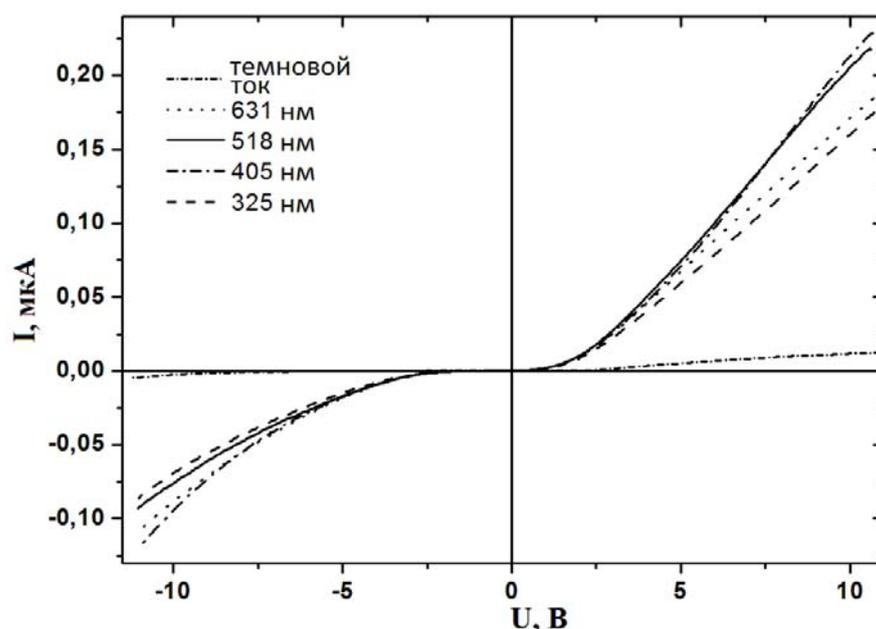


Рис. 4. ВАХ фоточувствительной структуры

Au/ZnO(наностержни)/ZnO(пленка)/ZnO(наностержни)/Au.

Так как ширина запрещенной зоны у оксида цинка составляет 3.37 эВ (соответствует энергии фотонов с длиной волны ~ 375 нм), то чувствительность на длине волны 325 нм легко объясняется собственным поглощением ZnO, то есть фотоны обладают большей энергией, чем ширина запрещенной зоны полупроводника и поэтому происходит оптическое возбуждение электронов из валентной зоны в зону проводимости. Затем происходит разделение зарядов на барьере Шоттки. Но, помимо этого, как видно из рис. 4, данная структура обладает фоточувствительностью и в видимой области спектра. Это объясняется наличием большого количества дефектов, о чем свидетельствует спектр фотолюминесценции (рис. 3), связанных с дефицитом по кислороду, наличие которых приводит к появлению дополнительных уровней в запрещенной зоне ZnO [14]. То есть, если дефектные уровни находятся в запрещенной зоне оксида цинка, то для перехода электронов между этими уровнями и зонами ZnO требуется меньшее количество энергии. В этом случае генерация носителей заряда будет происходить даже при возбуждении светом с энергией квантов ниже ширины запрещенной зоны оксида цинка.

Выводы

В результате данной работы был разработан и изготовлен экспериментальный образец фоточувствительной структуры на основе барьера Шоттки: Au/ZnO(наностержни)/ZnO(пленка)/ZnO(наностержни)/Au. Оптимизированы параметры для карботермического метода синтеза наностержней ZnO и для импульсного лазерного напыления золота и тонких пленок оксида цинка. При прямом напряжении смещения 7В токовая чувствительность по световому потоку для данного фотодетектора составляет 0,14 А/Вт – для длины волны 325 нм, 0,18 А/Вт – для 405 нм, 0,18 А/Вт – для 518 нм и 0,16 А/Вт для 631 нм. Фоточувствительность в видимой области спектра связана с наличием большого количества дефектов в ZnO наностержнях, связанных с дефицитом по кислороду. За счет чувствительности в УФ области спектра такие структуры могут применяться в различных устройствах, где требуется контроль УФ излучения.

Литература:

1. Mridha S. and Basak D. Ultraviolet and visible photoresponse properties of n-ZnO/p-Si heterojunction. // J. Applied Physics. 2007. Vol. 101. P. 08102.
2. Dae-Kue Hwang, Min-Suk Oh, Jae-Hong Lim and Seong-Ju Park. ZnO thin films and light-emitting diodes. // Journal Of Physics D: Applied Physics. 2007. V. 40. P. 387-412.
3. Cheng-Pin Chen, Pei-Hsuan Lin, Liang-Yi Chen, Min-Yung Ke, Yun-Wei Cheng and Jian Jang Huang. Nanoparticle-coated n-ZnO/p-Si photodiodes with improved photoresponsivities and acceptance angles for potential solar cell applications // Nanotechnology. 2009. Vol. 20. P. 245204.
4. Pau J. L., Piqueras J., Rogers D. J., Hosseini Teherani F., Minder K., McClintock R., and Razeghi M. On the interface properties of ZnO/Si electroluminescent diodes. // J. Applied Physics. 2010. Vol. 107. P. 033719.
5. Lee J. H., Lee J. Y., Kim J. J. and Kim H. S. Dependence of the Diode Characteristics of n-ZnO/p-Si (111) on the Si Substrate Doping. // J. of the Korean Physical Society. 2010. Vol. 56. No. 1. P. 429-433.

6. Li Q. H., Wan Q., Liang Y. X., and Wang T. H. Electronic transport through individual ZnO nanowires. // *Applied Physics Letters*. 2004. V. 84. N. 22. P. 4556-4558.
7. Marijn A. M. Versteegh, Danieol Vanmaekelbergh, and Jaap I. Dijkhuis. Room-Temperature Laser Emission of ZnO Nanowires Explained by Many-Body Theory. // *Physical Review Letters*. 2012. PRL. 108. 157402. P. 1-5.
8. Sang Wuk Lee, Hak Dong Cho, Gennady Panin, and Tae Won Kang. Vertical ZnO nanorod/Si contact light-emitting diode. // *Applied Physics Letters*. 2011. V. 98. 093110. P. 1-3.
9. Heo Y.W., Norton D.P., Tien L.C., Kwon Y., Kang B.S., Ren F., Pearton S.J., LaRoche J.R. ZnO nanowire growth and devices. // *Materials Science and Engineering R*. 2004. V. 47. P. 1-47.
10. Zhen Bi, Xiaodong Yang, Jingwen Zhang, Xuming Bian, Dong Wang, Xinan Zhang, Xun Hou. A Back-Illuminated Vertical-Structure Ultraviolet Photodetector Based on an RF-Sputtered ZnO Film. // *Journal of Electronic Materials*. – 2009. – V. 38. – №4. – P. 609-612.
11. Ghusoon M Ali, Chakrabarti P. ZnO-based interdigitated MSM and MISIM ultraviolet photodetectors. // *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2010. V. 43. 415103. P. 1-8.
12. Hai Zhou, Guojia Fang, Nishuang Liu, Xingzhong Zhao. Ultraviolet photodetectors based on ZnO nanorods-seed layer effect and metal oxide modifying layer effect. // *Nanoscale Research Letters*. 2011. V. 6:147. P. 1-6.
13. Лянгузов Н.В., Кайдашев Е.М., Захарченко И.Н., Бунина О.А. Оптимизация карботермического синтеза массивов микро- и наностержней оксида цинка и их морфометрических параметров. // *Письма в ЖТФ*. 2013. Т. 39. Вып. 17. С. 27-34.
14. Лянгузов Н.В., Дрюков А.Г., Кайдашев Е.М., Галий И.В. Получение и исследование морфологии массивов микро- и наностержней ZnO на подложках Si с пленочным подслоем ZnO [Электронный ресурс] // «Инженерный вестник Дона», 2011, №4. – Режим доступа:

<http://www.ivdon.ru/magazine/archive/n4y2011/522> (доступ свободный) –
Загл. с экрана. – Яз. рус

15. Лянгузов Н.В. Исследование роста наностержней ZnO в методике карботермического синтеза на тонкопленочных подслоях ZnO:Ga [Электронный ресурс] // «Инженерный вестник Дона», 2012, №1. – Режим доступа: <http://www.ivdon.ru/magazine/archive/n1y2012/683>– Загл. с экрана. – Яз. рус
16. Alexey A. S., Samuel A. F., Stefan T. B., C. Richard A. C., Huub J. J. van Dam and Paul S. Point defects in ZnO. // Faraday Discussions. 2007. 134. P. 267-282.