ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 9, № 4 (2008) С. 869-882

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 9, № 4 (2008) P. 869-882

УДК 520.8.054

ISSN 1729-4428

А.І. Євтушенко, Г.В. Лашкарьов, В.Й.Лазоренко, В.А. Карпина, В.Д. Храновський

ZnO-детектори ультрафіолетового випромінювання (огляд)

Інститут проблем матеріалознавства імені І. М. Францевича НАН України, вул. Кржижанівського, 3, 03680, Київ, Україна
E-mail: a.ievtushenko@ipms.kiev.ua

Представлено інформацію про основні властивості ZnO, технології його осадження та прототипи детекторів ультрафіолетового випромінювання на його основі. Розглянуто різні типи детекторів, технології та методи їх створення. Проаналізовано вплив властивостей плівок ZnO на характеристики детекторів на їх основі. Наведено проблеми, що постають при створенні детекторів на основі ZnO та можливі шляхи розв'язання цих проблем.

Ключові слова: ZnO, детектор, технологія.

Стаття поступила до редакції 15.07.2008; прийнята до друку 15.09.2008.

Вступ
I. Основні властивості плівок ZnO
II. Технології осадження плівок ZnO
III. Детектори УФ випромінювання
3.1. Фоторезистори.
3.2. Детектори на основі p-n- та гетеропереходів.
3.3. Детектори на основі контакту Шотткі
3.4. Детектори на основі тонкоплівкових транзисторів.
Висновки

Вступ

Потреби медицини, біології, воєнної техніки, дослідження космічних об'єктів, високотемпературних процесів та озонового шару є мотивацією розвитку ультрафіолетової (УФ) фотоелектроніки. Основною задачею останньої є реєстрація слабкого УФ випромінювання на фоні потужного видимого та інфрачервоного випромінювання. Напівпровідникові детектори, особливо детектори з потенційним бар'єром, мають високу ефективність, малу вагу та габарити, здатність інтегрувати сигнал, що детектується. [1].

УФ випромінювання займає спектральну область в інтервалі довжин хвиль $\lambda = 10\text{-}400$ нм [2]. Цю область в більшості випадків ділять на наступні піддіапазони:

Близький ультрафіолет	NUV	400-300 нм
Середній ультрафіолет	MUV	300-200 нм
Далекий ультрафіолет	FUV	200-100 нм
Екстремальний ультрафіолет	EUV	100-10 нм

Зустрічається також інша класифікація:

Глибокий ультрафіолет	DUV	350-190 нм
Ультрафіолет-А	UV-A	400-320 нм
Ультрафіолет -В	UV-B	320-280 нм
Ультрафіолет -С	UV-C	280-200 нм
Ультрафіолет вакуумний	VUV	200-100 нм

Ця класифікація має широкий вжиток.

Для реєстрації УФ випромінювання широко використовують УФ детектори на основі кремнію, проте вони мають такий суттєвий недолік як чутливість у видимому діапазоні, тобто постає необхідність використання дорогих фільтрів [3]. Щоб позбутися від недоліків почали використовувати такі широкозонні напівпровідники як GaN, алмаз, ZnSe, ZnS та ZnO [4].

ZnO викликає значний інтерес для різноманітних прикладних застосувань. Текстуровані плівки ZnO можуть бути застосовані як високоефективні електронні автоемітери. Крім того цей матеріал є перспективним катодолюмінофором. Завдяки значній енергії зв'язку екситонів (60 меВ) можна сподіватися на досягнення ефективної лазерної генерації при кімнатній температурі [5-7]. Варто очікувати створення ефективних світловипромінюючих та лазерних діодів на основі оксиду цинку. Завдяки широкій забороненій зоні (Eg = 3,37 эВ), ZnO можна використовувати для реєстрації UV-A (320-400 нм) випромінювання. При створенні твердих розчинів ZnO з MgO ($Zn_xMg_{1-x}O$), діапазон фоточутливості може бути зсунутий в області UV-B (280-320 нм) та UV-C (200-280 нм).

Варто зазначити, що ZnO привертає значну увагу дослідників для створення детекторів УФ випромінювання тому, що саме цей матеріал є прозорим у видимій та інфрачервоній областях спектру, нешкідливим для навколишнього середовища, термічно та хімічно стійким матеріалом з керованими електричними характеристиками [8]. Оксид цинку має ту ж, що і GaN, кристалічну структуру та оптичні властивості. Проте, порівняно з GaN, оксид цинку характеризується більш низькими температурами та більш простими технологічними процесами осадження плівок [9]. Відповідно, цей матеріал має нижчу вартість. Треба зазначити, що ZnO є технологічним матеріалом, оскільки існує багато методів його осадження.

В огляді проаналізована інформація про лабораторні розробки детекторів УФ випромінювання на основі оксиду цинку та твердого розчину $Zn_xMg_{1-x}O$. Розглянуто технології їх виготовлення, методи створення детекторів різних типів, їх характеристики та проведено їх порівняльний аналіз. Наведено проблеми, що постають при створенні детекторів на онові ZnO та можливі шляхи розв'язання цих проблем.

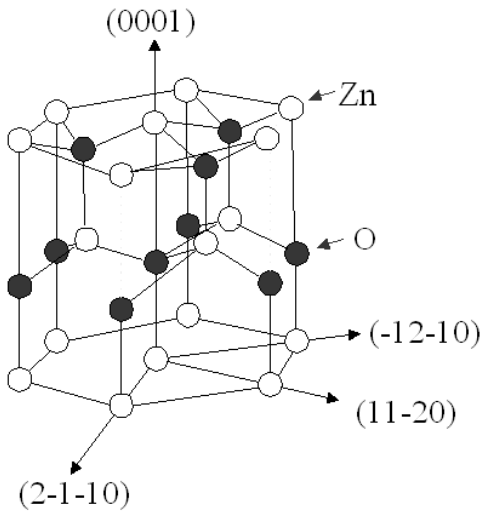
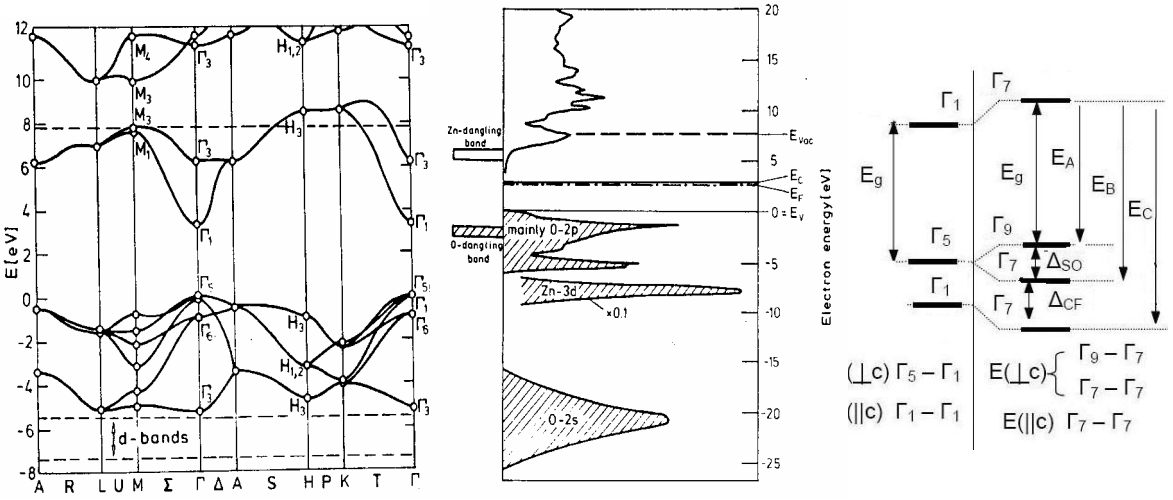


Рис. 1. Кристалічна структура оксиду цинку.

I. Основні властивості плівок ZnO

Оксид цинку при рівноважних умовах кристалізується в гексагональній структурі вюрцита (Рис.1), з періодами гратки a = 0,3250 нм та c = 0,5205 нм.

Зона провідності сформована 4s станами іонів Zn^{2+} (симетрія Γ_1), а валентна зона - 2p станами іонів O^{2-} та 3d рівнями Zn^{2+} (Рис.2(b)). Валентна зона під дією кристалічного поля та спін-орбітальної взаємодії розщеплюється на три підзони A (Γ_{9v}), B(Γ_{7v}) та C(Γ_{7v}) (Рис. 2(c)).



a) b) c)

Рис. 2. Зонна структура (a), густина станів (b) та розщеплення валентної зони завдяки спін-орбітальній (Δ_{SO}) та кристалічного поля (Δ_{CF}) (c) взаємодії в ZnO [10].

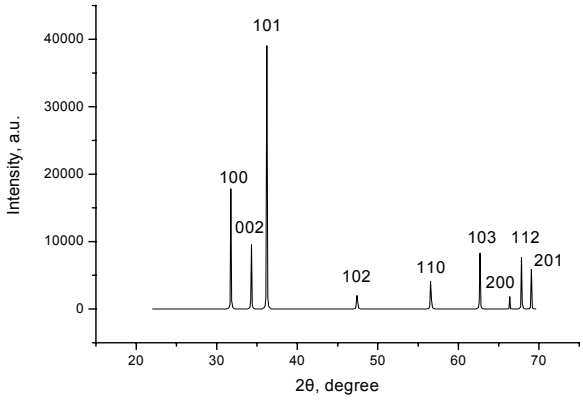


Рис. 3. Спектр рентгенівської дифракції порошку ZnO[11].

При температурі 4.2 К енергетичні зазори між ними й зоною провідності (Γ_7) складають: E_A = 3,437 еВ, E_B = 3,442 еВ, E_C = 3,481 еВ [10]. Відповідно з правилами відбору дозволеними є електронні переходи з валентних зон A и B у зону провідності для $E \perp c$ та з валентної зони C при $E \parallel c$.

На Рис. 3 наведений спектр рентгенівської дифракції порошку ZnO [11]. Найбільш інтенсивними рефлексами, характерними для ZnO, є: (100), (002), (101).

Фізичні властивості ZnO в порівнянні з GaN наведені в Таблиці 1 [8].

Таблиця 1

Порівняльні характеристики ZnO та GaN [8].

Фізичний параметр	**ZnO**	**GaN**
Молекулярна вага	81,389	83,729
Питома вага, г/см^3	5,642	6,11
Просторова група, тип гратки	$P6_3mc$ (Вюрцит)	$P6_3mc$ (Вюрцит)
Період гратки, Å	a=3,250, c=5,205	a=3,189, c=5,206
Температура плавлення, К	2250	1700
Ширина забороненої зони E_g, еВ (КТ)	3,37	3,39
ТК E_g, еВ/К	$-8\cdot10^{-4}$	$-6\cdot10^{-4}$
Енергія зв'язку екситону, меВ	60	21-28
Ефективна маса електрону m^*/m_e	0,24	0,2
Холівська рухливість електронів, см^2/В·с	120	900
Статична діелектрична стала	7,40 для E⊥c 8,49 для E//c	12,2
Оптична діелектрична стала	3,68 для E⊥c 3,72 для E//c	5,35

II. Технології осадження плівок ZnO

Важливою технологічною задачею сучасного напівпровідникового матеріалознавства є одержання високоякісних тонкоплівкових шарів з високим ступенем повторюваності електрофізичних параметрів. Від досконалості технологічних процесів нанесення тонких плівок значною мірою залежать надійність й якість виробів УФ оптоелектроніки, технічний рівень й економічні показники їхнього виробництва. Якість плівок визначається структурними властивостями (епітаксійний характер, полікристалічність, текстура), досконалістю кристалічної структури (відхиленням періодів кристалічної гратки від стандартних, наявністю внутрішніх напружень, концентрацією власних структурних дефектів), шорсткістю, відхиленням від стехіометричного складу, концентрацією домішок, однорідністю плівки в площині й по товщині.

При осадженні плівок оксиду цинку, підкладка суттєво впливає на їх структурні, морфологічні й оптичні властивості [12]. У загальному випадку осадження може відбуватися в режимі самотекстури або епітаксії (пояснення див. нижче). Важливою перевагою ZnO є можливість одержувати плівки хімічними методами, що неможливо для GaN [13].

При осадженні плівок ZnO з газової фази на підкладки аморфного типу йде ріст під дією самотекстури – найбільша швидкість росту плівки оксиду цинку відбувається в напрямку енергетично найбільш вигідного кристалографічного напрямку (0001). Атоми приєднуються до грані, вільна енергія поверхні якої є мінімальною. При цьому відбувається конкурентний ріст зерен у плівці: на початкових стадіях росту плівки зароджуються зерна з різними кристалографічними орієнтаціями, але в процесі конкурентного "виживання" розростаються лише зерна з найбільш енергетично вигідними орієнтаціями за рахунок поглинання менш конкурентно спроможних сусідніх зерен. Визначальним при цьому являється досягнення мінімальної поверхневої енергії сконденсованої плівки. Для оксиду цинку поверхнева енергія для різних площин має величину: (0001) – 1,6 Дж/м^2, (11$\underline{2}$0) – 2,0 Дж/м^2, (10$\underline{1}$0) – 3,4 Дж/м^2 [14]. Тому переважно ростуть зерна в напрямку (0001) - перпендикулярно до підкладки, створюючи, таким чином, переважну орієнтацію кристалітів у плівці.

У випадку осадження на монокристалічну підкладку, кристалографічна орієнтація плівки є наслідком ефекту самовпрорядкування, викликаного дією двох сил: мінімізації вільної поверхневої енергії кристала (самотекстура) і взаємодією між осаджуваним матеріалом і поверхнею підкладки (епітаксія) [15].

При епітаксійному рості атоми Zn "добудовують" кристалічну гратку підкладки, котра і визначає кристалографічну орієнтацію плівки, періоди гратки й механічні напруги в осаджуваних плівках.

Серед способів осадження тонких плівок ZnO варто виділити наступні: магнетронне розпилення (MS - magnetron sputtering) [16], молекулярно-променева епітаксія (MBE - molecular beam epitaxy) [17], імпульсне лазерне осадження (PLD - pulsed laser deposition) [18], хімічне осадження з парової фази

(CVD - chemical vapor deposition) [19], піроліз (SP - spray pyrolysis) [20].

Магнетронне розпилення є методом осадження плівок, який найбільш широко використовують у промисловості. Процес розпилення здійснюється шляхом бомбардування мішені необхідного складу іонами робочого газу й осадження парів ZnO у вигляді плівки на нагріту підкладку. Існує два його типи: розпилення на постійному струмі (DCMS - direct current magnetron sputtering) [21] і радіочастотне (RFMS - radio frequency magnetron sputtering) [22]. Осадження плівок ZnO проводиться в реактивному або нереактивному режимі. У першому випадку використовують суміш газів кисню та аргону й мішень із металевого цинку, в другому - атмосферу аргону з використанням керамічної мішені ZnO. Також застосовують змішані схеми напилення.

Молекулярно-променева епітаксія (МПЕ) є найскладнішим і найбільш вартісним методом. Суть методу полягає в конденсації атомних або молекулярних пучків вихідних речовин на підкладці в надвисокому вакуумі. МПЕ дає можливість одержувати високоякісні плівки заданої товщини, забезпечує контроль стехіометрії й дає можливість легування в процесі осадження.

Імпульсне лазерне осадження плівок передбачає використання випромінювання імпульсного лазера для випару матеріалу і його подальшої конденсації на підкладку. Частота імпульсів азотного лазера 10-20 Гц, а енергетична густина сфокусованого лазерного променя на мішені близько 0,5 - 5 Дж/см^2. Мішень заданого хімічного складу та підкладка, нагріта до температури 300 - 750°C, перебувають у вакуумній камері з робочим тиском аргон-кисневої газової суміші 0,01 - 0,1 Па. Промінь лазера, введений в камеру через кварцове вікно, випаровує керамічну ZnO мішень, а продукти з плазмового факелу випаровування конденсуються на нагріту підкладку.

Осадження ZnO методом піролізу здійснюється як правило при атмосферному тиску й високих температурах підкладки (450 - 650°C). Суть методу полягає в пульверизації на підкладку суміші реагентів, у результаті термічного розкладання яких утворюється оксид цинку.

Метод хімічного осадження з парової (газової) фази відомий давно й інтенсивно використовується для одержання плівок напівпровідникових сполук $A^{III}B^{V}$, $A^{II}B^{VI}$. Суть методу полягає в подачі в робочу камеру вихідних реагентів у газоподібному стані, їхньої наступної реакції й осадженні на підкладку продуктів реакції, зокрема оксиду цинку. Такий спосіб дає можливість одержати якісні стехіометричні плівки ZnO на підкладках значної площі. Однак у звичайному процесі CVD температура підкладки повинна бути досить високої (500 - 700^{0}C), а, крім того, не всі вихідні реагенти можна отримати в газоподібному стані. Тому як вихідні речовини зручніше використати металоорганічні сполуки: у них низька температура термічного розпаду, вони нетоксичні й порівняно низьковартісні. Такий метод називається хімічним

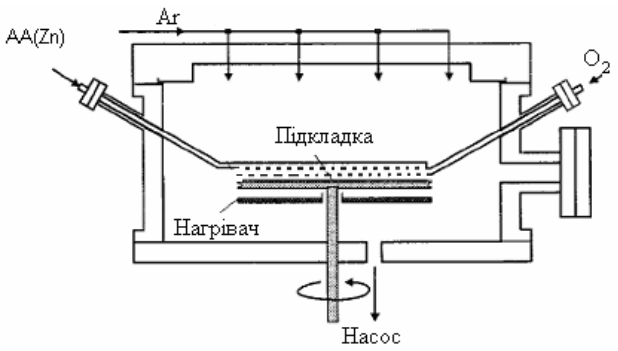


Рис. 4. Схематичне зображення установки металоорганічного хімічного осадження з парової фази плівок ZnO.

осадженням з парової фази з використанням металоорганічних сполук (MOCVD - metalorganic CVD) [23]. Існують також модифікації MOCVD: металоорганічне хімічне осадження із застосуванням плазмового розряду (PEMOCVD - plasma enhanced MOCVD) [24], із застосуванням ультрафіолетового опромінення (Photo-MOCVD) [25] та інші, менш розповсюджені. Принципове зображення установки MOCVD приведено на Рис. 4.

Однієї з модифікацій металоорганічного хімічного осадження з парової фази є технологія PEMOCVD. Суть даного методу полягає у використанні низькотемпературного плазмового розряду при хімічному осадженні. Плазмовий розряд являє собою слабоіонізований газ, що складається із суміші збуджених атомів і молекул, радикалів, електронів та іонів. Наявність у плазмі високоенергетичних частинок, які мають високу кінетичну енергію, створює сприятливі умови для проходження хімічних реакцій і збільшує швидкість їх протікання. Енергія високочастотного електричного поля витрачається на розрив молекулярних зв'язків, за рахунок чого знижується температура процесу.

У відділі матеріалів функціональної електроніки ІПМ роботи по осадженню тонких плівок ZnO методом PEMOCVD почалися з 1987 [26, 27]. Ця технологія є однією з найбільш привабливих для низькотемпературного осадження високоякісних тонких плівок ZnO, яка використовує низьковартісні та нетоксичні металоорганічні вихідні речовини ацетил-ацетонати. Нещодавно ми дослідили структурні, морфологічні, електричні та оптичні властивості чистих та легованих плівок ZnO, осаджених в широкому температурному діапазоні [28] на різних підкладках [29].

Отже, існує значна кількість методів осадження плівок ZnO, кожний з яких дає можливість одержувати плівки в результаті різних фізичних явищ і хімічних реакцій, при використанні вихідних речовин різного типу, при різних температурах підкладки й тисків у камері осадження. Обирати той або інший процес потрібно виходячи з вимог до плівок ZnO, тобто їх необхідних властивостей, областей застосування з врахуванням інших важливих факторів.

III. Детектори УФ випромінювання

Робота напівпровідникових детекторів випромінювання ґрунтується на різних способах перетворення оптичного сигналу в електричний. Для цієї мети використовують ефект фотопровідності, явища на бар'єрі Шотткі, p-n- і гетеропереходах, фототранзисторний ефект таке ін. [30]. Нижче, після короткого опису основних теорій роботи конкретних типів детекторів, приведемо приклади створення прототипів УФ детекторів на основі ZnO й $Zn_xMg_{1-x}O$, розглянемо вплив фізичних параметрів плівок ZnO на величину фоточутливості та швидкодію детектора, а також розглянемо вплив технологічних режимів й обробок на властивості плівок ZnO та властивості детектора в цілому.

3.1. Фоторезистори

Фоторезистори або фоторезистивні детектори є напівпровідниковими структурами, які змінюють електричний опір (провідність) під дією падаючого на них випромінювання. При його поглинанні збуджуються електронно-діркові пари, внаслідок чого збільшується електропровідність

$$\Delta\sigma = e\{\mu_n(n-n_0)+\mu_p(p-p_0)\} = e\mu_n\{\Delta n + b\Delta p\}$$

де $\mu_{n,p}$, $\Delta n=(n-n_0)$, $\Delta p=(p-p_0)$ – рухливості та концентрація збуджених випромінюванням надлишкових електронів і дірок, відповідно; $b=\mu_p/\mu_n$. Індексом 0 позначені рівноважні значення концентрацій носіїв струму.

Вихідний сигнал формується у вигляді струму фотопровідності ($I_{ph0}(\Phi)$) або падіння напруги на навантажувальному резисторі. Цей сигнал зручно аналізувати у вигляді відносної зміни струму фоторезистора, що називають кратністю *K*

$$K(\Phi) = \frac{I_{ph0}}{I_d},$$

де I_d –темновий струм резистора. Фоторезистори найчастіше мають малу темнову провідність ($\sigma_0 < 10^{-4}$ $Ом^{-1}см^{-1}$). Тому для створення детекторів використовують контакти з гребінчастою структурою (IDE – interdigital electrode) зі співвідношенням $l/w<<1$ (w - довжина контактних електродів, l – міжелектродна відстань).

На характеристики фотодетектора на основі ZnO впливає кристалічна орієнтація, мікроструктура й товщина плівки ZnO, післяростова температурна обробка плівок в атмосфері H_2 або O_2. Фотопровідність також взаємопов'язана із процесами адсорбції й десорбції кисню на поверхні плівки ZnO [31].

У роботі [32] дослідили вплив орієнтації кристалітів уздовж напрямків <002>, <100> або <101> плівки ZnO на її фоточутливість. Плівки ZnO осаджували на скляну підкладку методом RFMS. Досліджували вплив орієнтації кристалітів на величину фотопровідності. Встановили, що найбільша фоточутливість спостерігається для зразків з переважною орієнтацією кристалітів (100) і (110). Була досягнута найбільша кратність *K* порядку 10^5. Плівки ZnO з орієнтацією кристалітів уздовж осі *c* мали меншу чутливість. В даній роботі встановили, що величина фоточутливості залежить від частоти сигналу, що подається на детектор. Детектор на основі плівки ZnO, осадженої на аморфну скляну підкладку, мав значну інерційність.

Для підвищення швидкодії детектора потрібно знижувати концентрацію пасток і збільшити час життя надлишкових носіїв струму. У роботі [31] епітаксійні плівки ZnO, леговані азотом, були вирощені на r-сапфіровій (Al_2O_3 (10$\underline{1}$2)) підкладці методом MOCVD. Температура підкладки змінювалася в межах від 350 ^{0}C до 600 ^{0}C. Одержали плівки ZnO з переважною орієнтацією кристалітів вздовж напрямку (11$\underline{2}$0), в площині поверхні. На плівки ZnO нанесли омічні Al кільцеві контакти (структура метал-напівпровідник-метал (МНМ)) з міжелектродною відстанню від 2 мкм до 16 мкм. Фоторезистори мали фоточутливість порядку 400 А/Вт при $\lambda = 365$ нм та V = 5 В (Рис. 5) і продемонстрували високу швидкодію з часами наростання й спаду близько 1 мкс й 1,5 мкс, відповідно. Легування плівки ZnO акцепторною домішкою азоту спричиняє компенсацію донорних вакансій кисню, що підвищує опір плівки ZnO.

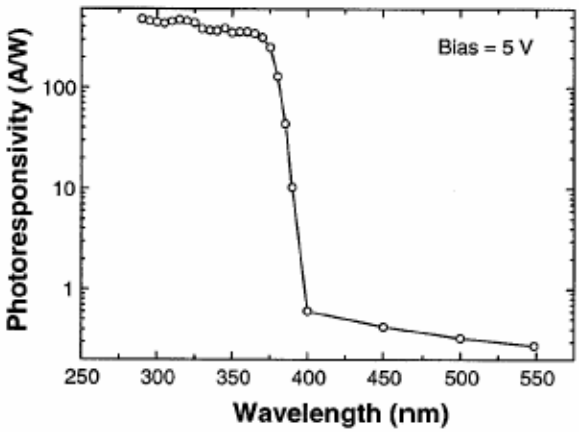


Рис. 5. Спектр фоточутливості ZnO МНМ детектора при зміщенні 5 В [31].

З метою підвищити швидкодію фоторезистивного детектора на основі плівки ZnO на кварці, плівки відпалювали при температурі 800 ^{0}C протягом 60 хвилин в атмосфері кисню [33]. Кварцові підкладки вибирали тому, що вони мають високу температуру плавлення. Для осадження плівок ZnO застосували метод RFMS. Температура підкладки була кімнатною. В результаті одержали високоомні плівки. Рентгеноструктурні дослідження засвідчили, що кристаліти мають орієнтацію в напрямку осі *c*, перпендикулярно до площини підкладки. Спектр пропускання плівок ZnO показав, що край власного поглинання знаходиться при 375 нм. Встановлено, що оптимальна товщина плівки для реєстрації УФ випромінювання становить не менше ніж 200 нм. За допомогою УФ літографії на плівці ZnO формували омічні Al гребінчасті контакти ($w = 500$ мкм, $l = 3$ мкм). Фоторезистори мали фоточутливість 18 А/Вт при λ=365 нм й V=5 В та високу швидкодію із часами наростання й спаду

близько 100 нс й 1,5 мкс, відповідно. У цій роботі була підвищена швидкодія фоторезистивного детектора за рахунок зменшення міжелектродної відстані (l), високої рухливості μ_n і зменшення опору контакту Al-ZnO.

Проблема пасивації поверхневих станів й адсорбції/десорбції кисню на поверхні ZnO вирішувалася в роботі [34] шляхом покриття плівки ZnO ультратонким металевим шаром. На скляну (Corning glass) підкладку осадили гребінчасті Pt контакти (IDE) (l = 300 мкм). Методом RFMS на отриману структуру осадили плівку ZnO. Останні були однорідними, мали високу прозорість, високу адгезію до поверхні підкладки. Плівки мали переважну орієнтацію росту кристалітів уздовж осі c (002). На структуру ZnO/IDE/скло нанесли ультратонкі шари ((20 нм) таких металів, як Al, Cu, Sn, Pb, Au й Te і дослідили параметри отриманих структур (Таблиця 2). Для структури Sn/ZnO, у порівнянні з іншими структурами, спостерігалася найбільша фоточутливість порядку 6кВ/Вт із малими постійними часу наростання й спаду, 65 мс й 424 мс, відповідно. Ефект збільшення фоточутливості пов'язують із переносом електронів з Sn в плівку ZnO, тим самим пасивуючи поверхневі стани, що приводить до збільшення фотопровідності.

Таблиця 2

Параметри фотодетектора на основі двошарової структури з ZnO та різних металів [34].

Зразок	Темновий струм I_d (нА)	Час наростання (мс)	Час спаду (мс)	Вольтова фоточутливість (мВ)
ZnO	0,20	51	69	120
Te/ZnO	0,16	1243	1302	500
Au/ZnO	0,25	836	995	450
Pb/ZnO	0,25	1026	944	400
Cu/ZnO	0,22	436	290	400
Sn/ZnO	320	65	424	800
Al/ZnO	45000	–	–	–

Для того, щоб змістити максимум фоточутливості з області UV-A (320 - 400 нм) в області UV-B (280 – 320 нм) та UV-C (200 - 280 нм) застосовують тверді розчини на основі ZnO (Eg = 3,37 еВ) з MgO (Eg = 7,8 еВ). Можливість значного зсуву максимуму фоточутливості (Рис. 6), шляхом зміни концентрації Mg у твердому розчині $Mg_xZn_{1-x}O$ була продемонстрована в роботі [35]. В роботі [36] були отримані епітаксійні плівки $Mg_{0,34}Zn_{0,66}O$ на сапфіровій (0001) підкладці методом PLD. Концентрацію Mg у плівках визначали методами енергетичної дисперсійної спектроскопії (EDS). Плівки $Mg_{0,34}Zn_{0,66}O$ мали електронну провідність. Зі спектра пропускання плівок $Mg_{0,34}Zn_{0,66}O$ визначили величину оптичної ширини забороненої зони – 4,05 еВ. Для створення високоякісного омічного контакту на отриману плівку $Mg_{0,34}Zn_{0,66}O$ напилили двошаровий Cr/Au IDE (w = 250 мкм, l = 5 мкм і товщиною 150 нм). Фоточутливість отриманого

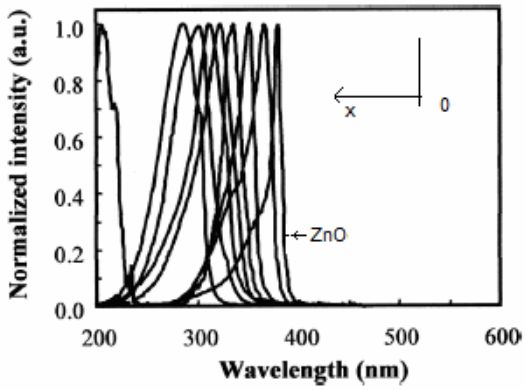


Рис. 6. Нормовані спектри фоточутливості УФ детекторів на основі $Mg_xZn_{1-x}O$ [35].

фотодетектора склала 1200 А/Вт (V = 5 В, λ = 308 нм і потужність опромінення – 0,1 мкВт). Спектральна залежність фоточутливості детектора на основі $Mg_{0,34}Zn_{0,66}O$ наведена на Рис. 7. Максимальну фоточутливість спостерігали при λ = 308 нм. Відношення фоточутливості при λ = 308 нм до фоточутливості при λ = 400 нм (S308/S400) склало більш ніж 4 порядки, тобто детектори продемонстрували високий ступінь сліпоти до видимого випромінювання. Фоторезистори мали високу швидкодію із часами наростання й спаду близько 100 нс і 1,5 мкс, відповідно Отримані параметри детектора співрозмірні з значеннями для ZnO [31].

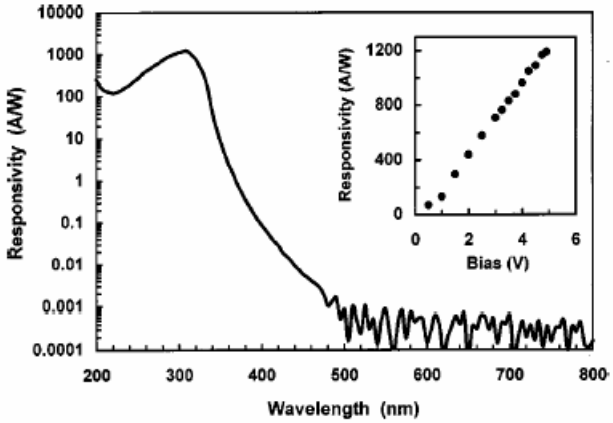


Рис. 7. Спектр фоточутливості $Mg_{0,34}Zn_{0,66}O$ УФ детектора (при 5 В). На вставці показана залежність фоточутливості як функції напруги зміщення при 308 нм, 0,1 мкВт УФ опромінення [36].

Крім широко відомих методів, були спроби створювати фоторезистори з використанням інших технологій. У роботі [37] були осаджені плівки ZnO на сапфірову (0001) підкладку методом золь-гель синтезу. Отримані плівки не відпалювали. Детектори на їх основі продемонстрували високу інерційність (Рис. 8). Слабка фоточутливість і висока інерційність пов'язані з наявністю дефектних станів у забороненій зоні, що підтверджується наявністю зеленої смуги в спектрах фотолюмінісценції.

Щоб змісити положення максимуму фоточутливості в область більших енергій, в процесі осадження плівки ZnO легували 5 % Al [3] (зсув Бурштейна-Мосса). Плівки осаджували на Si(1 1 1)

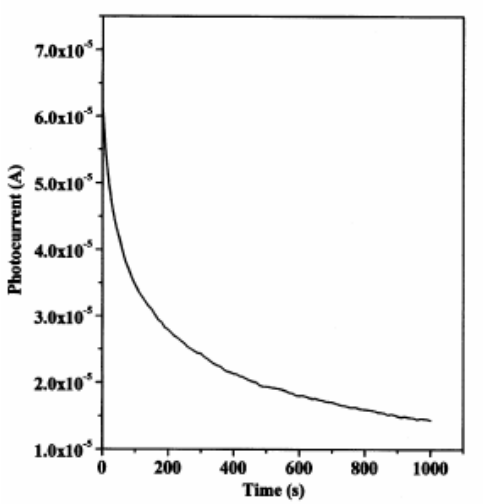


Рис. 8. Спад фоточутливості ZnO детектора [37].

підкладки методом золь-гель синтезу і відпалювали при температурі 550 ^{0}C протягом 60 хвилин. Рентгеноструктурні дослідження свідчать, що кристаліти в плівці ZnO ростуть в напрямку осі *c*. Al заміщує Zn в плівці ZnO як донорна домішка без утворення інших фаз. Спектр ФЛ плівки ZnO:Al має лише один пік (352 нм). Для одержання детектора УФ випромінювання на плівку ZnO:Al нанесили Au гребінчасті контакти. Дослідження ВАХ показало, що Au є омічним контактом до плівки ZnO:Al. Значення темнового струму складало 18 мкА при напрузі зміщення 6 В, а значення фотоструму - 58,05 мкА при λ=350 нм. Спектральну характеристику фотопровідності знімали для двох зразків: плівки ZnO:Al і чистої плівки ZnO, осадженої при таких же умовах. Виявилось, що легування Al плівок ZnO незначно зрушує положення максимуму фоточутливості в область більших енергій. У цій роботі не було вирішене завдання підвищення фоточутливості при використанні золь-гель методу, а інерційність детектора не досліджувалася.

3.2. Детектори на основі p-n- та гетеропереходів

Фоточутливим елементом фотодіода є p-n- або гетероперехід. Кванти випромінювання, що поглинаються, генерують електронно-діркові пари. Для цієї мети використовують власне поглинання чутливого елемента детектора. Якщо генерація відбувається на відстані дифузійної довжини надлишкових носіїв заряду від переходу, електричне поле, що утворюється на p-n- або гетеропереході, завдяки наявності контактної різниці потенціалів, просторово розділяє електрони й дірки. Реакція детектора на основі p-n- або гетеропереходу на випромінювання полягає в збільшенні струму через детектор на величину фотоструму I_{pho}.

Розрізняють два режими роботи фотодіодів:

– вентильний, коли до фотодетектора не прикладають напругу.

– фотодіодний, коли в електричному ланцюзі фотодіода присутніє зовнішнє джерело напруги ($V \neq 0$), ввімкнене у зворотному напрямку.

Активний матеріал фотодіода на основі ZnO повинен мати значну квантову ефективність і малі рекомбінаційні втрати. Мала концентрація домішок в активній області й мала густина станів на границі розділу напівпровідників зменшують рекомбінаційні втрати. Для p-n- або гетеропереходу є важливою висока якість межі розділу (інтерфейсу) між напівпровідниковими матеріалами. Для підвищення фоточутливості також повинні бути оптимізовані геометричні параметри фотодіода. Зокрема конфігурація фотодіода повинна забезпечувати проходження падаючого випромінювання до активної зони з найменшими втратами. Розмір активної зони обмежується розмірами збідненої області й довжиною дифузії надлишкових носіїв. Товщина активного шару вибирається такою, щоб забезпечити повне поглинання квантів падаючого випромінювання. Для зменшення коефіцієнта відбиття від активної поверхні фотодетектора потрібно застосовувати просвітлюючі покриття.

Створення p-n-фотодіодов на основі ZnO утруднено в зв'язку з нестабільністю p-типу цього напівпровідника [38]. У роботі [39] був виготовлений фотодіод на p-n-переході. Плівку ZnO осадили на GaAs (001) підкладку методом RFMS. Плівки росли переважно в напрямку осі *c*. Провели відпал при температурі 600 °C протягом 60 хв. As дифундував при цьому в ZnO, приводячи до утворення шару p-ZnO. На отриманий шар p-ZnO осадили плівку ZnO:Al і нанесли омічні контакти з індію. Отриманий p-n перехід показаний на Рис. 9. Фотодіод продемонстрував характерну діодну вольт-амперну

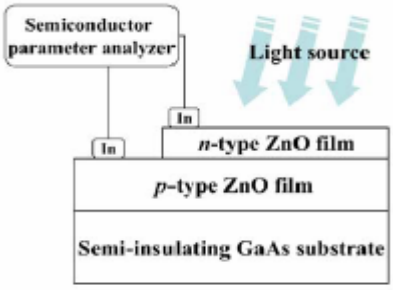


Рис. 9. Схематичне зображення p-n-переходу в плівковій структурі ZnO [39].

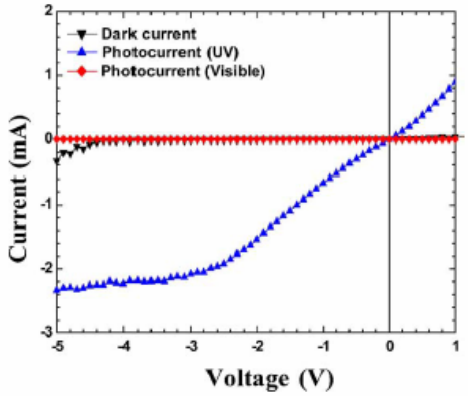


Рис. 10. ВАХ для фотоструму та темнового струму p-n-переходу ZnO у випадку видимого (λ = 400 – 700 нм) та УФ опромінення (λ=325 нм) [39].

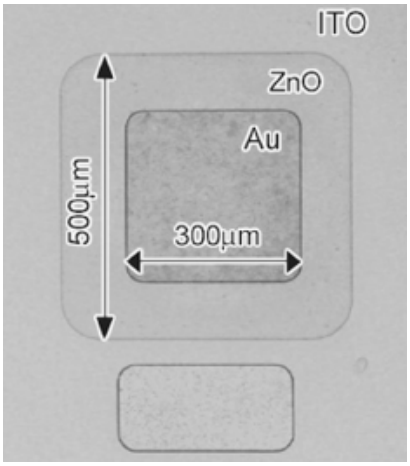


Рис. 11. Зображення p-n-гетеропереходу Au-n-ZnO/p-NiO:Li/ITO-Au УФ детектора. Площа поверхні мезаструктури 300×300 мкм^2 [4].

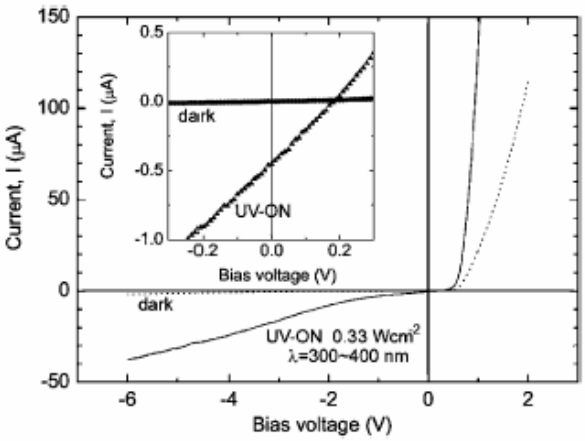


Рис. 12. ВАХ діоду без освітлення (УФ - вимкнено) та під УФ опроміненням (УФ - ввімкнено, загальна густина потужності: 0,33 Вт·см$^{-2}$) [4].

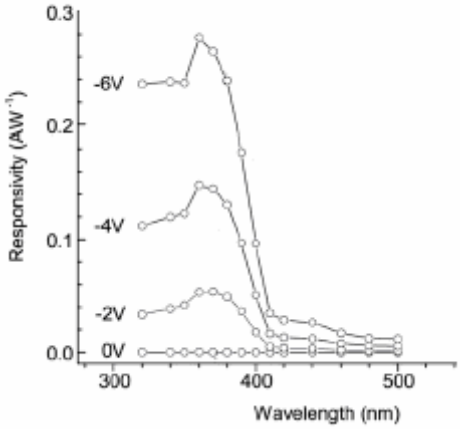


Рис. 13. Спектр фоточутливості діоду при різних зворотних напругах зміщення [4].

характеристику (ВАХ). Провідність детектора в режимі фотодіода не змінювалася під дією випромінювання λ = 400 - 700 нм, а при λ = 325 нм і прикладеному зворотному зміщенні V =-5 В фотострум складав близько 2 мА (Рис. 10). Таким чином, детектор є сліпим до видимого випромінювання й чутливим до УФ випромінювання. Інерційність фотодіода не була виміряна.

Розглянемо фотодіоди на гетеропереході. Активною зоною такого детектора є напівпровідник з меншою шириною забороненої зони. У роботі [4] створили детектор УФ випромінювання на основі гетеропереходу p-NiO/n-ZnO. Тришарова структура ZnO/NiO/ITO була вирощена на підкладці ZrO_2:Y (111), яка є прозорою для УФ випромінювання. Для одержання p-типу NiO, у процесі осадження його легували Li. ITO використали в якості прозорого провідного контакту до NiO:Li. На Рис. 11 наведена фотографія латеральної конструкції детектора. Пік поглинання ZnO/NiO/ITO структури перебуває в УФ області (~3 еВ), тобто активним матеріалом у такій структурі є плівка ZnO. Фотодіод продемонстрував діодну ВАХ (Рис. 12). Максимальна фоточутливість детектора склала ~0,3 А/Вт при λ = 360 нм та V =-6 В (Рис. 13). Інерційність фотодіода не була виміряна.

У роботах [40-42] одержали фотодіоди на основі гетеропереходу ZnO з напівпровідниками з меншою шириною забороненої зони (Si, a-Si:H, InP, p-SiC). Фотодіоди продемонстрували достатньо високу фоточутливість і квантову ефективність у видимій області спектру (400 – 700 нм).

Найближчим часом варто очікувати створення УФ фотодіодів на основі гетеропереходів ZnO/$Mg_xZn_{1-x}O$ [43] або $Mg_xZn_{1-x}O$/$Mg_yZn_{1-y}O$ з різною концентрацією Mg, а, також, з використанням інших напівпровідникових матеріалів з більшою шириною забороненої зони, ніж в ZnO, наприклад, AlGaN, алмазу тощо.

3.3. Детектори на основі контакту Шотткі

Діоди Шотткі широко використовують в якості УФ детекторів, оскільки область поглинання короткохвильового випромінювання перебуває поблизу поверхні напівпровідника, у шарі об'ємного заряду, де є присутнім сильне вбудоване електричне поле й, отже, поверхнева рекомбінація істотно не впливає на процес фотолектроперетворення. Діоди Шотткі працюють у фотодіодному режимі. Якщо детектор не піддається опроміненню, струм зворотно зміщеного бар'єра дорівнює темновому струму. Висота ідеального бар'єра Шотткі $e\varphi_B$ на основі напівпровідників, у яких густина поверхневих станів мала, визначається роботою виходу електронів з металу Φ_m і спорідненістю напівпровідникового матеріалу до електрону χ_s:

$e\varphi_{Bn}= \Phi_m- \chi_s$ (для напівпровідника n-типу),

$e\varphi_{Bp}=E_g- \Phi_m+ \chi_s$ (для напівпровідника p-типу).

Фоточутливість детекторів на основі бар'єра Шотткі визначається:

1) переходом електронів з металу в напівпровідник при $h\nu>e\varphi_B$,

2) генерацією електронно-діркових пар в напівпровіднику й поділом їх полем об'ємного заряду при енергіях фотонів $h\nu> E_g$.

Другий процес більш є більш істотним, ніж перший. Тому межа спектрального розподілу фоточутливості є близькою до ширини забороненої

зони E_g.

Для зменшення оптичних втрат у металевому електроді, його виготовляють у вигляді дуже тонкої (~10 нм) напівпрозорої плівки.

Детектори Шотткі на основі ZnO привертають інтерес дослідників завдяки можливості створення приладів з більшою швидкодією й низькими шумами, ніж у випадку фоторезисторів. Для створення детектора Шотткі на основі ZnO з високими робочими характеристиками важливо осаджувати якісні плівки ZnO, чутливі до УФ випромінювання (вимоги див. в розділі 3.1). При збільшенні висоти бар'єра $e\varphi_B$ темновий струм зменшується. На висоту бар'єра, крім роботи виходу електрона з металу Φ_m, впливають наявність поверхневих станів, забруднень (наприклад, вуглецем) і поверхневих дефектів. Відзначимо слабку температурну стабільність контактів Шотткі на плівках ZnO [44].

В роботі [45] було детально розглянуто вплив обробки поверхні плівок оксиду цинку кисневою плазмою перед нанесенням Au контактів. Методами рентгенівської фотоелектронної спектроскопії було показано, що із збільшенням часу обробки в атмосфері кисневої плазми шар гідроокису (OH) зникає, що результує в перехід ВАХ від омічної поведінки (без обробки кисневою плазмою) Au–ZnO–In МНМ структури, до випрямляючої (обробка в кисневій плазмі протягом 30 хвилин). Варто зазначити, що при таких режимах обробки кисневою плазмою кристалічна структура та морфологія поверхні плівок ZnO залишалися незмінними, що засвідчили рентгеноструктурні дослідження та дослідження поверхні за допомогою АСМ.

Автори роботи [46] створили й дослідили детектор на основі ZnO, використовуючи Au як Шотткі контакт. Плівки ZnO були полікристалічними. Спектр фоточутливості приведено на Рис. 14. Детектор продемонстрував швидкодію з постійними часу росту й спаду фотопровідності 20 мкс й 30 мкс, відповідно. Низьку квантову ефективність (η = 1%) і слабку швидкодію пояснюють наявністю великої кількості центрів рекомбінації в полікристалічній плівці ZnO.

Якісну епітаксійну плівку ZnO одержали на R-сапфіровій підкладці методом MOCVD [47]. Щоб пасивувати поверхню плівки й видалити забруднення, проводили обробку плівок ZnO кисневою плазмою. Як контакти Шотткі напиляли гребінчасті Ag електроди. Детектор мав фоточутливість 1,5 А/Вт і темновий струм близько 1 нА при зміщенні -5 В. Детектор продемонстрував високу швидкодію із часами наростання й спаду близько 12 нс та 50 нс, відповідно. Спектр фоточутливості наведено на Рис. 15.

В роботі [48] дослідили МНМ детектор на основі бар'єру Шотткі, використовуючи в якості контактів Ag, Pd та Ni. Методом ВЧ МПЕ отримали текстуровану плівку ZnO (товщиною 1 мкм) з орієнтацією кристалітів перпендикулярно сапфіровій (0001) підкладці. Плівка продемонструвала інтенсивну екситонну люмінесценцію (375 нм) на фоні слабкої емісії з донорно-акцепторних пар (477

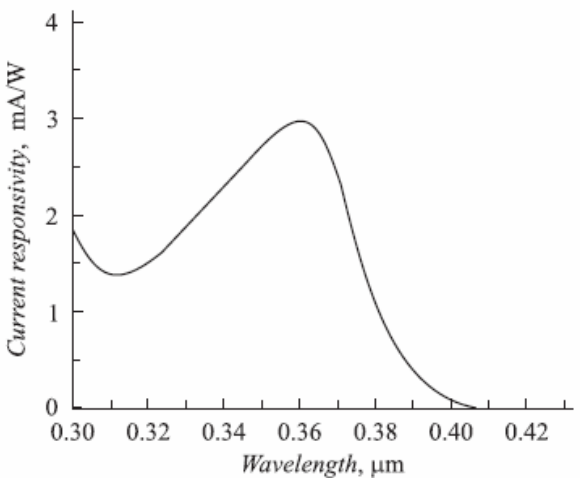


Рис. 14. Спектр фоточутливості детектора з бар'єром Шотткі Au-ZnO [46].

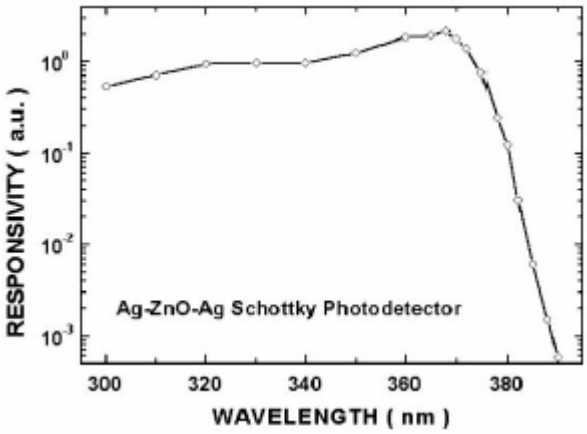


Рис. 15. Спектр фоточутливості ZnO діода Шотткі з гребінчастою структурою срібних електродів [47].

нм) та високу рухливість електронів – 26,4 $см^2/В·с$. Перед нанесенням контактних електродів, плівку ZnO очистили в ацетоні та метанолі. Нанесли гребінчасті електроди з зазором між контактами 8 мкм. Максимальна фоточутливість для Ag-ZnO-Ag, Pd-ZnO-Pd та Ni-ZnO-Ni детекторів відповідно склала 0,066, 0,051 та 0,09 А/Вт (при довжині хвилі падаючого випромінювання 370 нм та зміщенні 1 В), що відповідає квантовій ефективності 17,3 %, 11,4 % та 23,8 %. Еквівалентна потужність шуму (NEP) створених детекторів з Ag, Pd та Ni електродами склала $6{,}8·10^{-13}$, $1{,}13·10^{-12}$ та $6{,}4·10^{-12}$ Вт, що відповідає виявній здатності (D*) $1{,}04·10^{12}$, $6{,}25·10^{11}$ та $1{,}1·10^{11}$ см $Гц^{1/2}$/Вт. Ці значення виявної здатності вищі, ніж у МСМ детекторів на основі GaN та ZnSe [49]. Порівнюючи з Pd-ZnO-Pd та Ni-ZnO-Ni, Ag-ZnO-Ag детектор продемонстрував найкращу виявну здатність, проте в цій роботі не дослідили температурну стабільність електродів та швидкодію створених прототипів детекторів на основі бар'єру Шотткі.

Вирішуючи проблему температурної стабільності контакту Шотткі до ZnO, у роботі [50] між платиновим електродом і плівкою ZnO наносили тонкий (5 нм) шар SiO_2. Плівки ZnO осаджували на сапфіровій (0001) підкладці модифікованим МПЕ

методом. Досліджували структури, наведені на Рис. 16. Для поліпшення кристалічної якості плівки ZnO вирощували спочатку низькотемпературний буферний шар при температурі підкладки 400 ^{0}C, а потім - високотемпературний при 650 ^{0}C. Після осадження плівок їх відпалювали *in-situ* при температурі 750 ^{0}C. Рентгеноструктурні дослідження свідчать, що плівки ростуть переважно в напрямку осі *c*. Спектр фотолюмінесценції має тільки один максимум при 379 нм. Перед нанесенням контактів, плівки ZnO очищали в ацетоні й метанолі. Як контакти Шотткі наносили Pt гребінчасті електроди (w = 180 мкм, l = 10 мкм). Темновий струм фотодетектора при λ = 370 нм й V = -5 В для МНМ та МДП структур складав $4{,}11\cdot10^{-7}$ А та $2{,}22\cdot10^{-10}$ А, відповідно. При λ = 370 нм й V = -5 В, кратність була К = $2{,}9\cdot10^{2}$ і К = $3{,}2\cdot10^{4}$ для ZnO МНМ та МДП фотодетекторів, відповідно. Фоточутливості для МНМ та МДП фотодетекторів складали 0,089 та 0,0083 А/Вт, відповідно. Спектр фоточутливості наведений на Рис. 17.

Оскільки Ru має високу провідність, хімічну й термічну стабільність, була зроблена спроба використати його для створення бар'єра Шотткі [51]. Методом MBE одержали епітаксійні плівки ZnO на c-сапфіровій (Al_2O_3 (11$\underline{2}$0)) підкладці. Плівку відпалили при температурі 700 ^{0}C в атмосфері кисню. Спектр фотолюмінесценції при кімнатній температурі складався з двох піків при довжинах хвиль 383 нм і 447 нм. Холлівська концентрація й рухливість носіїв у плівках складала $4{,}16\cdot10^{17}$ см$^{-3}$ и 42,3 см^2/Вс, відповідно. Контактами Шотткі слугували Ru гребінчасті електроди (w = 200 мкм, l = 10 мкм). Темновий струм фотодетектора складав $8\cdot10^{-8}$ А, а при опроміненні фотострум - $1{,}8\cdot10^{-5}$ А. Була досягнута найбільша кратність К = 225 при опроміненні D_2 лампою. Постійна часу спаду – 13 мс.

3.4. Детектори на основі тонкоплівкових транзисторів

Транзистори, що використовують для реєстрації випромінювання, називають фототранзисторами. Від звичайних транзисторів вони відрізняються такою геометричною конфігурацією, яка забезпечує доступ випромінювання до активного матеріалу фототранзистора. Уніполярні (польові) транзистори мають більшу швидкодію в порівнянні з біполярними транзисторами. Завдяки внутрішньому підсиленню транзистора вони мають високу фоточутливість. В порівнянні з фотодіодами й фоторезисторами, технологія виготовлення фототранзисторів складніша. Вони мають більшу площу, що знижує швидкодію. Існує ряд робіт [52-55] по створенню й оптимізації робочих параметрів тонкоплівкових транзисторів на основі ZnO та дослідженню їх стабільності.

Автори роботи [56] наносили плівки ZnO на SiO_2/p-Si методом RFMS. Для створення стоку й витоку транзистора використовували Al електроди. Структуру Al-ZnO/SiO_2/p-Si обробляли методом швидкого термічного відпалу при температурі 350 °C протягом 1 хв в атмосфері суміші газів H_2/N_2 (1:10).

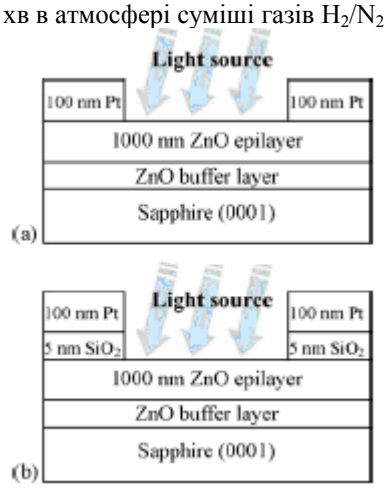


Рис. 16. Структури (a) ZnO МНМ та (b) ZnO МДП фотодетекторів [50].

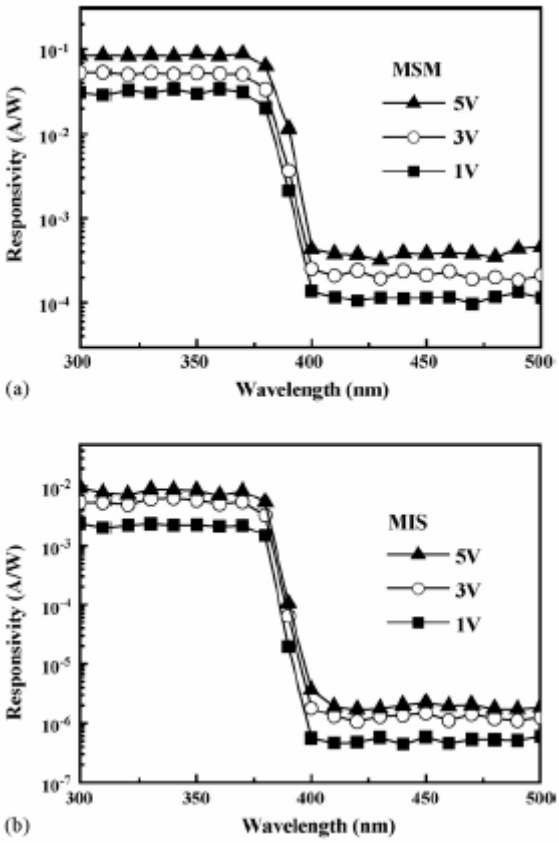


Рис. 17. Спектри фоточутливості (a) ZnO МНМ та (b) ZnO МДП фотодетекторів [50].

Він підвищує провідність плівки ZnO внаслідок легування воднем, і зменшує опір контакту Al-ZnO. З нижньої сторони нанесли In контакт – затвор фототранзистора. Схематичне зображення поперечного розрізу транзистора представлено на Рис. 18. Досліджували фотоелектричні характеристики фототранзистора, використовуючи Oriel Optical System (Hg (Xe) лампа 500 Вт, монохроматор (250 - 670 нм)). Потужність падаючого на фототранзистор УФ випромінювання контролювали детектором на основі Si. Максимальне значення фотоструму (I_{pho}) склало 50 мкА (V_G = 40 В, V_{DS} = 40 В, λ = 340 нм), що на порядок вище максимального значення темнового струму. При

V_G = 0 В и темновий струм фототранзистора був

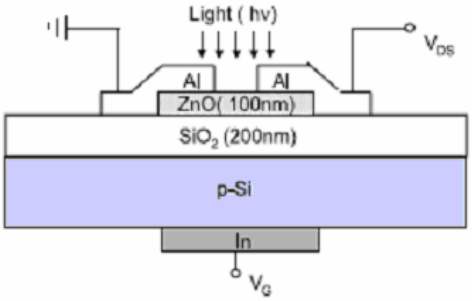


Рис. 18. Зображення поперечного розрізу тонкоплівкового транзистора на основі ZnO під опроміненням [56].

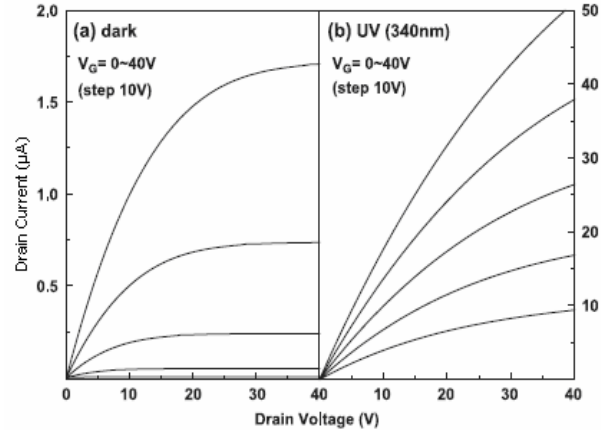


Рис. 19. (a) $I_в$-$V_в$ характеристики тонкоплівкового транзистора на основі ZnO без опромінення (a) та під УФ (340 нм, 1,26 мВт/см^2) опромінення (b) [56].

менше, ніж 50 нА (Рис. 19). Встановлено, що максимальна фоточутливість фототранзистора на основі ZnO спостерігається в режимі виснаження. На Рис. 20 представлена спектральна залежність кратності ($K=I_{pho}/I_d$). Найбільша фоточутливість ($K\sim10^6$) спостерігається при λ = 254 нм та λ = 540 нм (V_G = -40 В, V_{DS} = 30 В). Пік фоточутливості при λ = 540 нм автори роботи відносять до наявності великої густини точкових дефектів (вакансій кисню та/або Zn в міжвузлях) у полікристалічній плівці ZnO. Поліпшення якості плівок ZnO повинно привести до продавленню фоточутливості фототранзистора у зеленій області спектра. Швидкодію фототранзистора не було досліджено.

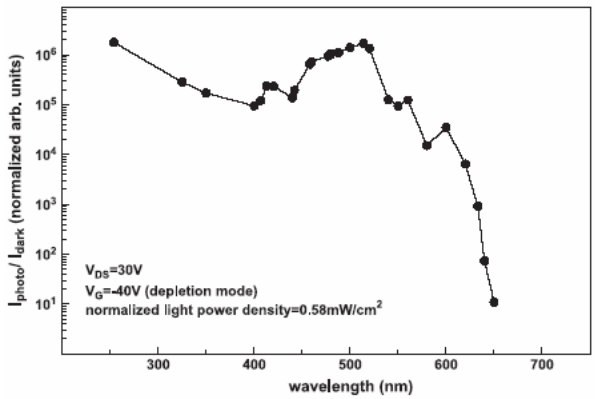


Рис. 20. Спектр фоточутливості як залежність кратності (I_{pho}/I_d) при V_{D-S} = 30 В, V_G = -40 В) [56].

Висновки

Властивості детектора УФ випромінювання в першу чергу залежать від якості активного фоточутливого матеріалу - плівок ZnO й $Mg_xZn_{1-x}O$. Було встановлено, що на характеристики фотодетектора на основі ZnO впливає кристалічна орієнтація, текстура, мікроструктура (середній розмір зерна, шорсткість), наявність точкових дефектів і поверхневих станів, товщина плівки ZnO, які визначають величину рухливості носіїв струму й час життя неосновних носіїв. Залежно від методу одержання плівок, на якість впливає післяростова температурна обробка плівок ZnO в атмосферах H_2, O_2 або повітря. Також важливі технологічні методи очищення й пасивації поверхні перед нанесенням контактів. На величину фотопровідності та параметри швидкодії детектора впливають наявність в атмосфері детектора парів води та процеси адсорбції й десорбції кисню на поверхні плівки ZnO. Важливими параметрами є геометричні розміри детектора.

Серед детекторів на основі ZnO й $Mg_xZn_{1-x}O$ найбільшу нішу досліджень і розробок займають фоторезистори. Вони прості у виготовленні й мають значну фоточутливість (400 - 1200 А/Вт) при значній швидкодії починаючи від мікросекунд. Для поліпшення робочих характеристик зменшують міжелектродну відстань у гребінчастих структурах і намагаються зменшити опір контакт-плівка ZnO. Фоторезистори на основі $Mg_xZn_{1-x}O$ дозволяють змістити положення максимуму фоточутливості в області UV-B (280 - 320 нм) та UV-C (200 - 280 нм). Створені прототипи детекторів є сонячно-сліпими.

Для того щоб збільшити швидкодію детектора УФ випромінювання застосовують детектори на бар'єрі Шотткі. Фоточутливість цих детекторів нижча, ніж у фоторезисторів (0,1 - 1,5 А/Вт), але швидкодія (часи наростання й спаду близько 12 нс й 50 нс, відповідно) вища. Стоїть задача одержання якісного контакту Шотткі до плівки ZnO, збільшення висоти потенційного бар'єра і його температурної стабільності.

Створення детекторів на p-n- та гетеропереходах на основі ZnO містить більше технологічних операцій і прийомів, ніж створення фоторезисторів і детекторів на бар'єрі Шотткі. Складно одержувати p-тип провідності в плівках ZnO. Ці проблеми зменшують інтерес до розробки детекторів на p-n-переході на основі ZnO. Існує ряд робіт зі створення детекторів на гетеропереході. Детектор на p-NiO/n-ZnO гетеропереході продемонстрував максимальну фоточутливість 0,3 А/Вт при λ = 360 нм. Інерційність цього детектора не була досліджена. Найближчим часом варто очікувати створення лабораторних УФ фотодіодів на основі гетеропереходів ZnO/$Mg_xZn_{1-x}O$ або $Mg_xZn_{1-x}O$/$Mg_yZn_{1-y}O$ з різним вмістом Mg.

Порівнюючи з фотодіодами й фоторезисторами, фото транзистори мають складну конфігурацію і більші геометричні розміри, що знижує швидкодію. Однак завдяки внутрішньому підсиленню самого

транзистора вони мають високу фоточутливість. Фототранзистор продемонстрував високу фоточутливість ($K \sim 10^6$), але реагував також на видиме випромінювання через наявність дефектів у плівці ZnO. Інерційність детектора не була досліджена.

Таким чином, ZnO і його твердий розчин з MgO є перспективними матеріалами для створення детекторів випромінювання всього УФ діапазону.

Робота частково профінансована за проектом 85/07-Н програми НАН України «Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології».

Євтушенко А.І. – аспірант;
Лашкарьов Г.В. – професор, доктор фіз.-мат. наук, керівник відділу матеріалів функціональної електроніки та кріогенних досліджень;
Лазоренко В.Й. – кандидат тех. наук, старший науковий співробітник;
Карпина В.А. – молодший науковий співробітник ;
Храновський В.Д. – молодший науковий співробітник.

[1] Т.В. Бланк, Ю.А Гольдберг. Полупроводниковые фотоэлектропреобразователи для ультрафиолетовой области спектра // *Физика и техника полупроводников*, **9**, сс.1025-1055, (2003).
[2] M. Razeghi, A. Rogalski Semiconductor ultraviolet detectors // *J. Appl. Physic. Rev.*, **79** (10), pp. 7433-7473 (1996).
[3] Z. Xu, H. Deng, J. Xie, Y. Li, X. Zu Ultraviolet photoconductive detector based on Al doped ZnO films prepared by sol-gel method // *J. Appl. Surf. Scien.*, **253**, pp. 476-479 (2006).
[4] H. Ohta et al. UV-detector based on pn-heterojunction diode composed of transparent oxide semiconductors, p-NiO/n-ZnO // *J. Thin Solid Films*, **445**, pp. 317-321 (2003).
[5] Z. K. Tang, G. K. L. Wong, P. Yu, M. Kawasaki, A. Ohtomo, H. Koinuma, Y. Segawa Room-temperature ultraviolet laser emission from self-assembled ZnO microcrystallite thin films // *J. Appl. Phys. Lett.*,**72**, p. 3270 (1998).
[6] H. Cao, Y. G. Zhao, H. C. Ong, S. T. Ho, J. Y. Dai, J. Y. Wu, R. P. H. Chang Ultraviolet lasing in resonators formed by scattering in semiconductor polycrystalline films // *J. Appl. Phys. Lett.*, **73**, p. 3656 (1998).
[7] Y. Chen, H. Ko, S. Hong, T. Yao Stimulated emission and optical gain in ZnO epilayers grown by plasma-assisted molecular-beam epitaxy with buffers // *J. Appl. Phys. Lett.*, **78,** p. 1469 (2001).
[8] V.A. Karpina, V.I. Lazorenko, G.V. Lashkarev et al. Zink oxide – analogue of GaN with new perspective possibilities // *J. Cryst. Res. Technol.*, **39**, pp. 980-992 (2004).
[9] Y. Alivov, U. Osgur, S. Dogan, D. Johnsone Photoresponse of n-ZnO/p-SiC heterojunction diodes grown by plasma-assisted molecular-beam epitaxy // *J. Appl. Phys. Lett.*, **86**, pp.448-456 (2005).
[10] W. Hirschawald et al., Zinc oxide // *Current Topic in Material Science*, **7**, pp. 239 (1981).
[11] Powder Diffraction File, Joint Committee on Powder Diffraction Standards, ICDD, Newtown Square, PA, Card 36-1451 (2001).
[12] Jason B. Baxter, Eray S. Aydil Epitaxial growth of ZnO nanowires on a- and c-plane sapphire // J. Cryst. Growth, **274**, pp.407-411 (2005).
[13] D.C. Look Recent advances in ZnO materials and devices // *J. Mater. Scien. & Engin. B.*, **80**, pp. 383-387 (2001).
[14] N. Fujimura, T. Nishihara, S. Goto, J. Xu, T. Ito. Control of preferred orientation for ZnO_x films: control of self texture // *J. Cryst. Growth*, **130**, pp. 269-275 (1993).
[15] X. Jiang, C.L. Jia, B. Szyszka Manufacture of specific structure of aluminum-doped zinc oxide films by patterning the substrate surface // *J. Appl. Phys. Lett.*, **80**, p. 3090 (2002).
[16] J. Lim, K. Shin, C. Lee. Effects of annealing temperature on the carrier concentrations, the carrier mobilities and the quality of nitrogen doped ZnO films deposited by magnetron sputtering // *J. Materials Scienc.*, **39**, p. 3195 (2004).
[17] H. J. Ko, Y. F. Chen, S. K. Hong, H. Wenisch, T. Yao, D. C. Look. Ga-doped ZnO films grown on GaN templates by plasma assisted molecular beam epitaxy // *J. Appl. Phys. Lett.*, **77**, p. 3761 (2000).
[18] V. Cracium, J. Elders, J. Gardeniers, I. W. Boyd. Characteristics of high quality ZnO thin films deposited by pulsed laser deposition // *J. Appl. Phys. Lett.*, **65**, p. 2963 (1994).
[19] H. Deng et al. Microstructure control of ZnO thin films prepared by single source chemical vapor deposition // J. *Thin Solid Films*, **458**, pp. 43-46 (2004).
[20] D.J. Goyal, C. Agashe, M.G. Takwale, B.R. Marathe, V.G. Bhide. Development of conductive and transparent ZnO films by spray pyrolysis // *J. Materials Scienc.*, **27**, p. 4705-4711 (1992).
[21] Z.L. Pei, X.B. Zhang, G.P. Zhang, J. Gong, C. Sun, R.F. Huang and L.S. Wen Transparent conductive ZnO:Al thin films deposited on flexible substrates prepared by direct current magnetron sputtering // *J. Thin Solid Films*, **497** (1-2), pp. 20-23 (2006).
[22] J. Yoo, J. Lee, S. Kim, J. Park, S. Dhungel, B. Karunagaran, D. Mangalaraj, J. Yi High transmittance and low resistive ZnO:Al films for thin film solarcells // *J. Thin Solid Films*, **480–481,** pp.213– 217 (2005).

[23] K. Haga , T. Suzuki , Y. Kashiwaba , H. Watanabe , B.P. Zhang , Y.Segawa. High-quality ZnO films prepared on Si wafers by low-pressure MO-CVD // *J. Thin Solid Film.,* **433**, pp.131-135 (2003).
[24] Teresa M. Barnes, Steve Hand, Jackie Leaf, and Colin A. Wolden ZnO synthesis by high vacuum plasma-assisted chemical vapor deposition using dimethylzinc and atomic oxygen // *J. Vac. Sci. Technol. A*, **22**, p. 2118 (2004).
[25] Shimizu Photo-MOCVD of ZnO Epitaxial Films // *J. Cryst. Growth.,* **99**, pp. 399-408 (1990).
[26] Г.В. Лашкарев, В.П. Овсянников, В.Л. Громашевский, А.Э. Пашицкий, Исследование свойств пьезоэлектрических пленок оксида цинка, полученных при разложении МОС // *Материалы XII Всесоюзной научной конференции по микроэлектронике*. Тбилиси, - Ч. VII, сс. 35-36 (1987).
[27] В.Д. Храновський, В.А. Карпіна, В.Й. Лазоренко, Г.В. Лашкарьов**,** І.В. Блонський, В.А. Батурін. Структурні та оптичні властивості плівок оксиду цинку, осаджених магнетронним напиленням, хімічним осадженням з парової фази і реактивним термічним випаровуванням // *Науковий Вісник Чернівецького університету*, **237**, сс. 53–59 (2005).
[28] V.A. Karpina, V.D. Khranovskyy, V.I. Lazorenko, G.V. Lashkarev, I.V. Blonsky, V.A. Baturin, Structure, Morphology And Photoluminescence Of ZnO Films // NATO ARW Prod., **194**, pp. 59-69 (2004).
[29] V. Khranovskyy, U. Grossner, V. Lazorenko, G. Lashkarev, B. G. Svensson, R. Yakimova. Study of annealing influence on electrical and morphological properties of ZnO:Ga thin films // J. Phys. stat. sol. (c)., **3**(4), pp. 780–784 (2006).
[30] М.Г. Находкин, Ф.Ф. Сизов *Элементы функциональной электроники* ВПФ УкрИНТЕИ, Киев. 324с., (2002).
[31] 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.*, **29**(1), pp. 69-74 (2000).
[32] D.H. Zang, D.E. Brodie Crystallite orientation and related photoresponse of hexagonal ZnO films deposited by r.f. sputtering // *J. Thin Solid Films*, **251**, pp. 151-156 (1994).
[33] Q.A. Xu, J.W. Zhang, K.R. Ju, X.D. Yang, X. Hou ZnO thin film photoconductive ultraviolet detector with fast photoresponse // *J. Cryst. Growth*, **289**, pp.44-47 (2006).
[34] H.K. Yadav, K. Sreenivas, and V. Gupta Enhanced response from metal/ZnO bilayer ultraviolet photodetector // *J. Appl. Physs. Lett.*, **90**, p. 172113 (2007).
[35] I. Takeuchi et al., Monolithic multichannel ultraviolet detector arrays and continuous phase evolution in $Mg_xZn_{1-x}O$ composition spreads // *J. Appl. Phys*., **94**(11), pp.7336-7340 (2003).
[36] W. Yang, R. Vispute, R. Choopun, R. Sharma, Venkatesan T. Ultraviolet photoconductive detector based on epitaxial $Mg_{0.34}Zn_{0.66}O$ thin films // *J. Appl. Phys. Lett.*, **78**, pp.2787-2789 (2001)
[37] D. Basak, G. Amin, B. Mallik, G.K. Paul, S.K. Sen Photoconductive UV detectors on sol-gel-synthesized // *J. Crys. Growt.*, **256**, pp.73-77 (2003).
[38] B. Claflin et al. Persistent n-type photoconductivity in p-type // *J. Cryst. Growth*, **287**, pp. 16-22 (2006).
[39] T.-H. Moon et al. The fabrication and characterization of ZnO UV detector // *J. Appl. Surf. Scien.*, **240**, pp. 280-285 (2005).
[40] J.Y. Lee et al. Characterization of films and interfaces in n-ZnO/p-Si photodiodes // J. Thin Solid Films, **420-421**, pp. 112-116 (2002).
[41] M. Purica, E. Budianu and E. Rusu, ZnO thin films on semiconductor substrate for large area photodetector applications // *J. Thin Solid Films*, **383**, pp. 284-286 (2001).
[42] E. Fortunato et al. Flexible position sensitive photodetectors based on a-Si:H heterostructures // *J. Sens. & Act. A.*, **116**, pp. 119-124 (2004).
[43] Z.P. Wei et al., Effect of interface on luminescence properties in ZnO/MgZnO heterostructures // *J. Luminescence*, **119-120**, pp. 551-555 (2006).
[44] K. Ip et al., Contacts to ZnO // J. Cryst. Growth, **287**, pp. 149-156 (2006).
[45] B. Angadi, H.C. Park, H.W. Choi, J.W. Choi and W.K. Choi Oxygen plasma treated epitaxial ZnO thin films for Schottky ultraviolet detection // *J. Appl. Phys. D,* **40** pp.1422–1425 (2007).
[46] H. Fabricius, T. Skettrup, and P. Bisgaard, Ultraviolet detectors in thin sputtered ZnO films // *J. Appl. Opt.*, **25,** pp**.**2764-2769 (1986).
[47] S. Liang, H. Sheng, Y. Liu, Y. Lu, H. Shen, ZnO Schottky ultraviolet photodetector // *J. Cryst. Growth*, **225**, pp. 110-113 (2001).
[48] S.J. Young, L.W. Ji, S.J. Chang, Y.K. Su ZnO metal–semiconductor–metal ultraviolet sensors with various contact electrodes// J. Cryst. Growth, **293**, pp. 43–47 (2006).
[49] F. Vigue, E. Tournie, J.P. Faurie Evaluation of the potential of ZnSe and GaN photodetection // *J. Quan. Electron.,* **37**(9) pp.1146-1152 (2001).
[50] Young et al., ZnO-based MIS photodetectors // *J. Sens. & Act. A.*, **135**(2), pp. 529-533 (2007).
[51] T. Lin, S. Chang, Y. Su, B. Huang, M. Fujita, Y. Horicoshi ZnO MSM photodetectors with Ru contact electrodes // *J. Cryst. Growth*, **281**, pp. 513-517 (2005).

[52] P.F. Carcia et al. Transparent ZnO thin-film transistor fabricated by rf magnetron sputtering // *J. Appl. Phys. Lett.*, **82**(7), pp. 1117-1119 (2003).
[53] R.L. Hoffman, B.J. Norris and J.F. Wager ZnO-based transparent thin-film transistors// *J. Appl. Phys. Lett.*, **82**(5), pp. 733-735 (2003).
[54] E.M.C. Fortunato et al. Wide-bandgap high-mobility ZnO thin-film transistors produced at room temperature// *J. Appl. Phys. Lett.*, **85**(13), pp. 2541-2543 (2004).
[55] Barquinha et al. Influence of time, light and temperature on the electrical property of zinc oxide TFTs // *J. Superlatt. & Microstruc.*, **39**, pp. 319-327 (2006).
[56] H.S. Bae, S. Im Ultraviolet detecting properties of ZnO-based thin film transistors // *J. Thin Solid Films*, **469-470**, pp. 75-79 (2004).

A.I. Ievtushenko, G.V. Lashkarev, V.I. Lazorenko, V.A. Karpyna, V.D. Khranovskyy

ZnO-Based Detectors of Ultraviolet Radiation (Rewiew)

Institute for Problems of Material Science, National Academy of Sciences of Ukraine,
3 Krzhizhanovskyy str., Kiev, 03680, Ukraine, E-mail: a.ievtushenko@ipms.kiev.ua

The information about main ZnO properties, its deposition technologies, as well as prototype of ZnO-based ultraviolet detectors are presented. Different types of detectors and their designing are considered. The influence of ZnO film properties on characteristics of UV detectors on their base is analyzed. The problems appeared at development of ZnO detectors are reviewed and feasible ways to overcome these troubles are given.

Key words: ZnO, detector, technology.