ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 11, № 1 (2010) С. 244-247

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 11, № 1 (2010) P. 244-247

PACS: 42.70.GI, 72.40.+W, 73.50.-H

ISSN 1729-4428

М.Р. Панасюк, Д.Л. Вознюк, В.Б. Капустяник, Б.І. Турко, В.С. Цибульський, Г.О. Лубочкова, Ю.Г. Дубов

Фотоелектричні характеристики гетероструктур ZnO/Si

Науково-технічний і навчальний центр низькотемпературних досліджень Львівського Національного університету імені Івана Франка, вул. Драгоманова,50, Львів, 79005

Методом ВЧ-магнетронного напилення плівок оксиду цинку на монокристалічні кремнієві підкладки створено фотодіод *n*-ZnO/*p*-Si. Вперше досліджено фоточутливість такої гетероструктури в широкому діапазоні довжин хвиль – від 500 до 2000 нм. Встановлено, що фотодіод має максимальну чутливість на довжинах хвиль 775-882 нм. Крім цього, виявлений доволі широкий максимум в області довжин хвиль 1400-2000 нм. Це дає підстави стверджувати, що фотодіод, виготовлений на основі структури *n*-ZnO/*p*-Si, може бути використаний для детектування фотонів як видимої, так і інфрачервоної ділянки спектру.

Ключові слова: фотодіод, оксид цинку, тонкі плівки, ВЧ-магнетронне напилення, фоточутливість, фотострум.

Стаття поступила до редакції 20.11.2008; прийнята до друку 15.12.2009.

Вступ

В останні роки науковці приділяють значну увагу дослідженню різного типу структур на основі оксиду цинку (близько третини від загальної кількості публікацій, що стосуються застосування різних матеріалів в мікро- і наноелектроніці за останні 7 років присвячена ZnO). Оксид цинку володіє цілою низкою важливих властивостей, таких як: велика енергія зв'язку екситона (близько 60 меВ), що робить можливим спостереження УФ екситонної люмінесценції аж до температур T ~ 550 K [1, 2]; висока радіаційна стійкість; значні п'єзо- і піроефекти [3]; прозорість у видимій області спектра та практично повне поглинання ультрафіолетового випромінювання [4, 5]. Область застосування ZnO охоплює металургію, космічну техніку, медицину, акусто-, мікро-, оптоелектроніку, виробництво фотоелементів, акумуляторних батарей, детекторів газів тощо.

Дослідженню фотоелектричних властивостей гетероструктур ZnO/Si, отриманих методом ВЧ-магнетронного напилення плівок оксиду цинку, присвячено чимало праць [6-9]. Зокрема, в роботі [6] автори досліджували фотодіоди на основі *n*-ZnO/*p*-Si, чутливі як в ультрафіолетовій області, так і у видимій ділянці спектру. На жаль, спектральний діапазон проведених досліджень не охоплював ближню інфрачервону область, яка також є важливою для прикладних застосувань гетероструктур такого типу. У зв'язку з цим у цій роботі були отримані гетероструктури ZnO/Si із застосуванням методу ВЧ-магнетронного напилення полікристалічних плівок оксиду цинку. Основною задачею було вивчення їхніх електрофізичних характеристик і спектрів фоточутливості. Вимірювання фоточутливості гетероструктур ZnO/Si вперше проведені в широкому діапазоні довжин хвиль - від 500 до 2000 нм.

I. Методика експерименту

Гетероструктури були отримані методом ВЧ-магнетронного напилення полікристалічних плівок оксиду цинку з вихідною товщиною близько ~600 нм (концентрація носіїв близько n~10-16 см$^{-3}$, питомий опір ~ 2 Ом·см) на поліровані пластини монокристалічного кремнію (з концентрацією носіїв p ~ 10-15 см$^{-3}$, питомим опором ~7-25 Ом·см) при використанні мішеней з ZnO в атмосфері аргону при тиску робочого газу (1-3)·10-3 мм.рт.ст і потужності генератора ВЧ-коливань близько 100 Вт. Кремнієві підкладки перед напиленням занурювалися на 1 хв в розчин HF:H_2O = 1:7 для зняття оксидного шару з наступною промивкою в ультразвуковій ванні на протязі 10 хв. в ацетоні, метанолі і деіонізованій воді, відповідно. Температура при осадженні плівки ZnO підтримувалася стабільною (T = 480°C). Відповідно до даних роботи [10], це – оптимальна температура, при якій на підкладці формується надзвичайно тонкий шар SiO2 (2-3 нм), що дає змогу отримати p-n перехід з найкращими фотоелектричними властивостями, насамперед завдяки мінімальним втратами світла в широкій області спектру. В ролі омічних контактів для гетероструктур було

використано електроди з індію товщиною 0,5 мкм, які наносилися теж методом магнетронного напилення з використанням фотолітографії. Для перевірки омічності контактів до плівки ZnO вивчалися вольт-амперні характеристики при увімкненні електричного поля в прямому і зворотному напрямах.

Спектри фоточутливості досліджувалися із застосуванням монохроматора типу МДР-12 з нормуванням спектра з допомогою "червоного" люмогена для області 560-600 нм, і з допомогою термобатареї в області 600-2000 нм. Фотострум реєструвався електрометром типу В7-39. Джерелом фотозбудження слугувала галогенна лампа. Сканування спектру здійснювалося в автоматичному режимі з використанням комп'ютера і відповідного програмного забезпечення.

Для дослідження ВАХ було використано кроковий двигун, який забезпечував розгортку електричного поля в межах від -10 В до +10 В. Сигнал від електрометра В7-39 через інтерфейс синхронно з відліком "кроків" двигуна подавався на комп'ютер. Як свідчить рис. 1, отримані контакти дійсно можна вважати омічними.

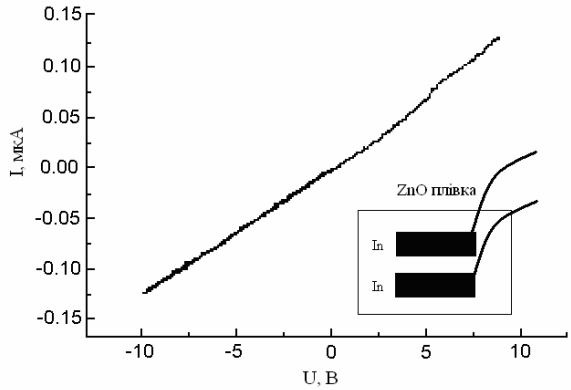

Рис. 1. Вольт-амперна характеристика, яка підтверджує омічність індієвих контактів.

II. Результати експерименту та їх обговорення

Отримані стаціонарні вольт-амперні характеристики (рис.2), свідчать про те, що гетероструктури n-ZnO/p-Si проявляють випрямляючі властивості, які можна охарактеризувати коефіцієнтом випрямлення К (відношення прямого струму до зворотного), який дорівнює 3,2·103 при напрузі 5В.

Отримані гетероструктури володіють фоточутливістю в широкій ділянці спектру - від 560 нм до 2000 нм з двома ділянками максимальної чутливості в області 850 нм і 1800 нм (рис. 3).

Фотовольтаїчний ефект в досліджуваних гетероструктурах є більш виразним при їх освітленні з боку оксиду цинку. На рис. 3 зображена приведена до однакового квантового виходу фоточутливість n-

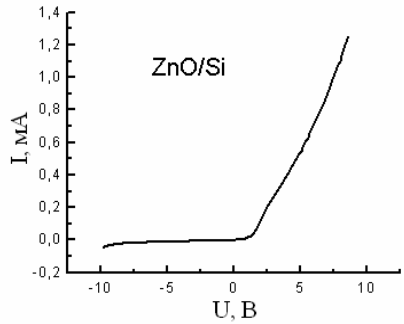

Рис. 2. Стаціонарна ВАХ гетероструктури ZnO/Si при Т=300 К.

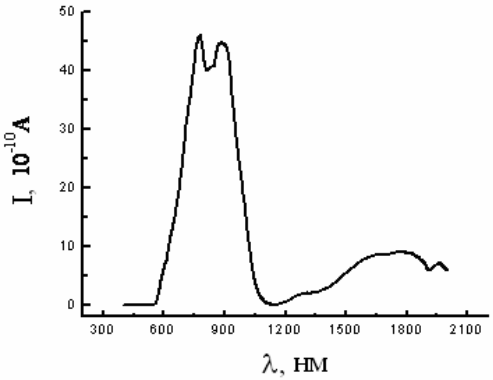

Рис. 3. Спектр фоточутливості ZnO/Si, отриманий у вентильному режимі і приведений до однакового квантового виходу.

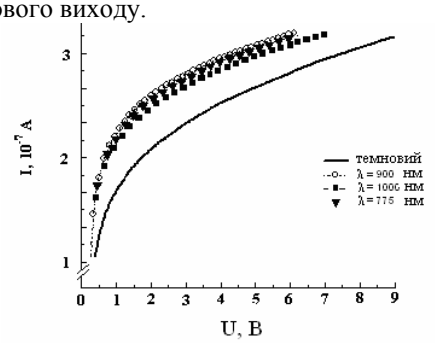

Рис. 4. Залежності фотоструму від прикладеного зворотного зміщення при освітленні ZnO/Si монохроматичним світлом 775 нм, 900 нм та 1000 нм, потужністю 1 мВт.

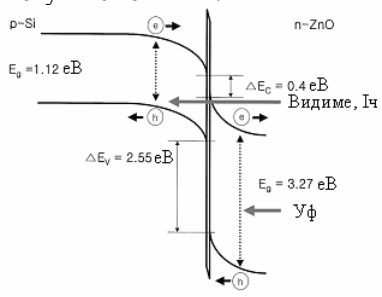

Рис. 5. Діаграма енергетичних зон при зворотному зміщенні для структури n-ZnO/p-Si.

ZnO/p-Si, виміряна у вентильному режимі. Смуга фоточутливості в інфрачервоній області спектру обумовлена міжзонним поглинанням у кремнієвій підкладці. Різке зростання фоточутливості

спостерігається при енергіях фотонів, більших від 1,1 еВ (1130 нм). Фотони, що відповідають видимій області спектру, проходять через плівку ZnO і в основному поглинаються у збідненому шарі p-Si, створюючи пари електрон-дірка, які генерують фотострум при зворотному зміщенні [11, 12].

На рис. 4 наведено залежність фотоструму від прикладеного зворотного зміщення при освітленні діода ZnO/Si монохроматичним світлом з довжинами хвиль від 655 нм до 1000 нм. Наведені результати корелюють з висновком про те, що отриманий діод має максимум фоточутливості у спектральній області 780-890 нм (дивись для порівняння рис.3).

Для пояснення отриманих залежностей доцільно використати схематичну зонну діаграму для гетеропереходу n-ZnO/p-Si (рис. 5), де значення енергій зон для p-Si та n-ZnO взяті з робіт [13, 14].

При зворотних зміщеннях маємо:

$$Jph = Jn + Jp = q\Delta n(\upsilon n) + q\Delta p(\upsilon p), \quad (1)$$

де Jph – повна густина фотоструму, Jn - густина фотоструму, зумовленого електронами, Jp - густина фотоструму, зумовленого дірками, q - заряд електрона, Δn і Δp - усереднені густини фотогенерованих електронів і дірок, υn та υp – усереднені швидкості електронів і дірок у збідненому шарі. Поглинання фотонів, що відносяться до видимої і інфрачервоної областей спектру, відбувається у збідненій області p-Si шару, при цьому фотогенеровані дірки захоплюються при русі у напрямі до нейтральної по відношенню до заряду області в p-Si, що контактує з In-електродом. Фотогенеровані електрони рухаються в напрямі до індієвого контакту через збіднений шар n-ZnO. n/p - гетероперехід має тонкий шар SiO2 (близько 3 нм) між n-ZnO і p-Si, у зв'язку з чим фотоелектрони зустрічають на своєму шляху бар'єр, в той час як для фотогенерованих дірок в p-Si бар'єр відсутній. Це означає, що Jph визначається в основному як Jp = qΔp(υp) у збідненому шарі p-Si. В цій області середня швидкість дірок υp буде [13]:

$$\upsilon_{p(p\text{-}Si)} = \mu_h E_{p\text{-}Si} = \mu_h (V_{p\text{-}Si}/2X_p), \quad (2)$$

де

$$X_p \approx (2\varepsilon_{Si} V_{p\text{-}Si}/qN_a)^{1/2}. \quad (3)$$

Таким чином,

$$\upsilon_{p(p\text{-}Si)} \approx \mu_h (qN_a V_{p\text{-}Si}/2\varepsilon_{Si})^{1/2}, \quad (4)$$

$$J_{ph} \approx J_p = q\Delta p\, \mu_h (qN_a V_{p\text{-}Si}/2\varepsilon_{Si})^{1/2}, \quad (5)$$

і

$$\Delta p = \Delta p_0 \delta_{pen}[1-\exp(-X_p/\delta_{pen})]/X_p, \quad (6)$$

де μ_h – рухливість дірок в *p*-Si, $E_{p\text{-}Si}$ – усереднене поле в збідненій області p-Si, $V_{p\text{-}Si}$ – спад потенціалу в цій області, N_a – рівень легування акцепторами в Si, ε_{Si} – діелектрична стала для Si, Δp_0 – початкова густина фотогенерованих дірок на поверхні *p*-Si, δ_{pen} – глибина проникнення світла і X_p – товщина збідненого шару в *p*-Si. Відповідно, J_{ph} та J_p залежать від Δp і від кореня квадратного з $V_{p\text{-}Si}$, згідно з рівнянням (5), в той час як Δ*p* залежить від X_p, δ_{pen} і Δp_0, які є функціями зворотного зміщення, енергії фотонів і потужності світла, відповідно, у випадку фотонів, що відносяться до видимої області спектру. Якщо об'єднати рівняння (3), (5) і (6), то можна стверджувати, що у початковому стані (малі X_p та $V_{p\text{-}Si}$) J_{ph} швидко росте з ростом кореня з $V_{p\text{-}Si}$, але потім починає насичуватись при деякому критичному зворотному зміщенні, коли X_p прямує до δ_{pen}.

Вперше виявлена помітна фоточутливість в діапазоні 1400-2000 нм може бути пояснена переходом електронів із валентної зони на дрібні акцепторні рівні, котрі утворюються в процесі нанесення шару ZnO. На основі літературних даних можна зробити висновок, що відповідальним за вказані процеси в першу чергу є рівень вакансій цинку V_{Zn}– з енергією 0,7 еВ, відрахованої від стелі валентної зони [15].

Висновки

Методом ВЧ-магнетронного напилення полікристалічних плівок оксиду цинку на монокристалічні пластини p-Si, оброблені відповідними хімічними реагентами, отримані структури є фоточутливими в областях спектру 560-2000 нм із максимумами чутливості на довжинах хвиль 775 і 882 нм. Крім цього, виявлений доволі широкий максимум в області довжин хвиль 1400-2000 нм. Це дає підстави стверджувати, що фотодіод, виготовлений на основі структури n-ZnO/p-Si, може бути використаний для детектування фотонів як видимої, так і інфрачервоної ділянок спектру.

Робота виконана при підтримці Міністерства освіти і науки України.

Панасюк М.Р. - науковий співробітник Науково-технічного і навчального центру низькотемпературних досліджень (НТНЦНД).
Вознюк Д.Л. – аспірант кафедри фізики твердого тіла ЛНУ імені Івана Франка.
Капустяник В.Б. - доктор фіз.-мат. наук, директор Науково-технічного і навчального центру низькотемпературних досліджень (НТНЦНД), завідувач кафедри фізики твердого тіла.
Турко Б.І. - завідувач лабораторії НТНЦНД.
Цибульський В.С. – інженер НТНЦНД.
Лубочкова Г.О. - канд. фіз.-мат. наук, науковий співробітник НТНЦНД.
Дубов Ю.Г. - науковий співробітник НТНЦНД.

[1] D.M. Bagnall, Y.F. Chen, Z. Zhu at al. High temperature excitonic stimulated emission from ZnO epitaxial layers // *Appl. Phys. Lett.*, **73**, pp. 1038-1040 (1998).
[2] D.M. Bagnall, Y.F. Chen, M.Y. Shen at al. Room temperature excitonic stimulated emission from zinc oxide epilayers grown by plasma assited MBE // *J. Cryst. Growth*, **184/185**, pp. 605-609 (1998).

[3] U. Ozgur, Ya. I. Alivov, C. Liu at al. A comprehensive review of ZnO materials and devices // *J. Appl. Phys.*, **98**, pp. 041301- 041404 (2005).
[4] B.I. Turko, V.B. Kapustianyk, V.P. Rudyk at al. Investigation of the intrinsic absorption edge in nanostructured polycrystalline zinc oxide thin films // *Journal of Applied Spectroscopy*, **73**, pp. 222-226 (2006).
[5] Б.И. Турко, В.Б. Капустянык, В.П. Рудык и др. Проявление размерного эффекта в поведении края собственного поглощения наноструктурированных поликристаллических тонких пленок оксида цинка // ЖПС, **74**, сс. 274-276 (2007).
[6] I-S. Jeong, J-H. Kim, S. Im. Ultraviolet-enhanced photodiode employing n-ZnO/p-Si structure // *Appl. Phys. Lett.*, **83**, pp. 2946-2948 (2003).
[7] H. Ohta, M. Hirano, K. Nakahara at al. Fabrication and photoresponse of a pn-heterojunction diode composed of transparent oxide semiconductors, p-NiO and n-ZnO // *Appl. Phys. Lett.*, **83**, pp. 1029-1031 (2003).
[8] S.E. Nikitin, Yu.A. Nikolaev, I.K. Polushina at al. Photoelectric phenomena in ZnO:Al-pi>-Si heterostructures // *Semiconductors*, **37**, pp. 1291- 1295 (2003).
[9] S.E. Nikitin, Yu.A. Nikolaev, V.Yu. Rud at al. Oscillations of induced photopleochroism in ZnO/GaAs heterojunctions // *Semiconductors*, **38**, pp. 393-396 (2004).
[10] J.Y. Lee, Y.S. Choi, W.H. Choi at al. Characterization of films and interfaces in n-ZnO/p-Si photodiodes // *Thin Solid Films*, **420**, pp. 112-116 (2002).
[11] Y.S. Choi, J.Y. Lee, W.H. Choi at al. Optimum Thickness of SiO2 Layer Formed at the Interface of N-ZnO/P-Si Photodiodes // *Jpn. J. Appl. Phys*., **41**, pp. 7357-7358 (2002).
[12] Y.S. Choi, J.Y. Lee, S. Im. Photoresponse characteristics of n-ZnO/p-Si heterojunction photodiodes // *J. Vac. Sci. Technol*., **B 20**, 2384 (2002).
[13] S.M. Sze. Physics of Semiconductor Devices, 2nd ed. Wiley, New York, p. 50, (1981).
[14] K.B. Sundaram and A. Khan. Work function determination of zinc oxide films // *J. Vac. Sci. Technol*., **A 15**, pp. 428-431 (1997).
[15] S.A. Lima, F.A. Sigoli, M. Jafelicci , et al. Luminescent properties and lattice defects correlation on zinc oxide // *Intern. J. of Inorganic Materials*, **3**, pp. 749-754 (2001).

M.P. Panasiuk, D.L. Voznyuk, V.B. Kapustianyk, B.I. Turko, V.S. Tsybulskyy, G.O. Lubochkova, Y.H. Dubov

Photoelectric Characteristics of ZnO/Si Heterostructures

Scientific-Technical and Educational Center of Low Temperature Studies,
Ivan Franko National University of Lviv 50, Dragomanova Str., Lviv, 79005, Ukraine

n-ZnO/*p*-Si photodiode has been created by the method of RF-magnetron sputtering of zinc oxide on the single crystalline silicon substrate. For the first time the photosensitivity of such a heterostructure was studied in the wide spectral range – from 500 to 2000 nm. It was found that the photodiode possesses maximum of photosensitivity in the range of 775-882 nm. Besides, the quite broad maximum in the range of 1400-2000 nm has been found. This allows to conclude that the photodiode on the basis of *n*-ZnO/*p*-Si structure can be used for photon detection both in visible and infrared spectral regions.