

Struktury na bazie ZnO do detekcji światła ultrafioletowego

Streszczenie. W poniższej pracy, dwie struktury p-Si/n-ZnMgO zostały scharakteryzowane pod kątem zastosowania w detektorach światła ultrafioletowego (UV). Przeprowadzone zostały pomiary charakterystyk prądowo-napięciowych (I-V), fotoluminescencji (PL) oraz fotoodpowiedzi. Charakterystyki I-V zostały zmierzone w 310 K i pozwoliły stwierdzić, że obie struktury posiadają właściwości prostujące. Pomiary fotoluminescencji i fotoodpowiedzi zostały przeprowadzone w temperaturze pokojowej. Została przeprowadzona dokładna analiza widm fotoluminescencji, które w jednej z próbek ujawniły pasma emisyjne świadczące o obecności defektów. Pomiary fotoodpowiedzi również zostały szczegółowo przeanalizowane, podane zostały główne wady badanych struktur oraz rozwiązania, które mogą przyczynić się do udoskonalenia struktur.

Abstract. In our paper, two p-Si/n-ZnMgO structures were characterized in terms of applicability in ultraviolet light detectors. A few measurement techniques have been applied: current-voltage (I-V) characteristics, photoluminescence (PL) and photoresponsivity measurements. I-V characteristics were measured at 310 K and allowed us to conclude, that both of investigated structures have rectifying properties. Photoluminescence and photoresponsivity measurements were performed at room temperature. The analysis of PL spectra exhibited emission bands corresponding to defects in one of studied samples. Photoresponsivity spectra were also thoroughly examined – the most important disadvantages of analysed structures were given together with possible solutions, which can be applied in order to obtain well-working UV detectors. (**ZnO-based structures for ultraviolet detectors**).

Słowa kluczowe: ZnO, Si, heterostruktury, fotoodpowiedź, detektory, UV.

Keywords: ZnO, Si, heterostructures, photoresponsivity, detectors, UV.

Wstęp

Detektory światła ultrafioletowego (UV) przyciągają duże zainteresowanie, głównie ze względu na mnogość zastosowań w różnych dziedzinach komercyjnych jak i militarnych. Zakres ich użyteczności obejmuje m.in. bezpieczną komunikację optyczną w przestrzeni kosmicznej, sensory chemiczne i biologiczne, czujniki dymu oraz wiele innych [1, 2]. Ze względu na absorbowane światło, rozróżnia się dwa typy detektorów: „solar-blind” (z ang. „solar” – słoneczny, „blind” – niewidomy), które są czułe tylko na światło o długości fali krótszej niż 280 nm (a więc takie, które nie dociera ze Słońca do powierzchni Ziemi, ponieważ zostaje zaabsorbowane przez atmosferę – stąd nazwa) oraz „visible-blind” (z ang. „visible” – widzialny), które mają możliwość detekcji całego ultrafioletu, ale są nieczułe na światło widzialne [1, 3].

Do detekcji światła UV najczęściej używane są fotodetektory półprzewodnikowe, głównie dzięki wysokiej czułości tych urządzeń [4]. Dużą zaletą tego typu detektorów jest również to, że są one małe i lekkie, a materiały w nich używane są tanie, co czyni je idealnymi do zastosowań komercyjnych [5]. Do ich budowy wykorzystywane są różne rodzaje struktur: fotoprzewodniki, fotodiody Schottky'ego, fotodiody p-n i p-i-n, struktury metal-izolator-półprzewodnik, fotodiody typu metal-półprzewodnik-metal czy fototranzystory, jednakże trzy pierwsze struktury są spotykane najczęściej [4, 5]. Bez względu na rodzaj wykorzystanej struktury, każdy fotodetektor o wysokiej wydajności powinien spełniać 5 wymagań: wysokiej czułości, wysokiego stosunku sygnału do szumu, wysokiej selektywności spektralnej, wysokiej szybkości oraz wysokiej stabilności [6].

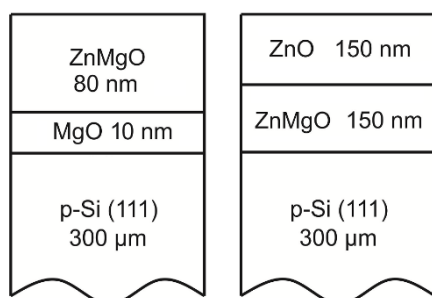
Najczęściej wykorzystywanymi materiałami w detektorach UV są krzem (Si), węgiel krzemu (SiC) [7-10], diament [11-13] i azotki pierwiastków III grupy [14-17]. Krzem wykorzystywany jest głównie ze względu na dobrze opanowaną technologię [18], natomiast pozostałe materiały wykorzystywane są ze względu na szerokie przerwy wzbronione, dzięki którym zyskują naturalną „niewrażliwość” na światło widzialne – są naturalnymi detektorami „visible-blind” [1-5].

Postępy dotyczące materiałów z szeroką przerwą wzbronioną (GaN, SiC, diament) ukazują możliwości

rozwoju detektorów opartych na materiałach, będących naturalnie „visible-blind” i mogących pracować w wysokich temperaturach. Wśród tych materiałów znajduje się również tlenek cynku (ZnO), który w ostatnich latach przyciąga dużą uwagę, głównie ze względu na swoje „pokrewieństwo” z azotkiem galu. Szczególnym atutem ZnO jest jego szeroka, prosta przerwa wzbroniona (3,3 eV), co pozwala na zastosowanie go w detektorach światła UV bez konieczności stosowania filtrów – podobnie jak GaN czy SiC, jest on naturalnie nieczuły na światło widzialne. Co więcej, przerwę wzbronioną ZnO można poszerzyć poprzez połączenie go z MgO – izolatorem o przerwie wzbronionej 7,8 eV [19] – dzięki temu można regulować krawędź absorpcji materiału, przesuwając ją ku krótszym długościom fali. Dodatkowo, tlenek cynku otrzymuje się poprzez wiele metod syntezy, może on pracować w wysokich temperaturach oraz nieprzyjnym środowisku [2, 5]. Pomimo wielu zalet, istnieje niewiele prac dotyczących możliwości wykorzystania różnych struktur na bazie ZnO w detekcji światła UV [20-22], dlatego w poniższej pracy prezentujemy wyniki badań dwóch heterozłączy p-Si/n-ZnMgO oraz przeprowadzamy analizę ich właściwości pod kątem wykorzystania w detektorach światła ultrafioletowego.

Szczegóły eksperymentalne

Obie badane struktury były wzrastane na podłożu Si(111) metodą epitaksji z wiązek molekularnych z asystą plazmy (plasma-assisted molecular beam epitaxy – PAMBE). Podłoża najpierw były wytrawiane termicznie i chemicznie. Następnie zostały umieszczone w komorze z ultrawysoką próżnią, gdzie zostały wygrzane w 700°C. Na każdym z podłoży została naniesiona warstwa buforowa w celu uchronienia krzemu przed utlenianiem – w Próbce 1 położony został czysty magnez, natomiast w Próbce 2 czysty cynk. Następnie nałożone zostały kolejne warstwy: 10 nm MgO i 80 nm Zn_{0,9}Mg_{0,1}O w Próbce 1 oraz 150 nm Zn_{0,9}Mg_{0,1}O i 150 nm ZnO w Próbce 2. Temperatura wzrostu była podobna w obu próbkach: 450°C dla Próbki 1 i 500°C dla Próbki 2. Schematy, przedstawiające budowę obu struktur, znajdują się na rysunku 1. Dodatkowo, w celu przeprowadzenia pomiarów elektrycznych, na obie próbki naniesiono po dwie elektrody: Ni/Au na podłożu Si oraz Ti/Au na górne warstwy struktur.

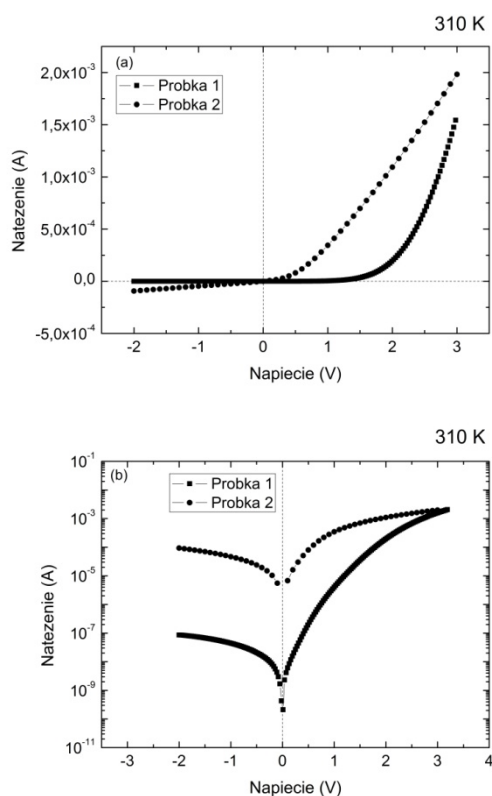


Rys. 1. Schemat badanych heterozłączy p-Si/n-ZnMgO

Wyniki

Charakterystyki I-V

Rysunek 2 przedstawia charakterystyki I-V w temperaturze 310 K. Obie charakterystyki wskazują na właściwości prostujące obu struktur, aczkolwiek u Próbki 1 te właściwości są znacznie lepsze, co sygnalizuje różnice w wartościach współczynnika prostowania. Wartości te można znaleźć w tabeli 1, wraz z innymi parametrami opisującymi oba złącza. Parametry te zostały wyznaczone na podstawie równania Schockleya z rezystancją szeregową [23].



Rys. 2. Charakterystyki I-V badanych struktur w skali liniowej (a) i półlogarytmicznej (b) w temperaturze 310 K

Można jednoznacznie stwierdzić, że obie struktury nie są idealnymi złączami p-n. Przede wszystkim wskazuje na to współczynnik idealności większy niż 2, co zazwyczaj oznacza, że w złączu, poza prądem dyfuzyjnym, występują dodatkowe mechanizmy transportu. W przypadku złącz p-n na bazie materiałów z szeroką przerwą wzbronioną, taka sytuacja jest bardzo często obserwowana, a odpowiedzialny jest za to mechanizm rekombinacyjno-tunelowy [24].

Wyraźną różnicę między badanymi złączami można zauważyć w napięciu wbudowanym, które jest ponad trzykrotnie większe w przypadku Próbki 1 niż w Próbce 2. Wartość ta (2,43 V) jest zbliżona do wartości otrzymywanej

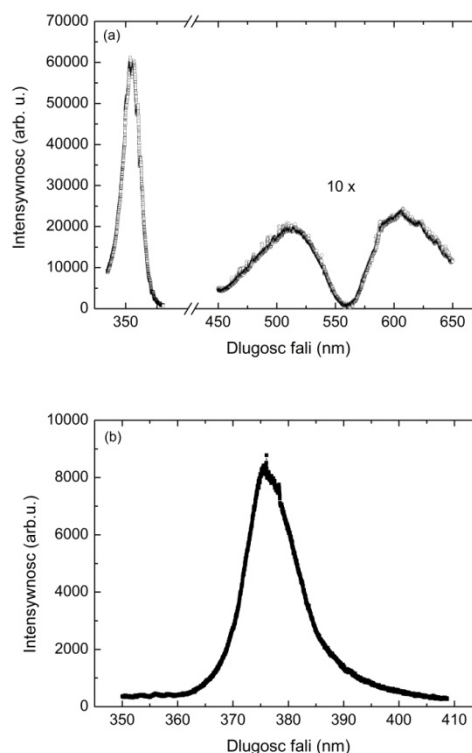
dla podobnych złącz p-Si/MgO/ZnO, proponowanych jako detektory „visible-blind” [25], natomiast wartość 0,7 V jest często spotykana w strukturach p-Si/n-ZnO [26].

Tabela 1. Parametry elektryczne badanych heterozłączy, otrzymane z charakterystyk I-V w temperaturze 310 K

	Współczynnik prostowania	Współczynnik idealności n	V_{bi} [V]	R_s [Ω]
Próbka 1	$2 \cdot 10^3$	3,7	$2,44 \pm 0,07$	247 ± 6
Próbka 2	$1,43 \cdot 10^1$	5,6	$0,70 \pm 0,03$	907 ± 11

Pomiary fotoluminescencji

Rysunek 3 przedstawia wyniki pomiarów fotoluminescencji dla obu badanych próbek. W przypadku Próbki 1, można zaobserwować szeroki pik przy 354 nm (3,5 eV), co odpowiada przejściu ekscytonowemu w $Zn_{0,9}Mg_{0,1}O$. Poza tym, w spektrum widoczne są dwa dodatkowe piki, odpowiadające światłu zielonemu i żółto-pomarańczowemu, co wskazuje na obecność defektów w strukturze. O ile emisja w zakresie fal żółtych jest dobrze znana i z reguły pochodzi od międzywęzłowych atomów tlenu [27], to pochodzenie pasm emisyjnych w zakresie światła zielonego jest dyskusyjne. Hipotez na wytłumaczenie tego zjawiska jest kilka, między innymi są to zjonizowane wakanse tlenowe, międzywęzłowe atomy cynku, wakansy cynku bądź tlenu czy domieszki miedzi (dokładne podsumowanie zawarte jest w [28]). W przypadku Próbki 2, spektrum PL zdominowane jest przez jeden szeroki pik, występujący przy 376 nm (3,3 eV), co odpowiada przejściom ekscytonowym w ZnO. Innych pasm emisyjnych w widmie nie stwierdzono.



Rys. 3. Spektrum fotoluminescencji dla Próbki 1 (a) i Próbki 2 (b) w temperaturze pokojowej, oświetlonych laserem 325 nm

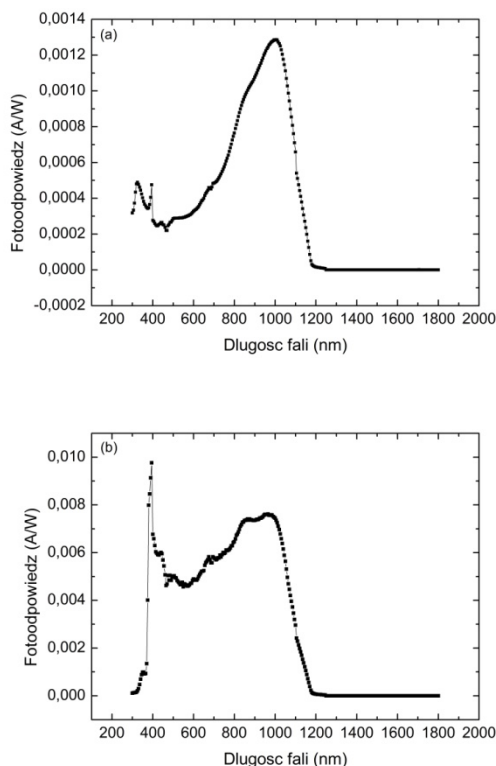
Fotoodpowiedź

Widma fotoodpowiedzi dla obydwu struktur znajdują się na rysunku 4. Pomiar został przeprowadzony w temperaturze pokojowej, a każda z próbek była oświetlana od strony ZnO.

W obu widmach można zaobserwować wyraźne przejście ok. 1100 nm, powyżej którego światło zaczyna

być absorbowane. Jest to związane z absorpcją w krzemie, którego przerwa wzbroniona wynosi 1,12 eV – ta warstwa absorbuje większość światła widzialnego, które przechodzi przez warstwę ZnMgO prawie bez strat. W obu widmach nie widać również wyraźnej krawędzi w zakresie światła UV, której możnaby się spodziewać po strukturach na bazie materiałów szerokoprzerwowych.

W Próbie 1, światło UV jest absorbowane zarówno przez Si, jak i przez warstwę ZnMgO, lecz sygnał dla tego zakresu długości fal jest stosunkowo mały w porównaniu z resztą widma – warstwa ZnMgO jest więc zbyt cienka, żeby znacząco przyczynić się do wzrostu sygnału w tym zakresie. Ciekawym rozwiązaniem jest wprowadzenie do struktury warstwy MgO. Warstwa ta potencjalnie miała blokować część prądu, generowanego po stronie Si i obniżyć sygnał w zakresie widzialnym. Warstwa jednak okazała się zbyt cienka i nośniki mogły łatwo przez nią tunelować. Zaproponowanym przez nas rozwiązaniem jest wprowadzenie grubszej warstwy MgO, która mogłaby realnie zatrzymać nośniki i spełnić swoją rolę. Więcej na ten temat, wraz z dokładnym objaśnieniem mechanizmów działających w złączu, można znaleźć w [29].



Rys. 4. Charakterystyka fotoodpowiedzi dla Próbk 1 (a) i Próbk 2 (b) w temperaturze pokojowej

W Próbie 2 widać wyraźne podbicie sygnału dla fal z zakresu UV, co świadczy o większej absorpcji tych długości fal przez warstwę ZnMgO. Wpływ na to może mieć fakt, że w Próbie 2 warstwa ZnMgO jest prawie dwukrotnie grubsza. Problemem natomiast może być tu dodatkowa warstwa ZnO, która również absorbuje światło ultrafioletowe, przez co mniej go dochodzi do warstwy ZnMgO. Rozwiązaniem mogłoby być usunięcie wierzchniej warstwy ZnO, dzięki czemu w warstwie ZnMgO więcej światła mogłoby zostać zaabsorbowane, co przyczyniłoby się do wzrostu sygnału w zakresie UV. Ta struktura wydaje się być lepsza pod względem zastosowania w detektorach światła UV.

Konkluzje

W pracy scharakteryzowano dwa złącza wytworzone metodą epitaksji z wiązek molekularnych z asystą plazmy (PA-MBE): p-Si/MgO/Zn_{0,9}Mg_{0,1}O oraz p-Si/Zn_{0,9}Mg_{0,1}O/ZnO. Badania charakterystyk prądowo-napięciowych potwierdziły właściwości prostujące obu struktur, przy czym Próbk 1 wykazuje te właściwości na znacznie wyższym poziomie niż Próbk 2. Pomiary fotoluminescencji ukazały przejścia ekscytonowe dla obu próbek, natomiast w widmie Próbk 1 pojawiły się również pasma emisyjne stowarzyszone z defektami obecnymi w tej strukturze – pasmo zielone oraz żółto-pomarańczowe.

Pomiary fotoodpowiedzi pozwoliły na analizę struktury pod kątem zastosowania w detektorach światła ultrafioletowego. W widmach obu próbek widać wyraźny próg, powyżej którego krzem zaczyna absorbować światło docierające do niego przez transparentny w zakresie widzialnym tlenek cynku. W obu widmach widoczny jest również wpływ warstw ZnMgO, które absorbują światło ultrafioletowe znacznie lepiej, niż krzem. Jednakże w Próbie 1 warstwa ZnMgO jest zbyt cienka i wkład do sygnału pochodzący od tej warstwy jest zbyt mały. Zastosowana dodatkowa warstwa izolatora w postaci MgO niestety nie spełniła swojego zadania i nie powstrzymała fotoprądu generowanego w warstwie Si, który łatwo przez nią tunelował. Gdyby jednak zastosować grubszą warstwę MgO, struktura ta mogłaby znaleźć zastosowanie w detektorach. W przypadku Próbk 2, warstwa ZnMgO jest prawie dwukrotnie grubsza, z kolei tutaj przeszkodą jest naniesiona na nią warstwa ZnO, która skutecznie absorbuje część światła UV, przez co do warstwy ZnMgO dochodzi go mniej. Gdyby usunąć tę warstwę, sygnał fotoodpowiedzi mógłby znacznie wzrosnąć dla długości fal powyżej 400 nm.

Po dokładnym przeanalizowaniu wyników, możemy jednoznacznie stwierdzić, że Próbk 2 prezentuje się znacznie lepiej w kwestii detekcji, natomiast Próbk 1 posiada znacznie lepsze właściwości prostujące.

Badania były częściowo wspierane przez grant statutowy Politechniki Wrocławskiej, S50013, przez projekt Narodowego Laboratorium Technologii Kwantowych (POIG. 02.02.00-00-003/08-00) oraz przez projekt NCN DEC-2013/11/B/ST7/01385. Jeden z autorów (M.A.P.) pragnie również podziękować za wsparcie projektu NCN DEC-2013/09/D/ST5/03881.

Autorzy: mgr Karolina Paradowska, dr hab. prof. nadzw. Ewa Placzek-Popko, dr inż. Eunika Zielony, Politechnika Wroclawska, Wydział Podstawowych Problemów Techniki, Katedra Technologii Kwantowych, ul. Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław, E-mail: karolina.paradowska@pwr.edu.pl; ewa.popko@pwr.edu.pl; eunika.zielony@pwr.edu.pl; Mieczysław Pietrzyk, Adrian Kozanecki, Polska Akademia Nauk, Instytut Fizyki, al. Lotników 32/46, 02-668 Warszawa.

LITERATURA

- [1] Sang L., Liao M., Sumiya M., A Comprehensive Review of Semiconductor Ultraviolet Photodetectors: From Thin Film to One-Dimensional Nanostructures, *Sensors*, vol. 13, (2013), 10482-10518
- [2] Liu K., Sakurai M., Aono M., ZnO-Based Ultraviolet Photodetectors, *Sensors*, vol. 10, (2010), 8604-8634
- [3] Omnès F., Monroy E., Muñoz E., Reverchon J.L., Wide bandgap UV photodetectors: A short review of devices and applications, *Proc. SPIE*, vol. 6473, (2007), 1-15
- [4] Rogalski A., Rzeghni M., Semiconductor ultraviolet photodetectors, *Opto-Electr. Rev.*, vol. 4, (1996), 13-31
- [5] Monroy E., Omnès F., Calle F., Wide-bandgap semiconductor ultraviolet photodetectors, *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 18, (2003), R33-R51
- [6] Liao M., Sang L., Teraji T., Imura M., Alvarez J., Koide Y.,

- Comprehensive Investigation of Single Crystal Diamond Deep-Ultraviolet Detectors, *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 51, (2012), 090115
- [7] Brown D.M., Edmond J.A., Silicon carbide photodiode with improved short wavelength response and very low leakage current, patent amerykański, US5394005 A, Luty 28, 1995
- [8] Brown D.M., Downey E.T., Ghezzi M., Kretchmer J.W., Saia R.J., Liu Y.S., Edmond J.A., Gati G., Pimbley J.M., Schneider W.E., Silicon carbide UV photodiodes, *IEEE Trans. Electron Devices*, vol. 40, (2002), 325-333
- [9] Edmond J.A., Carter C.H., Jr., High sensitivity ultraviolet radiation detector, patent amerykański, US5093576 A, Marzec 3, 1992
- [10] Edmond J., Kong H., Suvorov A., Waltz D., and Carter C., Jr., 6H-Silicon Carbide Light Emitting Diodes and UV Photodiodes, *Phys. stat. sol. (a)*, vol. 162, (1997), 481-491
- [11] McKeag R.D., Chan S.S.M., Jackman R.B., Polycrystalline diamond photoconductive device with high UV-visible discrimination, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 67, (1995), 2117-2119
- [12] Whitfield M.D., Chan S.S.M., Jackman R.B., Thin film diamond photodiode for ultraviolet light detection, *Appl. Phys. Lett.* vol. 68, (1996), 290-292
- [13] Werner M.R., Fahmer W.R., Review on Materials, Microsensors, Systems, and Devices for High-Temperature and Harsh-Environment Applications, *IEEE Trans. Industrial Electron.*, vol. 48, (2001), 249-257
- [14] Khan M.A., Shatalov M., Maruska H.P., Wang H.M., Kuokstis E., III-Nitride UV Devices, *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 44, (2005), 7191-7206
- [15] Walker D., Saxler A., Kung P., Zhang X., Hamilton M., Diaz J., Razeghi M., Visible blind GaN p-i-n photodiodes, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 72, (1998), 3303-3305
- [16] Sandvik P., Mi K., Shahedipour F., McClintock R., Yasan A., Kung P., Razeghi M., $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ for solar-blind UV detectors, *J. Cryst. Growth*, vol. 231, (2001), 366-370
- [17] Razeghi M., III-Nitride Optoelectronic Devices: From Ultraviolet Toward Terahertz, *IEEE Photon. J.*, vol. 3, (2011), 263-267
- [18] Shi L., Nihtianov S., Comparative Study of Silicon-Based Ultraviolet Photodetectors, *IEEE Sensors J.*, vol. 12, No. 7, (2012), 2453-2459
- [19] Taurian O.E., Springborg M., Christensen N.E., Self-consistent electronic structures of MgO and SrO, *Solid State Commun.*, vol. 55, (1985), 351-355
- [20] Jin Y., Wang J., Sun B., Blakesley J.C., Greenham N.C., Solution-Processed Ultraviolet Photodetectors Based on Colloidal ZnO Nanoparticles, *Nano Lett.*, vol. 8, (2008), 1649-1653
- [21] Liu Y., Gorla C.R., Liang S., Emanetoglu N., Lu Y., Shen H., Wraback M., Ultraviolet Detectors Based on Epitaxial ZnO Films Grown by MOCVD, *J. Electron. Mater.*, vol. 29, (2000), 69-74
- [22] Liang S., Sheng H., Liu Y., Huo Z., Lu Y., Shen H., ZnO Schottky ultraviolet photodetectors, *J. Cryst. Growth*, vol. 225, (2001), 110-113
- [23] Pierret R.F., Semiconductor device fundamentals, Addison-Wesley, 1996
- [24] Ye J.D., Gu S.L., Zhu S.M., Liu W., Liu S.M., Zhang R., Shi Y., Zheng Y.D., Electroluminescent and transport mechanisms of n-ZnO/p-Si heterojunctions, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 88, (2006), 182112
- [25] Zhang T.C., Guo Y., Mei Z.X., Gu C.Z., Dua X.L., Visible-blind ultraviolet photodetector based on double heterojunction of n-ZnO/insulator-MgO/p-Si, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 94, (2009), 113508
- [26] Chaabouni F., Abaab M., Rezig B., Characterization of n-ZnO/p-Si films grown by magnetron sputtering, *Superlattices Microstruct.*, vol. 39, (2006), 171-178
- [27] Li D., Leung Y.H., Djuricic A.B., Liu Z.T., Xie M.H., Shi S.L., Xu S.J., Chan W.K., Different origins of visible luminescence in nanostructures fabricated by the chemical and evaporation methods, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 85, (2004), 1601
- [28] Djuricic A.B., Leung Y.H., Optical properties of ZnO nanostructures, *Small*, vol. 2, (2006), 944-961 wraz z zawartymi referencjami
- [29] Placzek-Popko E., Paradowska K.M., Pietrzyk M.A., Gumienny Z., Biegański P., Kozanecki A., Deep traps and photo-electric properties of p-Si/MgO/n-Zn_{1-x}Mg_xO heterojunction, *J. Appl. Phys.*, vol. 118, (2015), 074501