



<http://dx.doi.org/10.35596/1729-7648-2024-22-4-14-21>

Оригинальная статья
Original paper

УДК 621.383.4; 621.315.592

ФОТОПРИЕМНИКИ УЛЬТРАФИОЛЕТОВОГО ДИАПАЗОНА НА ОСНОВЕ ЛЕГИРОВАННЫХ АЛЮМИНИЕМ И НИКЕЛЕМ ПЛЕНОК ОКСИДА ЦИНКА

И. А. ГРЕКОВ, К. О. ЯНУШКЕВИЧ, Е. Б. ЧУБЕНКО, В. П. БОНДАРЕНКО

*Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники
(г. Минск, Республика Беларусь)*

Поступила в редакцию 30.10.2023

© Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, 2024
Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, 2024

Аннотация. Комбинированием методов золь-гель и гидротермального осаждения на стеклянных подложках получены тонкопленочные покрытия из оксида цинка с примесью никеля и алюминия. Исследования структуры и состава пленок методами сканирующей электронной микроскопии, энергодисперсионной рентгеновской и рамановской спектроскопии показали, что они состоят из плотноупакованных кристаллитов оксида цинка, легированных примесными атомами никеля и алюминия. На основе полученных пленок изготовлены фотоприемники резистивного типа. Показано, что при облучении светом ультрафиолетового диапазона с длиной волны менее 400 нм удельное сопротивление структуры уменьшается с 190–210 до 7,5–8,0 Ом·см. Достигнутое время отклика при нарастании светового импульса – 48 с, тогда как время спада составляет ≈ 700 с.

Ключевые слова: оксид цинка, золь-гель, гидротермальное осаждение, фотодетектор, ультрафиолетовое излучение.

Конфликт интересов. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Для цитирования. Фотоприемники ультрафиолетового диапазона на основе легированных алюминием и никелем пленок оксида цинка / И. А. Греков [и др.] // Доклады БГУИР. 2024. Т. 22, № 4. С. 14–21. <http://dx.doi.org/10.35596/1729-7648-2024-22-4-14-21>.

UV-PHOTODETECTORS BASED ON ZINC OXIDE FILMS DOPED WITH ALUMINUM AND NICKEL

IGOR A. GREKOV, KONSTANTIN O. YANUSHKEVICH, EUGENE B. CHUBENKO,
VITALY P. BONDARENKO

Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics (Minsk, Republic of Belarus)

Submitted 30.10.2023

Abstract. By combining sol-gel and hydrothermal deposition methods on glass substrates, thin-film coatings of zinc oxide doped with nickel and aluminum were obtained. Studies of the structure and composition of the films using scanning electron microscopy, energy-dispersive X-ray and Raman spectroscopy have shown that they consist of close-packed zinc oxide crystallites doped with impurity atoms of nickel and aluminum. Resistive type photodetectors were manufactured based on the films obtained. It has been shown that when irradiated with ultraviolet light with a wavelength less than 400 nm, the resistivity of the structure decreases from 190–210 to 7.5–8.0 Ohm·cm. The achieved response time for the rise of the light pulse is 48 s, while the decay time is ≈ 700 s.

Keywords: zinc-oxide, sol-gel, hydrothermal deposition, photodetector, ultraviolet radiation.

Conflict of interests. The authors declare no conflict of interests.

For citation. Grekov I. A., Yanushkevich K. O., Chubenko E. B., Bondarenko V. P. (2024) UV-Photodetectors Based on Zinc Oxide Films Doped with Aluminum and Nickel. *Doklady BGUIR*. 22 (4), 14–21. <http://dx.doi.org/10.35596/1729-7648-2024-22-4-14-21> (in Russian).

Введение

В настоящее время стремительно растет потребность в технологиях детектирования ультрафиолетового (УФ) излучения, так как интенсивное воздействие света с соответствующей данному диапазону энергией опасно для живых организмов и может приводить к травмам глаз, онкологическим заболеваниям и тепловым ударам. Но, кроме этого, фотодетекторы УФ-диапазона могут быть использованы для контроля состояния озонового слоя, обнаружения пламени, отслеживания движения ракет и других оснащенных реактивными двигателями объектов [1]. Для решения данных задач необходимы устройства с большим соотношением сигнал/шум и с высокой скоростью отклика.

Большая ширина запрещенной зоны (~3,37 эВ) и хорошая температурная стабильность оксида цинка (ZnO) позволяют применять его в качестве материала фоточувствительных слоев детекторов УФ-диапазона [2, 3]. Компоненты этого полупроводника широко распространены в природе и легкодоступны. Оксид цинка образует кристаллы с гексагональной структурой типа вюрцита и проявляет электронную проводимость за счет внутренних точечных дефектов донорного типа, которая может быть стабилизирована на необходимом уровне путем дополнительного легирования [4]. Тонкопленочные фотодетекторы УФ-диапазона на основе ZnO получают разными способами, например: спрей-пиролизом [5], химическим осаждением из газовой фазы [6], гидротермальным [7, 8] и золь-гель методами [9–12]. Низкотемпературные методы гидротермального и золь-гель осаждения отличаются доступностью, простотой реализации, возможностью использовать разные материалы в качестве подложки и достаточной воспроизводимостью.

На время отклика фотодетекторов и на другие их характеристики влияют многие факторы, такие как толщина функционального слоя, размер зерна, термическая обработка после осаждения, легирование и морфология пленки [10], связанные со способом получения ZnO. Время фототклика УФ-фотодетекторов на основе ZnO может варьироваться от микросекунд до нескольких часов. В устройствах с фоточувствительными слоями легированного алюминием и никелем оксида цинка, полученными золь-гель методом, достигнутое время отклика составляет 50–500 с при нарастании сигнала, а время восстановления темнового сопротивления – 50–100 с [11, 12]. В легированных германием пленках, состоящих из наностержней ZnO, сформированных гидротермальным методом, время отклика составляет 100 и более 800 с для роста и спада сигнала соответственно [7]. В УФ-фотодетекторах, полученных гидротермальным методом на основе пленки из наностержней оксида цинка, легированного железом, с зародышевым слоем, нанесенным золь-гель методом, время отклика составляет 50 с при включении УФ-освещения и 250 с – при его выключении [8].

В проводимых исследованиях для получения тонких пленок легированного ZnO и изготовления на их основе фотоприемников УФ-диапазона использовалась комбинация золь-гель метода и гидротермального осаждения. Зародышевый слой, сформированный золь-гель методом, позволил получить более плотную структуру полупроводниковой пленки при последующем гидротермальном осаждении, а двойной отжиг и легирование алюминием и никелем снизили время отклика для подобных структур при нарастании светового сигнала.

Методика проведения экспериментов

Формирование пленок легированного оксида цинка проводилось в два этапа. На первом на поверхности предметного стекла толщиной 0,1 мм золь-гель методом формировался зародышевый слой легированного алюминием ZnO. Для этого использовался золь на основе смеси изопропилового спирта, 0,1 М дигидрата ацетата цинка, 0,1 М моноэтаноламина с добавлением 0,005 М нитрата алюминия. Слои золя наносились методом центрифугирования с последующей промежуточ-

ной сушкой при температуре 160 °С в течение 5 мин. Всего было нанесено пять слоев золя. После нанесения и сушки последнего слоя проводился отжиг при температуре 250 °С в течение 2,5 ч.

На втором этапе на поверхности зародышевого слоя гидротермальным методом формировалась пленка легированного никелем ZnO. Для осаждения использовался закрытый стеклянный термостатируемый стакан, наполненный водным эквимоллярным 0,025 М раствором дигидрата ацетата цинка и уротропина с добавлением 0,0025 М нитрата никеля, нагретым до температуры 95 °С. Длительность процесса осаждения при постоянном перемешивании составляла 1,5 ч с начала нагрева. После извлечения сформированной структуры из раствора, промывки в дистиллированной воде и сушки проводился повторный отжиг (2,5 ч при 250 °С). Для получения фотоприемников на основе легированного ZnO и измерения их электрических характеристик на поверхность полупроводниковой пленки через контактную маску были нанесены алюминиевые контакты толщиной 0,1 мкм методом распыления электронным пучком в вакууме.

Изображения поверхности и поперечного скола структур были получены на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Hitachi S-4800. Анализ химического состава и кристаллической структуры проводился методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX) и рамановской спектроскопии на 3D-сканирующем лазерном спектрометре SOL Instruments Confotec NR500 с использованием в качестве источника возбуждающего излучения лазера с рабочей длиной волны 473 нм. Электрические характеристики фотодетекторов измерялись с помощью источника-измерителя Keithley 2450 по двухпроводной схеме. При определении спектральной зависимости фототока в качестве источника излучения использовалась ксеноновая лампа мощностью 1 кВт, из широкого спектра которой двойным монохроматором Solar ТП DM160 выделялись монохроматические линии. Величину фототока определяли при значениях длин волн падающего света, изменяющихся с шагом 10–20 нм, с учетом времени фотоотклика образца. Все измерения проводили при комнатной температуре.

Результаты исследований и их обсуждение

На рис. 1 представлены полученные методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) изображения поперечного скола и поверхности сформированной пленки. Толщина покрытия составляет 240–245 нм. Пленка достаточно однородна и состоит из плотноупакованных кристаллитов с вертикальной ориентацией, имеющих диаметр 75–200 нм. Зародышевый слой, полученный золь-гель методом, и верхний слой, сформированный гидротермальным методом, на СЭМ-изображении визуально не различимы.

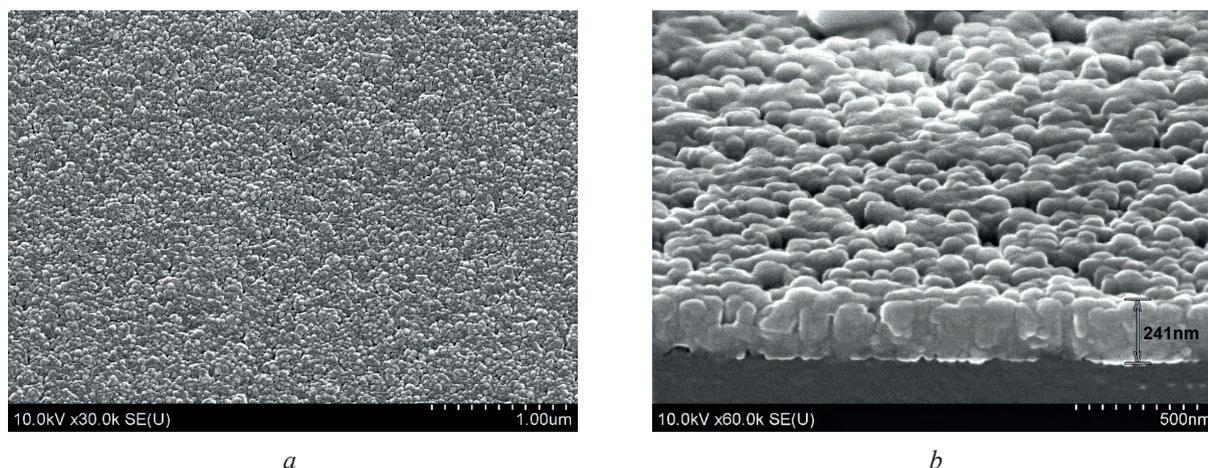


Рис. 1. Изображения поверхности (a) и поперечного скола (b) сформированной пленки
Fig. 1. Images of the surface (a) and cross-section (b) of the formed film

На спектре рамановского рассеяния сформированной пленки (рис. 2) наблюдаются интенсивные полосы с максимумом около 437 и 1157 cm^{-1} , которые могут быть отнесены к колебательным модам кристаллической решетки E_2^{high} и $2A_1(LO)$ кристаллического ZnO со структурой типа вюрцита [2, 13]. Они хорошо видны на рис. 2 на спектрах порошка беспримесного оксида цин-

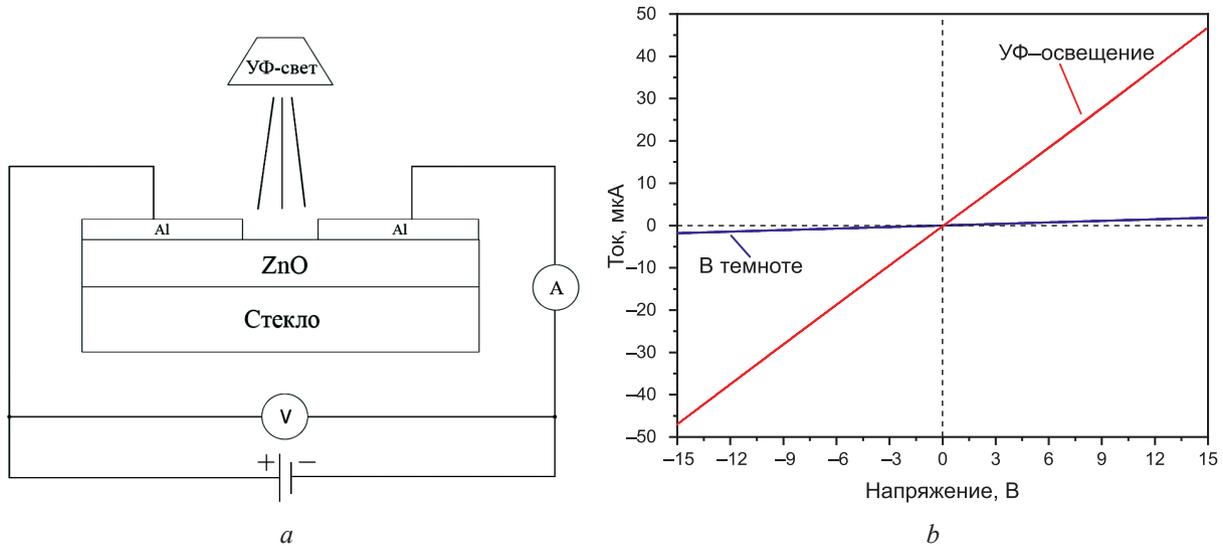


Рис. 3. Схема измерения (а) и вольтамперные характеристики (b) фотодетектора на основе пленки легированного оксида цинка
Fig. 3. Measuring circuit (a) and current-voltage characteristics (b) of a photodetector based on a doped zinc oxide film

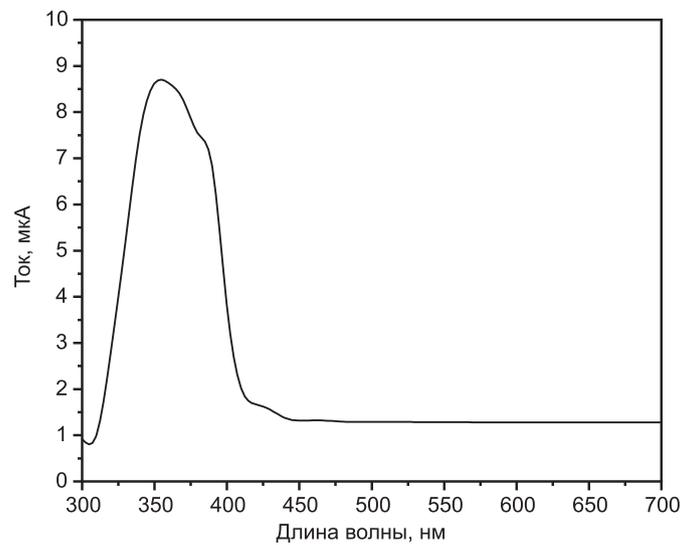


Рис. 4. Спектральная чувствительность фотодетектора на основе пленки легированного оксида цинка
Fig. 4. Spectral sensitivity of a photodetector based on a doped zinc oxide film

Время отклика фотодетектора, также измеренное при напряжении смещения 1 В и определенное при достижении 90 % от максимальной достигнутой амплитуды тока (рис. 5), при облучении УФ-светом с длиной волны 400 нм составило $t_{\text{возб}} = 48$ с. При выключении источника УФ-света время релаксации $t_{\text{рел}} \approx 700$ с [17].

Механизм наблюдаемой в структурах фотопроводимости связан с процессами адсорбции и десорбции кислорода на поверхности полупроводниковой пленки ZnO [18]. В темноте адсорбированный кислород захватывает свободные электроны из пленки ZnO и приобретает отрицательный заряд. Это приводит к формированию обедненной области на поверхности полупроводника и снижению концентрации носителей заряда. В результате проводимость ZnO снижается. Развитая поверхность сформированных структур способна усиливать данный эффект. В начальный момент при облучении поверхности пленки ZnO светом УФ-диапазона с энергией, превышающей ширину запрещенной зоны ZnO, в объеме полупроводника в результате фотогенерации рождается большое число электронно-дырочных пар, что приводит к быстрому росту фототока.

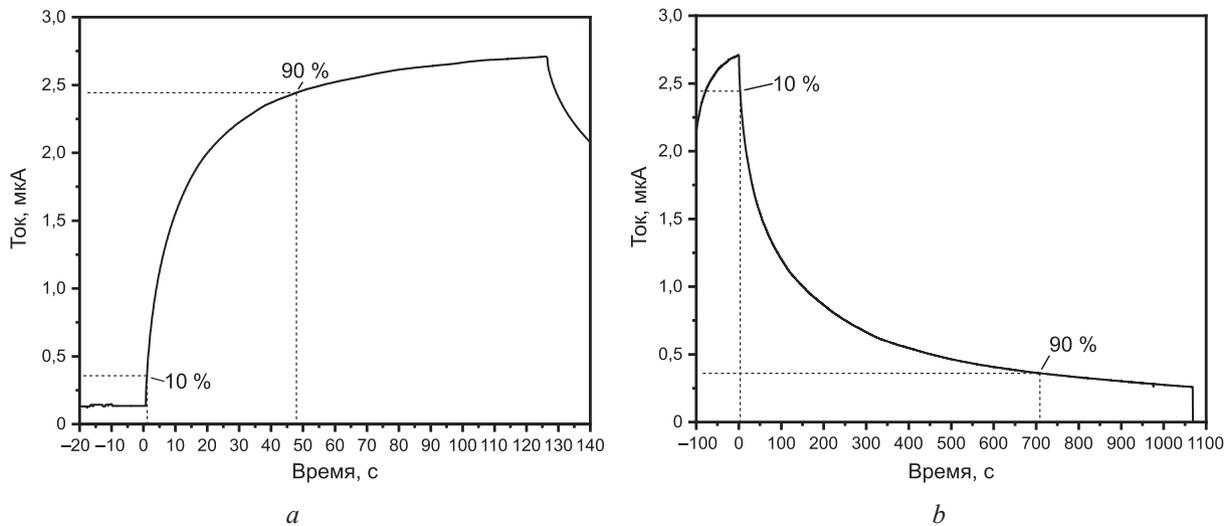


Рис. 5. Время отклика фотодетектора при включении (а) и отключении (b) УФ-света
Fig. 5. Photodetector response time when turning UV light on (a) and off (b)

Фотогенерированные дырки движутся к поверхности за счет градиента потенциала и рекомбинируют с электронами, захваченными адсорбированными атомами кислорода. Это приводит к восстановлению и десорбции атомов кислорода. Оставшиеся электроны постепенно накапливаются в полупроводнике до достижения равновесного состояния процесса адсорбции и десорбции кислорода, что способствует медленному нарастанию фототока. Как только облучение УФ-светом прекращается, в результате рекомбинации электронно-дырочных пар фототок снижается. Несмотря на то что рекомбинация приводит к уменьшению концентрации электронов, в легированной пленке ZnO их остается достаточное количество. Они постепенно покидают связанные с дефектами ловушечные уровни в объеме полупроводника, заполненные во время облучения светом, но затем захватываются реадсорбированными на поверхности атомами кислорода, что вызывает медленное затухание фототока.

Заключение

1. Комбинированием золь-гель метода и метода гидротермального осаждения получены тонкие пленки оксида цинка, легированные никелем и алюминием. Использование нанесенного золь-гель методом зародышевого слоя на поверхности подложки позволило получить однородную пленку равномерной толщины, состоящую из ориентированных в вертикальном направлении кристаллитов оксида цинка размером 75–200 нм. Легирование оксида цинка никелем и алюминием подтверждается изменением состава линий на спектрах рамановского рассеяния, появление которых связано с замещением атомов цинка примесью в узлах кристаллической решетки.

2. При облучении светом ультрафиолетового диапазона поверхности фотоприемника резистивного типа, изготовленного на основе полученной пленки оксида цинка, легированной никелем и алюминием, его удельное сопротивление уменьшается с 190–210 до 7,5–8,0 Ом·см. Максимальный фототок наблюдается при облучении светом с длиной волны 345–355 нм. Достигнутое время отклика при нарастании светового импульса составило 48 с. Время затухания сигнала после прекращения действия света – около 700 с. Фотопроводимость полученных структур определяется адсорбцией и десорбцией атомов кислорода из воздуха на поверхности.

3. Полученные результаты указывают на возможность применения пленок оксида цинка, сформированных комбинированными методами золь-гель и гидротермального осаждения, для создания детекторов ультрафиолетового излучения.

4. Работа выполнена в рамках задания 2.2 ГПНИ «Фотоника и электроника для инноваций», 2021–2025 годы. Авторы также выражают благодарность Д. В. Жигулину за проведение исследований образцов методами СЭМ и EDX.

Список литературы / References

1. Chen K. J., Hung F. Y., Chang S. J., Young S. J. (2009) Optoelectronic Characteristics of UV Photodetector Based on ZnO Nanowire Thin Films. *J. of Alloys and Compounds*. 479 (1–2), 74–677. DOI: 10.1016/j.jallcom.2009.01.026.
2. Sahal M., Sersar R., Mari B. (2016) Preparation of Intrinsic and Al-Doped ZnO Thin Layers by Spray Pyrolysis. *International Renewable and Sustainable Energy Conference*. 1–5. DOI: 10.1109/irsec.2016.7984051.
3. Buddha Deka Boruah (2019) Zinc Oxide Ultraviolet Photodetectors: A Rapid Progress Towards Conventional to Self-Powered. *Nanoscale Advances*. 1–74. DOI: 10.1039/c9na00130a.
4. Jarzebski Z. M. (1974) *Oxide Semiconductors*. Oxford, Pergamon Press.
5. Inamdar S. I., Ganbavle V. V., Rajpure K. Y. (2014) ZnO Based Visible-Blind UV Photodetector by Spray Pyrolysis. *Superlattices and Microstructures*. 76, 253–263. DOI: 10.1016/j.spmi.2014.09.041.
6. Zheng Z., Liu K., Chen X., Qiao B., Ma H., Liu D., et al. (2021) High-Performance Flexible UV Photodetector Based on Self-Supporting ZnO Nano-Networks Fabricated by Substrate-Free Chemical Vapor Deposition. *Nanotechnology*. 32 (47). DOI: 10.1088/1361-6528/ac1bda.
7. Young S.-J., Chiou C.-L., Liu Y.-H., Ji L.-W. (2016) Synthesis of Ga-Doped ZnO Nanorods by Hydrothermal Method and Their Application to Ultraviolet Photodetector. *Inventions*. 1 (1). DOI: 10.3390/inventions1010003.
8. Chey C. O., Masood A., Riazanova A., Liu X., Rao K. V., Nur O., et al. (2014) Synthesis of Fe-Doped ZnO Nanorods by Rapid Mixing Hydrothermal Method and Its Application for High Performance UV Photodetector. *J. of Nanomaterials*. 1–9. DOI: 10.1155/2014/524530.
9. Foo K. L., Kashif M., Hashim U., Ali M. E. (2013) Sol-Gel Derived ZnO Nanoparticulate Films For Ultraviolet Photodetector (UV) Applications. *Optik – International Journal for Light and Electron Optics*. 124 (22), 5373–5376. DOI: 10.1016/j.ijleo.2013.03.120.
10. Liu C. Y., Zhang B. P., Lu Z. W., Binh N. T., Wakatsuki K., Segawa Y., et al. (2008) Fabrication and Characterization of ZnO Film Based UV Photodetector. *J. of Materials Science: Materials in Electronics*. 20 (3), 197–201. DOI: 10.1007/s10854-008-9698-x.
11. Han J., Zhang W., Chen W., Ray S., Zhang J., He M., et al. (2007) Terahertz Dielectric Properties and Low-Frequency Phonon Resonances of ZnO Nanostructures. *J. Phys. Chem.* 111 (35), 13000–13006. DOI: 10.1021/jp073343t.
12. Shah A., Ahmad M., Rahmanuddin, Khan S., Aziz U., Ali Z., et al. (2019) The Role of Al Doping on ZnO Nanowire Evolution and Optical Band Gap Tuning. *Applied Physics A*. 125 (10), 1–8. DOI: 10.1007/s00339-019-3005-y.
13. Khan A. (2010) Raman Spectroscopic Study of the ZnO Nanostructures. *J Pak Mater Soc*. 4 (1), 5–9. DOI: 2070-772X.
14. Manjón F. J., Marí B., Serrano J., Romero A. H. (2005) Silent Raman Modes in Zinc Oxide and Related Nitrides. *J. of Applied Physics*. 97 (5). DOI: 10.1063/1.1856222.
15. Chen K. J., Fang T. H., Hung F. Y., Ji L. W., Chang S. J., Young S. J., et al. (2008) The Crystallization and Physical Properties of Al-doped ZnO Nanoparticles. *Applied Surface Science*. 254 (18), 5791–5795. DOI: 10.1016/j.apsusc.2008.03.080.
16. Rana A. K., Kumar Y., Rajput P., Jha S. N., Bhattacharyya D., Shirage P. M. (2017) Search for Origin of Room Temperature Ferromagnetism Properties in Ni-Doped ZnO Nanostructure. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 9 (8), 7691–7700. DOI: 10.1021/acsami.6b12616.
17. Ning Y., Zhang Z., Teng F., Fang X. (2018) Novel Transparent and Self-Powered UV Photodetector Based on Crossed ZnO Nanofiber Array Homo Junction. *Small*. 14 (13). DOI: 10.1002/sml.201703754.
18. Hassan Z., Ahmed N. M., Yam F. K. (2012) Comparative Study of Ultraviolet Detectors Based on ZnO Nanostructures Grown on Different Substrates. *Journal of Applied Physics*. 112 (7). DOI: 10.1063/1.4757619.

Вклад авторов

Греков И. А. осуществил подготовку образцов и синтез пленок оксидов цинка золь-гель и гидротермальными методами, исследовал структуру пленок на Рамановском спектрометре, снял спектр фоточувствительности пленок и измерил вольтамперные характеристики. Принимал участие в интерпритации полученных результатов.

Янушкевич К. О. принимал участие в выборе методик формирования и исследовании образцов, а также в интерпритации полученных результатов.

Чубенко Е. Б. определил задачи исследования и принимал участие в интерпритации полученных результатов.

Бондаренко В. П. участвовал в обсуждении полученных результатов.

Authors' contribution

Grekov I. A. carried out the preparation of samples and synthesis of zinc oxide films by sol-gel and hydrothermal methods, studied the structure of the films on a Raman spectrometer, recorded the photosensitivity spectrum of the films and measured the current-voltage characteristics. Took part in the interpretation of the results obtained.

Yanushkevich K. O. took part in the choice of methods for the formation and study of the obtained samples, as well as in the interpretation of the results.

Chubenko E. B. defined the tasks of the research and took part in the interpretation of the obtained results.

Bondarenko V. P. participated in the discussion of the results.

Сведения об авторах

Греков И. А., асп. каф. микро- и нанoeлектроники, мл. науч. сотр. науч.-исслед. лаб. «Материалы и структуры нанoeлектроники» (НИЛ 4.3), Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники (БГУИР)

Янушкевич К. О., асп. каф. микро- и нанoeлектроники, мл. науч. сотр. НИЛ 4.3, БГУИР

Чубенко Е. Б., канд. техн. наук, доц., доц. каф. микро- и нанoeлектроники, вед. науч. сотр. НИЛ 4.3, БГУИР

Бондаренко В. П., канд. техн. наук, доц., зав. НИЛ 4.3, БГУИР

Адрес для корреспонденции

220013, Республика Беларусь,
г. Минск, ул. П. Бровки, 6
Белорусский государственный университет
информатики и радиоэлектроники
Тел.: +375 33 667-93-28
E-mail: igrekovscience@gmail.com
Греков Игорь Александрович

Information about the authors

Grekov I. A., Postgraduate at the Department of Micro- and Nanoelectronics, Junior Researcher at the Scientific Research Laboratory "Materials and Structures of Nanoelectronics" (Lab. 4.3), Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics (BSUIR)

Yanushkevich K. O., Postgraduate at the Department of Micro- and Nanoelectronics, Junior Researcher at the Lab. 4.3, BSUIR

Chubenko E. B., Cand. of Sci., Associate Professor, Associate Professor at the Department of Micro- and Nanoelectronics, Senior Researcher at the Lab. 4.3, BSUIR

Bondarenko V. P., Cand. of Sci., Associate Professor, Head of the Lab. 4.3, BSUIR

Address for correspondence

220013, Republic of Belarus,
Minsk, P. Brovki St., 6
Belarusian State University
of Informatics and Radioelectronics
Tel.: +375 33 667-93-28
E-mail: igrekovscience@gmail.com
Grekov Igor Alexandrovich