

УДК 538.958

ФОТОАКТИВНЫЕ СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ $ZnO_x : MgO$, ОСАЖДЕННЫХ В ВАКУУМЕ И МЕТОДОМ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗА

В.В. Малютина-Бронская¹, А.В. Семченко², А.В. Рогачёв², М.А. Ярмоленко²,
В.В. Сидский², К.Д. Данильченко², С.А. Сорока¹, Э.В. Русу³

¹ГНПО «Оптика, оптоэлектроника и лазерная техника», Минск

²Гомельский государственный университет имени Франциска Скорины

³Институт электронной инженерии и нанотехнологий им. Д.В. Гицу АН Молдовы, Кишинев

PHOTOACTIVE PROPERTIES OF $ZnO_x : MgO$ NANOCOMPOSITE COATINGS DEPOSITED IN VACUUM AND BY SOL-GEL METHOD

V.V. Malyutina-Bronskaya¹, A.V. Semchenko², A.V. Rogachev², M.A. Yarmolenko²,
V.V. Sidskiy², C.D. Danilchenko², S.A. Soroka¹, E.V. Rusu³

¹SSPA "Optics, optoelectronics and laser technology", Minsk

²Francisk Skorina Gomel State University

³D.V. Gitsu Institute of Electronic Engineering and Nanotechnology of the Academy of Sciences of Moldova, Chisinau

Представлены результаты определения эффективности использования вакуумного осаждения и золь-гель синтеза при формировании наноконпозиционных покрытий $ZnO_x : MgO$ с шириной запрещенной зоны большей 5 В и с высокой чувствительностью к УФ- и видимому излучению. Показано, что спектральная чувствительность гетероструктуры с шириной запрещенной зоны $ZnO_x : Mg$ порядка 6,2 эВ к УФ-излучению (278 нм) составила от 0,3 А / Вт до 3,23 А / Вт при смещении от 10 В до 14 В соответственно.

Ключевые слова: пленки $ZnO : MgO$, золь-гель метод, электронно-лучевое диспергирование, запрещенная зона, вольт-амперные характеристики, спектральная чувствительность.

Results of determination of efficiency of use of vacuum deposition and sol-gel synthesis of study for formation of nanocomposite coatings of $ZnO_x : MgO$ with band gap width greater than 5 eV and with high sensitivity to UV and visible radiation are presented. It has been shown that spectral sensitivity of heterostructure with band gap width $ZnO_x : Mg$ about 6.2 eV to UV radiation (278 nm) was from 0.3 A / W to 3.23 A / W at shift from 10 V to 14 V respectively.

Keywords: $ZnO : MgO$ films, sol-gel method, electron-beam dispersion, band gap, volt-ampere characteristics, spectral sensitivity.

Введение

В последние годы в мире активно разрабатываются материалы для датчиков ультрафиолетового (УФ) излучения [1]–[2]. Данные датчики позволяют решать ряд задач промышленного, медицинского, экологического характера, также они могут найти применение в космической и военной технике, при проведении научных исследований. Широкое использование УФ-датчиков обусловлено их преимуществами, такими как незначительная реакция на солнечное излучение, которое является мощным источником оптических помех, излучение от нагретых частей оборудования и других источников видимого и инфракрасного излучения.

Поиск новых материалов, проявляющих чувствительность к УФ излучению, является актуальной задачей. В числе предъявляемых к таким материалам требований, наряду с высокой термической стабильностью, радиационной и химической стойкостью, важным является значение ширины запрещенной зоны. В [3]–[6]

показана высокая перспективность использования для данных целей тонких покрытий ZnO , путем легирования которых возможно изменение ширины запрещенной зоны. Данные слои, наряду с другими свойствами, обладают фоточувствительностью, что делает возможным их применение при изготовлении солнечных элементов, светоизлучающих диодов и др. Для варьирования оптических и электрических свойств ZnO легируют металлами из периодической таблицы группы III, такими как В, Al, Mg, Са, Cd и Ga [7]–[9]. При выборе легирующей добавки необходимо, чтобы радиус легирующего элемента был приблизительно равен радиусу замещаемого элемента и в итоге образовалось соединение с небольшими искажениями кристаллической решетки. Радиус иона Mg^{2+} (0,57 А) сравним с радиусом иона Zn^{2+} (0,60 А), что делает магний подходящим в качестве легирующего элемента для замены Zn в его решетке и облегчения увеличения запрещенной зоны [10]–[13].

Следует отметить, что структурные параметры оксидных слоев сложного состава в значительной степени определяются условиями и режимами их формирования. Анализ применяемых при синтезе широкозонных полупроводниковых материалов технологических приемов [10]–[16] указывает на ряд преимуществ при использовании для этих целей золь-гель метода, вакуумного осаждения. Основной целью настоящей работы является оценка эффективности данных методов при формировании сложноксидных соединений $ZnO_x : MgO$ с шириной запрещенной зоны свыше 5 эВ, определение их чувствительности к УФ-излучению.

1 Методика эксперимента

1.1. *Вакуумное электронно-лучевое осаждение.* Нанесение покрытий $ZnO_x : MgO$ производилось путем воздействия на мишень потока электронов с энергией 800–1600 эВ и плотностью 0,01–0,03 А/см² с помощью устройства, схема которого приведена в [17]. Процесс осаждения покрытий производился при начальном давлении остаточных газов в вакуумной камере $\approx 4 \cdot 10^{-3}$ Па.

В качестве материала мишени были использованы порошки металлического цинка и магния. Толщина осаждаемых слоев измерялась с помощью кварцевого измерителя толщины (КИТ) непосредственно при нанесении с помощью кварцевого измерителя. В работе осаждались трехслойные системы – магний + цинк + магний. Толщины наносимых слоев соотносились как 2 : 1 : 2.

Термообработку трехслойных систем осуществляли в атмосфере воздуха при температуре 500° С в течение 60 минут.

1.2. *Золь-гель метод.* Золь-гель методом получены слои на основе пленок $ZnO : Mg$ с использованием отдельного гидролиза. В качестве метода нанесения использовался метод центрифугирования. В качестве исходных материалов использовали дигидрат ацетата цинка ($ZnAc$) [$Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$]; ацетат магния ($Mg(CH_3COO)_2$); изопропиловый спирт; дистиллированная вода [H_2O]; диэтаноламин (DEA) [$HOCH_2CH_2NHCH_2CH_2OH$]. Плёнкообразующий раствор (ПОР) был приготовлен следующим образом: ацетат цинка и ацетат магния отдельно растворяли в изопропиловом спирте и перемешивали при 60° С в течение 10 минут. Когда раствор трансформировался в эмульсию, в него был добавлен диэтаноламин при молярном соотношении DEA / $ZnAc$ 1 : 1 и H_2O / $ZnAc$ 2 : 1 соответственно. Аналогично изготавливался золь на основе ацетата магния. Затем золи смешивались в различных концентрациях для получения пленок с различным соотношением компонентов (1 : 1, 1 : 2, 1 : 5). Было изготовлено 3 варианта золя: в золь № 1 дополнительно была добавлена

соляная кислота, в золь № 2 – уксусная, в золь № 3 – азотная. Осаждение пленки производилось методом центрифугирования со скоростью вращения 2000 об/мин в течение 40 с с последующей сушкой каждого слоя при 60° С в течение 10 минут (2 слоя). Окончательную термообработку производили при температурах 250° С и 450° С в течение 30 минут. Золи, содержащие уксусную кислоту (серия 2), не обеспечивали адгезию к поверхности подложки.

Соотношения концентраций магния и цинка в приготовленных растворах приведены в таблице 1.1.

Таблица 1.1 – Составы плёнкообразующих растворов

Образец	Соотношение Zn:Mg	Образец	Соотношение Zn:Mg
(1) 1 : 1	1 : 1	(3) 1 : 1	1 : 1
(1) 1 : 2	1 : 2	(3) 1 : 2	1 : 2
(1) 1 : 5	1 : 5	(3) 1 : 5	1 : 5

Золь наносили методом центрифугирования (5 слоёв), что соответствует толщине пленки 0,4 мкм.

В качестве подложек использовали кварцевое стекло и 2 типа кремниевых пластин: КДБ-4,5(р-тип); КЭФ-20 (п-тип). После каждого нанесения слоя плёнки предварительно сушили в печи (SNOL) в течении 5 минут, при температуре 250° С. После нанесения пятого слоя проводили отжиг при температуре 550° С в течении часа.

1.3. *Методики измерений.* Значение ширины запрещенной зоны покрытий определяли на основании анализа электронных спектров поглощения, получаемых с помощью спектрофотометра Cary-50 (Varian, США) согласно модели Таунса [10], [11].

Исследование морфологии покрытия осуществлялось с помощью сканирующего зондового микроскопа Solver P47 PRO, в котором реализована схема сканирования образцом. В качестве зондов использовались кремниевые кантилеверы серии NSG11S с типичной силовой константой 5,5 Н/м и резонансной частотой 220 кГц.

Измерение фотоэлектрических характеристик (вольт-амперные характеристики) проводилось на автоматизированном базовом лазерном испытательном комплексе (рисунок 1.1), на котором реализованы методики измерения фотоэлектрических характеристик, соответствующих ГОСТ-17772-88 [18]. Оптический модуль комплекса включает в себя систему позиционирования испытуемого образца, мультиспектральный источник лазерного излучения, представляющий собой набор из 9 лазерных диодов с длинами волн 405, 450, 520, 660, 780, 808, 905, 980 и 1064 нм с общим оптоволоконным выводом и с платами управления, а также с калиброванной мощностью излучения порядка 2 мВт (рисунок 1.1). В качестве источника УФ (278 нм) использовался

светодиод TO-3535BC-UVC265-30-6V-E мощностью 300 мВт, размещенный в специализированной оснастке.

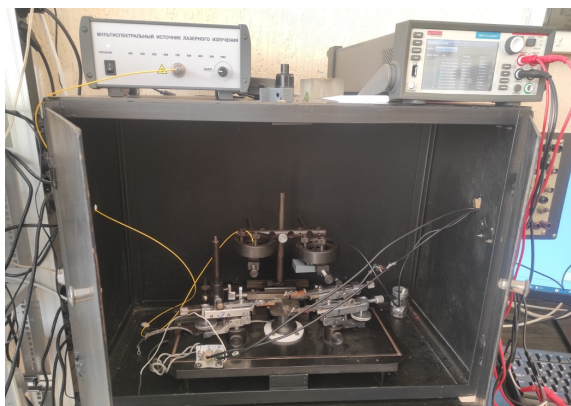
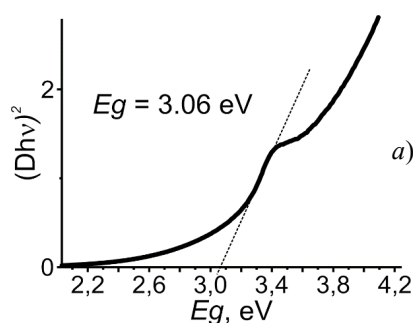


Рисунок 1.1 – Внешний вид светоизолирующего бокса с зондовой системой для измерения электрических и фотоэлектрических характеристик некорпусированных структур

2 Результаты исследований и их обсуждение

Трехслойное покрытие $Mg + Zn + Mg$ после нанесения методом электронно-лучевого диспергирования являлось оптически непрозрачным. После термообработки покрытие имеет однородную высокодисперсную структуру, становится прозрачным в видимой области. Это указывало на окисление металлических слоев в процессе термической обработки. Наличие верхнего и нижнего слоев магния не является препятствием для окисления среднего слоя цинка. Значение E_g для трехслойного покрытия до термообработки составило 3,06 эВ. Оно близко к значению, характерному для оксида цинка, что указывает на возможность окисления тонких слоев покрытия на стадии нанесения и последующей выдержки на воздухе. Более низкое значение ширины запрещенной зоны по сравнению с классической величиной, характерной для ZnO (3,37 эВ), может быть связано с увеличением количества кислородных вакансий в структуре оксида. После отжига вследствие взаимной диффузии и интенсивного окисления формируется однородное



сложнооксидное покрытие с шириной запрещенной зоны $E_g = 5,82$ эВ.

Золь-гель слои $ZnO:Mg$ с различным содержанием Mg , отожженные при температуре $500^\circ C$ в течение 60 минут, характеризуются светоослаблением в видимом диапазоне 5–10%. Поскольку на спектре поглощения некоторых пленок имеется два максимума, то им будут соответствовать два значения запрещенной зоны (таблица 2.1, рисунок 2.2). Значение E_g в диапазоне 3,21–3,36 эВ указывает на присутствие в тонкослойной системе оксида цинка. Это значение совпадает чуть ниже величины, характерной для ZnO (3,37 эВ). Для зольей с высоким содержанием магния ширина запрещенной зоны $ZnO : Mg$ составляет 5,7–6,2 эВ.

Таблица 1 – Зависимость ширины запрещенной зоны пленок $ZnO:Mg$ от состава золь

№ золь ($ZnO:Mg$)	Ширина запрещенной зоны, E_g , эВ
1 (1 : 1)	3,31
1 (1 : 2)	3,36 / 5,21
1 (1 : 5)	5,7
3 (1 : 1)	3,28 / 4,72
3 (1 : 2)	6,0
3 (1 : 5)	6,2

Определение фотоэлектрических характеристик было проведено на структурах $ZnO : Mg / Si$. Установлено, что исследуемые пленки проявляют фоточувствительность в видимом и/или УФ диапазоне. При этом для пленок $ZnO : Mg$ на кремниевых подложках КДБ-4,5 фоточувствительность оказалась существенно ниже в сравнении с пленками, нанесенными на кремниевые подложки КЭФ-20.

Селективной чувствительностью к УФ и коротковолновой части видимого диапазона обладали только образцы с большой шириной запрещенной зоны (~5 эВ), не имеющие самостоятельные фазы оксида цинка (ширина запрещенной зоны ~3 эВ). В качестве примера такого материала выбран образец № 3 (1 : 5).

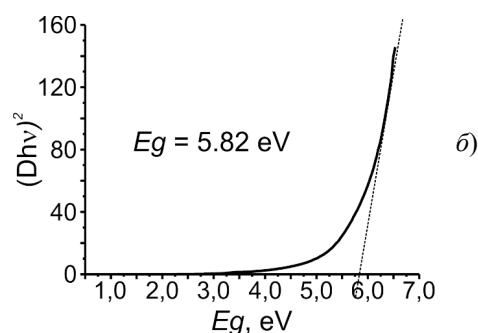


Рисунок 2.1 – Зависимость $(Dh\nu)^{1/2}$ от энергии фотона покрытий $Mg + Zn + Mg$, нанесенной методом электронно-лучевого диспергирования, до (а) и после отжига при $500^\circ C$ (б)

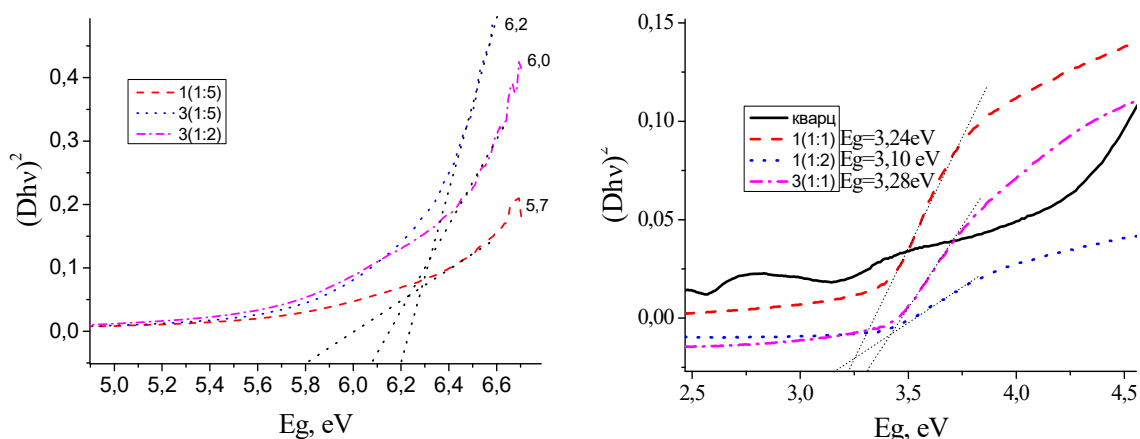


Рисунок 2.2 – Зависимость $(Dh\nu)^{1/2}$ от энергии фотонов золь-гель слоев ZnO : Mg с различным соотношением ингредиентов

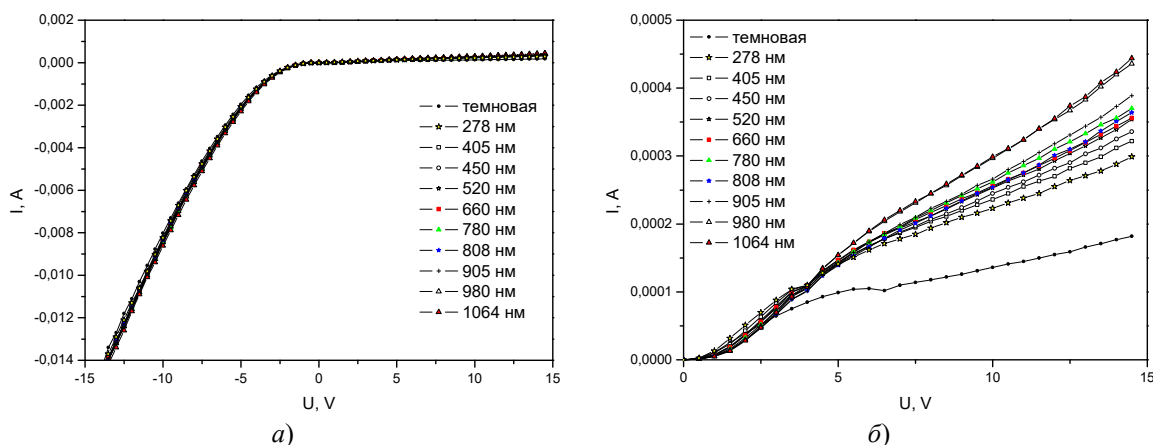


Рисунок 2.3 – Вольт-амперная характеристика структуры ZnO : Mg / Si (КЭФ-20) (образец № 3 (1 : 1)) общий вид (а) и при положительном смещении (б) под воздействием оптического излучения с различной длиной волны

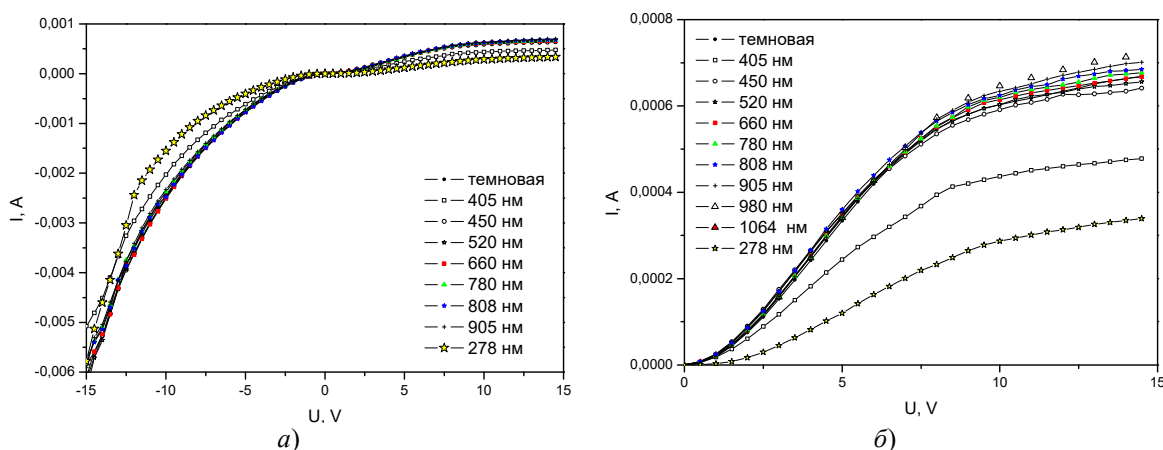


Рисунок 2.4 – Вольт-амперная характеристика структуры ZnO : Mg / Si (КЭФ-20) (образец № 3 (1 : 5)) общий вид (а) и при положительном смещении (б) под воздействием оптического излучения с различной длиной волны

На рисунках 2.3 и 2.4 представлены ВАХ структур ZnO : Mg / Si (КЭФ-20) для образцов № 3 (1 : 1) и № 3 (1 : 5) при воздействии оптического излучения с длинами волн от 278 нм до

1064 нм. Увеличение силы тока относительно темнового для образца № 3 (1 : 1) свидетельствует об электронном типе проводимости, которая характерна для оксида цинка. Существование

фазы оксида цинка в тонкой пленке № 3 (1 : 1) также подтверждается измеренными значениями ширины запрещенной зоны $E_g = 3,28$ эВ. Для образца № 3 (1 : 5) регистрируется снижение силы тока относительно темнового при освещении образца излучением коротковолнового диапазона, что свидетельствует о генерации дырок.

На рисунке 2.5 показаны характеристики спектральной чувствительности для образцов № 3 (1 : 1) и № 3 (1 : 5) при напряжении смещения 10 В и 14 В. Проведенные ранее исследования фотоэлектрических характеристик структур типа ZnO / Si показали, что такие системы имеют максимальную спектральную чувствительность при высоких напряжениях [10]. Фоточувствительность в образце № 3 (1 : 1) при смещении 10 В и 14 В (кривые 1 и 2 рисунка 2.5) наблюдается в диапазоне длин волн от 278 нм до 400 нм. На длине волны 278 нм спектральная чувствительность составляла 0,3 А / Вт и 0,4 А / Вт при смещении 10 В и 14 В соответственно. В видимом диапазоне значение чувствительности $\sim 0,1$ А / Вт. Для образца № 3 (1 : 5) (кривые 3 и 4 рисунка 2.5) фоточувствительность наблюдается в диапазоне длин волн от 278 нм до 517 нм и от 278 до 655 нм при смещении 10 В и 14 В соответственно. Однако по абсолютному значению чувствительность выше, и на длине волны 278 нм составляла 2,97 А / Вт и 3,23 А / Вт при смещении 10 В и 14 В соответственно. В остальном диапазоне исследуемых длин волн чувствительность незначительна и близка к нулю.

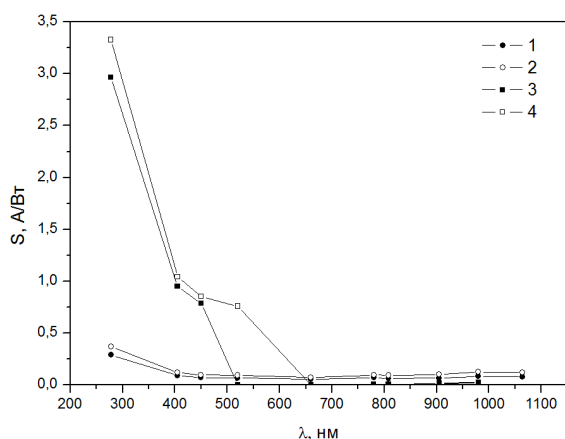


Рисунок 2.5 – Спектральная чувствительность структур $ZnO : Mg / Si$ (КЭФ-20) для образцов № 1 (1 : 5) (графики 1 и 2) и № 3 (1 : 5) (графики 3 и 4) при напряжении смещения $U = 10$ В и $U = 14$ В, соответственно

Отметим, что полученные высокие значения спектральной чувствительности данных материалов возможны, если исследуемая структура работает в предлавином режиме и при наличии резкого гетероперехода, поскольку это способствует более полному собиранию неравновесных

носителей заряда и ускоренному движению неосновных носителей заряда к гетеропереходу [19].

Введение ионов Mg приводит не только к увеличению ширины запрещенной зоны, но и к появлению дополнительных поверхностных состояний. Наличие таких состояний обуславливает фотогенерацию избыточных носителей заряда и может способствовать повышению фоточувствительности [20]. Было установлено, что при воздействии УФ в ряде образцов уменьшался общий ток, что можно объяснить возможной генерацией неосновных носителей заряда (дырок), обусловленных ионами Mg, и при воздействии оптического излучения происходят дополнительные рекомбинационные процессы. Отметим, что при сильном легировании может иметь место инверсия типа проводимости [16], однако для исследованных пленок $ZnMgO$ было установлено, что характерным типом проводимости является электронный. При этом селективная фоточувствительность к УФ возникает в образцах с самым большим значением ширины запрещенной зоны.

Выводы

Установлена высокая эффективность использования вакуумного осаждения и золь-гель синтеза исследования для формирования нанокмпозиционных покрытий $ZnO_x : MgO$ с шириной запрещенной зоны большей 5 эВ и с высокой чувствительностью к УФ- и видимому излучению.

Полученные гетероструктуры $ZnO : Mg / Si$ (КЭФ 20) проявляют селективную фоточувствительность к УФ-излучению при приложении напряжения более 10В. Спектральная чувствительность гетероструктуры с шириной запрещенной зоны $ZnO : Mg$ порядка 6,2 эВ к УФ-излучению (278 нм) составила от 0,3 А / Вт до 3,23 А / Вт при смещении от 10 В до 14 В соответственно. В остальном диапазоне исследуемых длин волн чувствительность незначительна и близка к нулю.

Полученные результаты демонстрирует возможность использования исследуемых гетероструктур для солнечно-слепых датчиков.

ЛИТЕРАТУРА

1. Liu, K. ZnO-Based Ultraviolet Photodetectors / K. Liu, M. Sakurai, M. Aono // Sensors. – 2010. – Vol. 10. – P. 8604–8634.
2. Полупроводниковые фотоприемники: ультрафиолетовый, видимый и ближний инфракрасный диапазоны спектра: учебник / И.Д. Анисимова [и др.]; ред. В.И. Стафеев. – М.: Радио и связь, 1984. – 216 с.
3. Gradient bandgap narrowing in severely deformed ZnO nanoparticles / Yuanshen Qi [et al.] // Materials Research Letters. – 2021. – Vol. 9. – P. 58–64.

4. Maensiri, S. Synthesis and optical properties of nanocrystalline ZnO powders by a simple method using zinc acetate dihydrate and poly (vinyl pyrrolidone) / S. Maensiri, P. Laokul, V. Promarak // Journal of Crystal Growth. – 2006. – Vol. 289. – P. 102–106.
5. Beyer, W. Transparent conducting oxide films for thin film silicon / W. Beyer, J. Hupkes, H. Stiebig // Thin Sol. Films. – 2007. – № 516. – P. 147.
6. Induced surface reactivity modification in Zinc oxide-based thin films / V. Sabayev, D. Aronov, L. Oster, G. Rosenman // Appl. Phys. Lett. – 2008. – Vol. 93, № 144. – P. 104
7. Паришина, Л.С. Импульсное лазерное напыление эпитаксиальных пленок ZnO *n*- и *p*- типа при легировании элементами III и V группы: Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук: 05.27.03 / Институт проблем лазерных информационных технологий. – Шатура, 2011. – 19 с.
8. Формирование материалов с модифицированными свойствами в потоках низкотемпературной плазмы / А.А. Сердобинцев [и др.] // Известия СГУ, серия физическая. – 2013. – Вып. 2, Т. 13. – С. 47–50.
9. Effect of magnesium dopant on the structural, morphological and electrical properties of ZnO nanoparticles by sol-gel method / S.J. Priscilla [et al.] // National Conference on Chemistry and Materials-2019. – 2021. – Vol. 36, Part 4. – P. 793–796. – DOI:10.1016/j.matpr.2020.07.005.
10. Tailoring microstructure and optical properties of MgZnO film on glass by substrate temperature / K. Gu [et al.] // Materials Letters. – 2020. – Vol. 278. – P. 128416.
11. A comparative analysis for effects of solvents on optical properties of Mg doped ZnO thin films for optoelectronic applications / F. Baig, M.W. Ashraf, A. Asif, M. Imran // Optik. – 2020. – Vol. 208. – P. 164534.
12. Magnesium-doped zinc oxide nanorod-nanotube semiconductor / *p*-silicon heterojunction diodes / Y. Caglar [et al.] // Applied Physics A. – 2016. – Vol. 122. – P. 733. – DOI:10.1007/s00339-016-0251-0.
13. Novel sputtering method to obtain wide band gap and low resistivity in as-deposited magnesium doped zinc oxide films / M. Loeza-Poot [et al.] // Materials Science in Semiconductor Processing. – 2019. – Vol. 104. – P. 104646. – DOI:10.1016/j.mssp.2019.104646
14. Structural and Optical Properties of Mg Doped ZnO Thin Films Deposited by DC Magnetron Sputtering / A.Sh. Asvarov [et al.] // Journal of Nano- and Electronic Physics. – 2016. – Vol. 8. – P. 04053.
15. Effects of oxygen/argon ratio and annealing on structural and optical properties of ZnO thin films / B. Zhou [et al.] // Applied Surface Science. – 2012. – Vol. 258. – P. 5759–5764. – DOI:10.1016/j.apusc.2012.02.088.
16. Preparation of *p*-type ZnMgO thin films by Sb doping method / X.H. Pan [et al.] // Journal of Physics D: Applied Physics. – 2007. – Vol. 40. – P. 4241–4244.
17. Электронно-лучевой синтез, структура и свойства однокомпонентных и легированных магнем покрытий оксида цинка / М.А. Ярмоленко [и др.] // Проблемы физики, математики и техники. – 2020. – № 4 (45). – С. 81–87.
18. Автоматизированный базовый лазерный испытательный комплекс для тестирования перспективных видов полупроводниковых фотоприемников / В.В. Малютина-Бронская [и др.] // Сб. материалов 13-й международной научно-технической конференции «Приборостроение – 2020» (18–20 ноября 2020 г., г. Минск, Беларусь), Минск: БИТУ. – 2020. – С. 391–392.
19. Preparation of *p*-type ZnMgO thin films by Sb doping method / V. Malyutina-Bronskaya [et al.] // Journal of Physics D Applied Physics. – 2007. – Vol. 40. – P. 4241–4244.
20. Зи, С. Физика полупроводниковых приборов. В 2-х книгах. Кн. 1; пер. с англ. / С. Зи. – 2-е перераб. и доп. изд. – М.: Мир, 1984. – 456 с.

Работа выполнена при частичной поддержке БРФФИ, проект Т19МЛДГ008 от 21.06.2019.

Поступила в редакцию 16.04.2021.