

07

## Фотоэлектрические свойства гетероструктур $n\text{-TiO}_2/p\text{-Co}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}$

© Г.И. Клето, А.И. Савчук, В.З. Цалый,  
В.Г. Юрьев, И.В. Докторович

Черновицкий национальный университет им. Ю. Федьковича, Черновцы,  
Украина

ЦКБ „Ритм“, Черновцы, Украина

E-mail: kletto21@list.ru

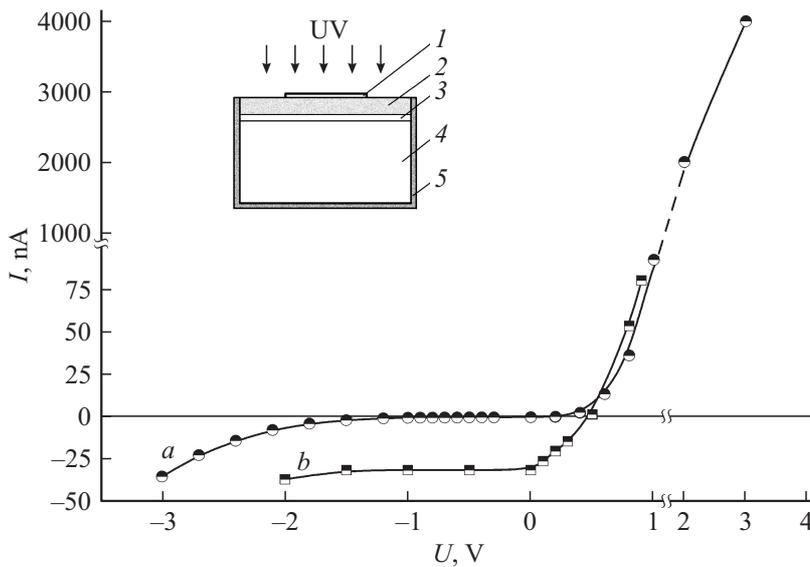
Поступило в Редакцию 15 августа 2013 г.

Измерены основные фотоэлектрические параметры пленочных гетероструктур  $n\text{-TiO}_2/p\text{-Co}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}$ , полученных путем последовательного распыления металлических мишеней в окислительной атмосфере. Спектральный диапазон чувствительности гетероструктур находится в границах 225–385 nm при отсутствии фотосигнала в видимой части спектра. Изготовленные структуры могут использоваться в качестве фотосенсоров с высокой спектральной избирательностью.

Широкозонные оксидные полупроводники, такие как  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  и др. [1], исследуются в качестве базовых материалов УФ-фотоприемников, не обладающих чувствительностью в видимой области спектра (visible blind photodetectors). Несмотря на возможность широкого выбора, среди окисных полупроводников только диоксид титана нашел применение в серийном производстве Шоттки-фотодиодов на рынке приборов для контроля уровня УФ-радиации в области 220–380 nm [2]. Это связано, в частности, с высокой термо- и химической стабильностью диоксида титана, а также с возможностью получения поликристаллических слоев  $\text{TiO}_2$  различными методами, что позволяет изготавливать фотодиоды с большой ( $> 1 \text{ cm}^2$ ) приемной площадкой. С другой стороны, исследование гетероструктур  $\text{TiO}_2$ /полупроводник  $p$ -типа показало возможность улучшения характеристик УФ-фотодетекторов [3–5]. В отличие от барьеров Шоттки, структуры  $\text{TiO}_2$ /полупроводник  $p$ -типа не обладают какой-либо фоточувствительностью в видимом и ИК-диапазонах [4]. В данной работе исследовались фотоэлектрические характеристики  $n$ – $p$ -

гетероструктуры,  $p$ -область которой образована из полупроводникового оксида  $\text{Co}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}$ , обладающего высокой дырочной проводимостью порядка  $10^2 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ .  $\text{Co}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}$  является полупрозрачным полупроводником  $p$ -типа с шириной запрещенной зоны 3.7 eV и слабым поглощением в видимой области благодаря  $d-d$ -переходам внутри  $3d$ -электронной оболочки. Кроме того,  $\text{Co}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}$  имеет высокую концентрацию собственных носителей порядка  $10^{21} \text{cm}^{-3}$  и большую работу выхода — 5.6 eV [6]. Благодаря этим свойствам кобальт-никелевый оксид может оказаться одним из лучших материалов для создания тонкого, прозрачного для детектируемого излучения барьеробразующего электродного слоя.

Гетероструктуры формировались на пластинах ситалла с предварительно нанесенным проводящим слоем  $\text{SnO}_2 : \text{F}$  с поверхностным сопротивлением  $10^2 \Omega/\square$ . Слой  $\text{SnO}_2 : \text{F}$  служил омическим контактом к области  $n\text{-TiO}_2$  гетероструктуры. На электродный  $\text{SnO}_2 : \text{F}$ -подслой методом реактивного ВЧ катодного распыления в диодной распылительной системе планарного типа в атмосфере аргона с примесью кислорода при давлении 3–5 Pa и температуре подложки 450–500°C осаждалась пленка  $\text{TiO}_2$  толщиной  $\omega = 1.2 \mu\text{m}$ . Для распыления использовалась металлическая мишень в виде диска из чистого титана. Толщина слоя  $\text{TiO}_2$  определялась гравиметрическим методом. После отжига на воздухе при  $T = 500^\circ\text{C}$  объемное сопротивление слоя  $\text{TiO}_2$  составило  $10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ . Это позволило оценить концентрацию равновесных носителей в  $n$ -области  $N_d = 10^{13} - 10^{14} \text{cm}^{-3}$ . Затем на поверхность слоя  $\text{TiO}_2$  с помощью теневой маски с размерами окон  $1 \times 1 \text{mm}$  локально осаждался слой  $\text{Co}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}$ . Процесс проводился в окислительной атмосфере путем ВЧ катодного распыления мишени из гальванически осажденного сплава 70% Co и 30% Ni. Толщина пленки  $\text{Co}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}$  ограничивалась величиной 30 nm и задавалась режимом процесса. Непосредственно после осаждения проводимость слоя была крайне мала. После отжига на воздухе при  $T = 350 - 400^\circ\text{C}$  поверхностное сопротивление уменьшалось до  $10^4 \Omega/\square$ . Испытаниями с помощью термозонда установлен  $p$ -тип проводимости слоя  $\text{Co}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}$ . Затем ситалловая пластина методом скрайбирования разделялась на фрагменты, содержащие по одной гетероструктуре. На боковые грани фрагментов методом испарения в вакууме наносились Sn-контакты к электродному подслою  $\text{SnO}_2 : \text{F}$ . Схематическое изображение гетероструктуры приведено на рис. 1. Перед проведением измерений образцы гетероструктур



**Рис. 1.** ВАХ гетероструктуры  $n\text{-TiO}_2/p\text{-Co}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}$  в темноте (*a*) и в условиях облучения УФ-потокм интенсивностью  $2 \cdot 10^{-3} \text{ W/cm}^2$  (*b*). На вставке — схематическое изображение гетероструктуры: 1 — пленка  $\text{Co}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}$ , 2 — слой  $\text{TiO}_2$ , 3 — электродный слой  $\text{SnO}_2:\text{F}$ , 4 — подложка из ситалла, 5 — контактный Sn-слой.

размещались в металлических корпусах с изолированными выводами. К  $p$ -областям подводились проволочные прижимные контакты.

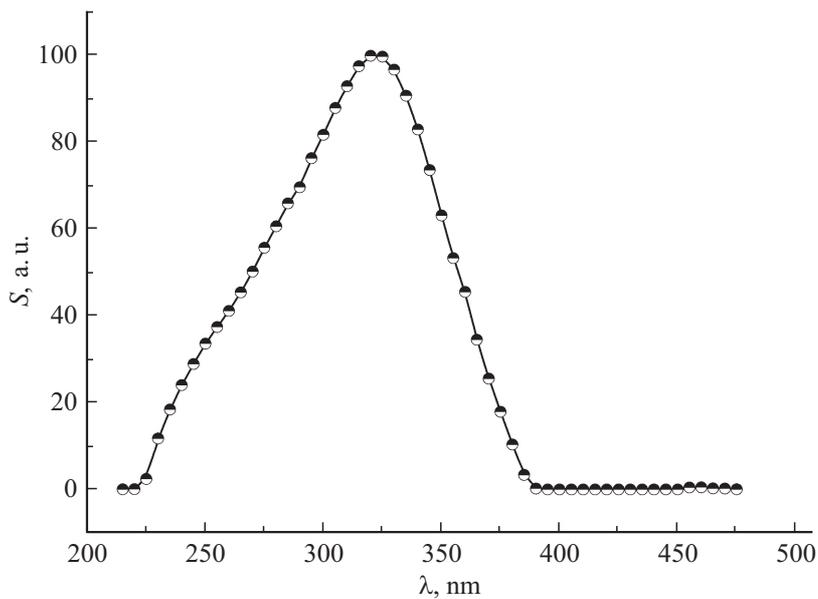
Для приготовленных образцов определение относительной спектральной характеристики чувствительности проводилось с помощью измерительного комплекса на базе монохроматора с дейтериево-водородной лампой как источником излучения. Для измерений использовался метод сравнения фотосигналов на выходе контрольного фотоприемника и исследуемой структуры в фотовольтаическом режиме в спектральном диапазоне от 200 до 500 nm с шагом 1 nm. Измерение токовой монохроматической чувствительности проводилось в области максимальной чувствительности на длине волны 315 nm в фотодиодном режиме при обратном смещении на гетеропереходе — 10 mV и облученности в области приемной площадки  $30 \text{ mW/cm}^2$ . Измери-

тельное устройство состояло из ртутной лампы, интерференционного фильтра, электронного преобразователя. При этом также применялся метод сравнения фотосигналов. Время нарастания и спада сигнала в фотовольтаическом режиме определялось с помощью осциллографа при облучении гетероструктуры УФ-светодиодом, максимум излучения которого находился вблизи 360 nm, и прерывании лучевого потока механическим модулятором.

На рис. 1 представлены ВАХ гетероперехода  $\text{TiO}_2/\text{Co}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}$  в темноте и в условиях облучения УФ-светодиодом. Структура обладает выпрямляющими свойствами и может использоваться в качестве фотодиода. Ультратонкая пленка  $\text{Co}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}$  выполняет функцию „входного окна“ для падающего УФ-потока. Отношение темнового прямого тока к обратному порядка  $10^5$  при напряжении 1 В. Значение высоты потенциального барьера  $U_b = 0.8$  В определено путем проекции линейного участка ВАХ на ось напряжений. Напряжение пробоя превышает 3 В, величина последовательного сопротивления  $10^5 \Omega$ . Последовательное сопротивление является суммарным сопротивлением области объемного заряда и нейтральных областей гетероструктуры. Поскольку концентрация дырок в  $\text{Co}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}$  на несколько порядков больше концентрации электронов в  $\text{TiO}_2$ , обедненная область образуется только в высокоомном  $\text{TiO}_2$ . После образования контакта между  $\text{TiO}_2$  и  $\text{Co}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}$  дырки из  $p\text{-Co}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}$  диффундируют в прилегающую область  $n\text{-TiO}_2$  и рекомбинируют с электронами вблизи границы раздела. Таким образом, гетероструктура  $n\text{-TiO}_2/p\text{-Co}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}$  обладает характеристиками резкого анизотипного  $n-p$ -гетероперехода. Ширина обедненной области  $W \approx 10 \mu\text{m}$  рассчитана по формуле

$$W = \sqrt{\frac{2\varepsilon_s U_b}{qN_D}} [7],$$

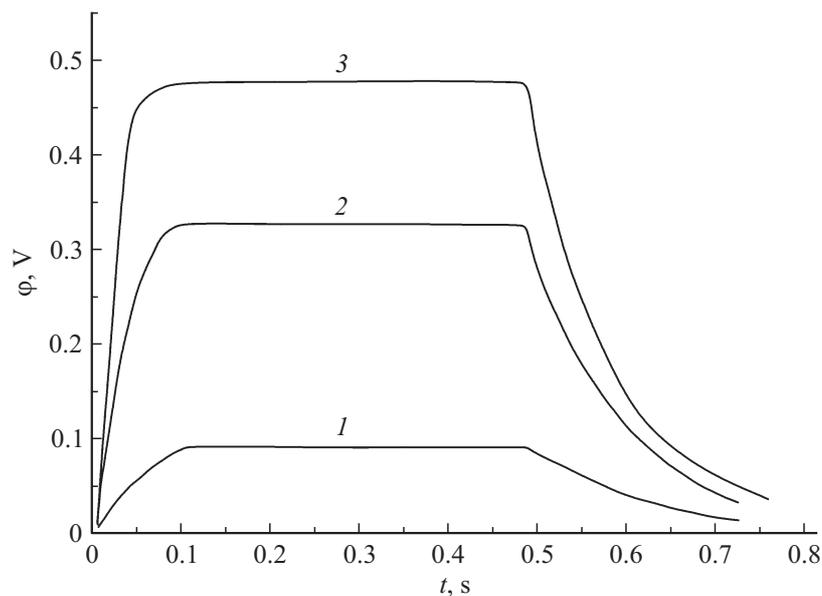
где  $q$  — заряд электрона,  $\varepsilon_s$ ,  $N_D$  — диэлектрическая проницаемость и концентрация равновесных носителей в  $\text{TiO}_2$ ,  $U_b$  — высота потенциального барьера. Вследствие того, что в изготовленных образцах  $W > \omega$ , генерация неравновесных носителей при облучении происходит целиком в области объемного заряда. Такое условие способствует наиболее эффективному разделению генерированных носителей, а отсутствие при этом диффузионного тока неравновесных носителей из нейтральной области приводит к повышению быстродействия.



**Рис. 2.** Относительная спектральная характеристика чувствительности ( $S$ ) гетероструктуры  $n\text{-TiO}_2/p\text{-Co}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}$ .

На рис. 2 изображена относительная спектральная характеристика чувствительности исследуемой гетероструктуры. Спектральный диапазон чувствительности согласуется с шириной запрещенной зоны  $\text{TiO}_2$ . Как следует из измерений, отношение величины фотосигнала в максимуме чувствительности на длине волны  $\lambda = 315 \text{ nm}$  к уровню шума устройства регистрации фототока при  $\lambda = 450 \text{ nm}$  составляет более  $10^5$ . Высокая спектральная селективность объясняется отсутствием фотоэмиссии носителей заряда из  $p$ -области гетероструктуры. Максимальная токовая чувствительность исследуемой гетероструктуры на длине волны  $315 \text{ nm}$  составляет  $0.016 \text{ A/W}$  и практически совпадает с максимальной чувствительностью  $\text{TiO}_2$  приборов типа Шоттки [2].

На рис. 3 представлена кинетика фотовольтаического сигнала при облучении гетероструктуры импульсным УФ-потокотом различной интенсивности в спектральной области УФ-светодиода. При увеличении мощ-



**Рис. 3.** Зависимость напряжения фотоЭДС ( $\varphi$ ) от времени ( $t$ ) под действием импульса УФ-излучения длительностью 500 мс при различных уровнях облученности: 1 —  $3 \cdot 10^{-4}$  Вт/см<sup>2</sup>, 2 —  $2 \cdot 10^{-3}$  Вт/см<sup>2</sup>, 3 —  $3 \cdot 10^{-2}$  Вт/см<sup>2</sup>.

ности падающего потока время релаксации фотосигнала уменьшается от 200 мс при  $3 \cdot 10^{-4}$  Вт/см<sup>2</sup> до 100 мс при  $10^{-2}$  Вт/см<sup>2</sup>, что характерно для фотоприемников на основе широкозонных оксидов [8]. Полученные результаты указывают на перспективность применения изготовленных гетероструктур в измерительной технике УФ-диапазона.

## Список литературы

- [1] Tianyou Zhai, Xiaosheng Fand, Meiyong Liao et al. // Sensors. 2009. V. 9. P. 6504–6539.
- [2] [www.dz863.com/datasheet-8312661563](http://www.dz863.com/datasheet-8312661563)
- [3] Yangang Han, Gang Wu, Haiguo Li, Mang Wang, Hongsheng Chen // Nanotechnology. 2010. V. 21. P. 185 708.

- 
- [4] *Masayuki Okuya, Katsuyuki Shiozaki, Nobuyuki Horkawa et al. // Solid State Ionics. 2004. V. 172. P. 527–531.*
- [5] *Tsai T.Y., Chang S.I., Hsuen T.I. et al. // Nanoscale Res. Lett. 2011. V. 6 (1). P. 575.*
- [6] *Zakutayev A., Perkins J.O., Parilla P.A. // MRS Communications. 2011. V. 1. P. 23–26.*
- [7] *Зи С.М. Физика полупроводниковых приборов / Пер. с англ. под ред. А.Ф. Трутко. М.: Энергия, 1973. 85 с.; Sze С.М. Physics of Semiconductor Devices. New York, London, Toronto: John Wiley and Sons, 1969.*
- [8] *Yanbo Li, Florent Della Valle, Mathieu Simonnet et al. // Nanotechnology. 2009. V. 20. P. 045 501.*