

04.1;13.1

Влияние потока низкотемпературной плазмы азота на морфологию, электрические и УФ-проводящие свойства пленок ZnO на сапфире

© М.Х. Гаджиев¹, А.С. Тюфтяев¹, А.Э. Муслимов², В.М. Каневский², А.М. Исмаилов³, В.А. Бабаев³¹ Объединенный институт высоких температур РАН, Москва, Россия² Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ „Кристаллография и фотоника“ РАН, Москва, Россия³ Дагестанский государственный университет, Махачкала, Россия

E-mail: makhach@mail.ru

Поступило в Редакцию 27 июня 2019 г.

В окончательной редакции 22 июля 2019 г.

Принято к публикации 22 июля 2019 г.

Приведены результаты исследования влияния потока высокоэнтальпийной низкотемпературной плазмы азота, генерируемого плазмотроном постоянного тока, на морфологию, электрические и УФ-проводящие свойства пленок ZnO на сапфире. Показано, что сопротивление пленок ZnO после обработки плазмой азота возрастает (максимально в 10^4 раз) и они демонстрируют отчетливый отклик на ультрафиолетовое освещение. УФ-чувствительность по току и контрастность тока образцов при 6 V имеют величины порядка $3.6 \cdot 10^{-5}$ A/W и 16 соответственно. Время нарастания и спада фототока ~ 0.45 s.

Ключевые слова: оксид цинка, низкотемпературная плазма, плазмотрон.

DOI: 10.21883/PJTF.2019.22.48639.17951

Оксид цинка (ZnO) благодаря значительной запрещенной зоне (3.3 eV при 300 K) и большой энергии связи экситонов (60 MeV) [1,2] является весьма перспективным для создания самого широкого класса оптоэлектронных устройств. Одним из основных направлений является ультрафиолетовая (УФ) электроника, в частности изготовление фотодетекторных устройств на основе ZnO. Бесприемные пленки ZnO обладают электронным типом проводимости ввиду высокой концентрации собственных дефектов доноров, таких как межузельный цинк, вакансии кислорода, и слабоконтролируемого легирования примесями типа атомов водорода [3]. В процессе УФ-освещения ZnO именно электроны образуют избыточный относительно равновесной концентрации заряд [4], определяющий чувствительность фотодетектора. Как следствие, повышение чувствительности фотодетекторов неизбежно связано с необходимостью снижения равновесной концентрации носителей заряда. Известно, что отжиг ZnO на воздухе приводит к увеличению сопротивления за счет снижения концентрации вакансий кислорода, однако такой подход не позволяет сократить время релаксации фототока, являющегося основной проблемой УФ-детекторов на основе ZnO. Для ее устранения применяются структуры ZnO с аномально развитой поверхностью типа массива нитевидных нанокристаллов [5,6] ценой значительного усложнения технологии их получения. Возникает необходимость в поиске оптимального способа, коим может являться допирование пленок ZnO акцепторной примесью. При близких значениях ионного радиуса N^+ и O^+ величина электроотрицательности у азота (3.0) меньше, чем у кислорода (3.5) [7]. По этой причине атомы азота внедряются в анионную подрешетку ZnO

как примесь замещения, уменьшая концентрацию точечных вакансий V_O и проявляя себя в ZnO как акцепторная примесь. Следовательно, внедрение примеси азота приводит к увеличению сопротивления, а при достаточной концентрации, вероятно, приведет и к смене типа проводимости в ZnO. Таким образом, повышению фоточувствительности и сокращению времени релаксации фототока может способствовать формирование высокой концентрации центров захвата и рекомбинации носителей заряда в тонких пленках ZnO:N путем внедрения азота. Известно несколько способов получения пленок ZnO, допированных азотом: магнетронное распыление в атмосфере азота [8]; постростовая обработка пленок в азотной плазме [9]. При этом авторами отмечается сложность получения и низкие эксплуатационные характеристики таких образцов: требуется длительное время обработки (до 20 h); в процессе эксплуатации азот десорбируется и имеется тенденция к восстановлению высокой проводимости n -типа. Одной из причин является значительная энергия активации реакций, протекающих с участием азота. Для повышения химической активности азота необходимо проводить процесс при высоких температурах, которых можно достичь, например, при использовании плазмотрона. В настоящей работе впервые предложена методика допирования азотом пленок ZnO посредством их обработки в потоке низкотемпературной высокоэнтальпийной плазмы азота с использованием плазмотрона. Представлены результаты исследований влияния предложенного метода обработки на морфологию, электрические и УФ-проводящие свойства эпитаксиальных пленок (0001) ZnO n -типа проводимости размером 1×1 cm на подложке сапфира толщиной ~ 450 nm, полученных методом магнетрон-

ного распыления на автоматизированном магнетронном комплексе „ВАТТ АМК-МИ“ [10].

В качестве источника низкотемпературной высокоэнтальпийной плазмы использовался плазматрон с расширяющимся каналом выходного электрода [11], генерирующий на выходе слабо расходящуюся плазменную струю азота диаметром $D = 8-10$ мм с энтальпией до 50 кДж/г и среднемассовой температурой 7–10 кК при полной электрической мощности дугового разряда 20–50 кВт и расходе плазмообразующего газа 1–3 г/с. Оценка параметров плазмы в зоне взаимодействия плазмы с образцом проводилась по данным анализа спектров, полученных с помощью трехканального оптоволоконного спектрометра AvaSpec 3648 со спектральным разрешением 0.2–0.5 нм в диапазоне 220–850 нм [12]. В зоне взаимодействия плазмы с образцом среднемассовая температура потока составляла ~ 7 кК при концентрации электронов 10^{15} cm^{-3} .

Микроскопические, спектроскопические и электрические исследования проводились на атомно-силовом микроскопе „NtegraAura“ (изготовлен фирмой НТ-МДТ, Зеленоград) в полуконтактном режиме и на растровом электронном микроскопе JEOL. Тип носителей в пленках ZnO определялся путем измерения эффекта Холла при комнатной температуре в конфигурации Ван-дер-Пау.

Для исследуемых структур при комнатной температуре проводились измерения вольт-амперных характеристик, а также фототока в процессе фотовозбуждения и после его прекращения. Образцы возбуждались УФ-лампой с диапазоном длин волн 250–400 нм и поверхностной плотностью потока энергии $\sim 1.5 \text{ W/m}^2$. Предварительно на образцы с помощью термического испарения наносились пленочные алюминиевые контакты, дающие хороший омический контакт с оксидом цинка [13].

Электронно-микроскопические изображения поверхности пленки ZnO до (рис. 1, *a*) и после (рис. 1, *b*) обработки в потоке плазмы азота позволили обнаружить значительные различия как в морфологии, так и в шероховатости. Можно увидеть, что в процессе обработки поверхность пленки растравливается. По данным атомно-силовой микроскопии шероховатость после обработки увеличивается в 1.2 раза. По всей видимости, воздействие на образец потока плазмы азота приводит к модификации его приповерхностного слоя в виде уплотнения и рекристаллизации в результате разогрева до температур свыше 1000 К. Также возможным механизмом уплотнения и сглаживания структуры пленки ZnO является заполнение атомами азота точечных вакансий V_{O} . По данным рентгеновского микроанализа (рис. 1) концентрация примесных атомов азота увеличивается с 1.27 до 2.41%. Рекордного уровня легирования эпитаксиальных пленок ZnO азотом с предельной концентрацией азота 7.5 at.% [8] достигнуть в нашем эксперименте не удалось. По всей видимости, необходимо подбирать время обработки и температуру плазмы, однако можно

наблюдать (рис. 2) резкое увеличение сопротивления (максимально в 10^4 раз) и легкое нарушение симметрии вольт-амперной характеристики пленок после обработки. Изменения типа носителей, согласно измерениям с помощью метода Холла, в пленках не произошло.

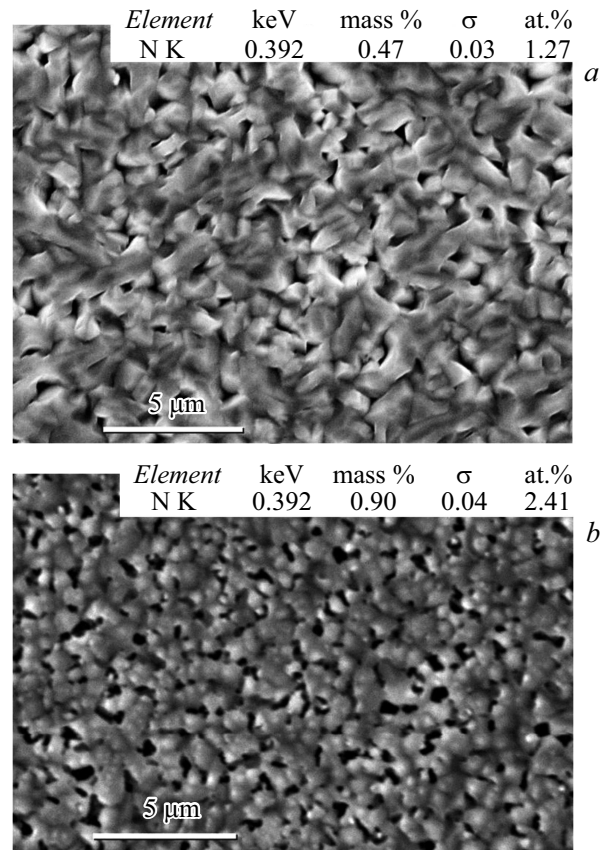


Рис. 1. Электронно-микроскопические изображения и данные рентгеновского элементного микроанализа пленки ZnO до обработки (*a*) и после обработки в потоке низкотемпературной плазмы азота (*b*).

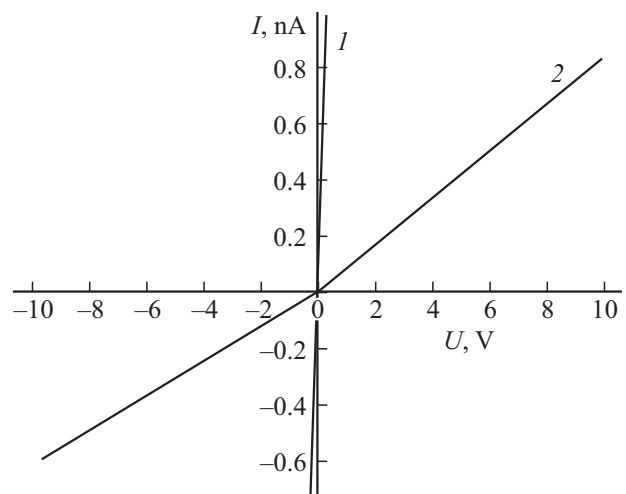


Рис. 2. Вольт-амперная характеристика образцов ZnO до (1) и после (2) обработки в плазме азота.

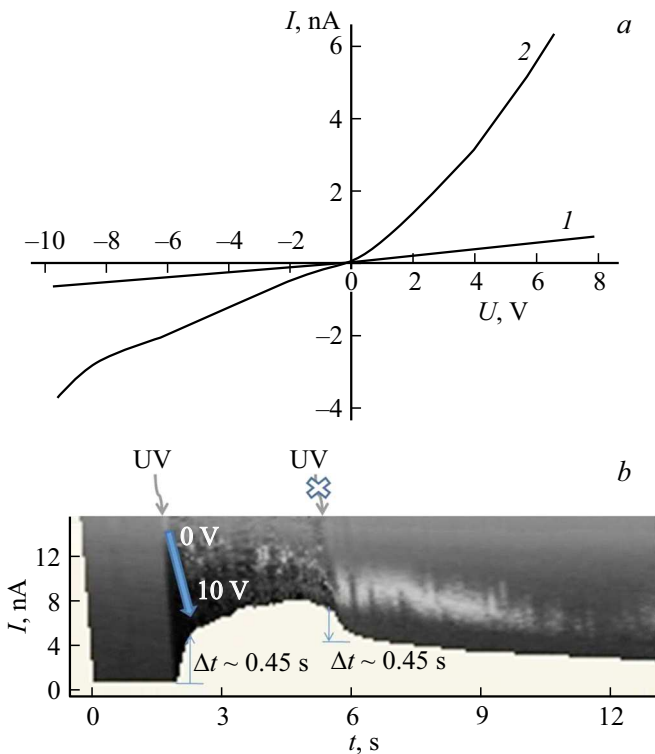


Рис. 3. *a* — вольт-амперная характеристика (область положительного напряжения смещения) образца ZnO, обработанного в плазме азота, до (1) и после (2) УФ-освещения. *b* — трехмерное представление кинетики нарастания и спада фототока образца ZnO, обработанного в плазме азота, в области положительного напряжения смещения (0–10 V). На схеме указаны моменты включения и выключения УФ-освещения.

Проверка резистивного отклика пленки ZnO на УФ-освещение показала, что до обработки характерна низкая токовая УФ-чувствительность ($\sim 10^{-7}$ A/W) и токовый контраст ($\sim 1-2\%$) при 10 V. После обработки отклик был значительно отчетливее, чувствительность возросла до $3.6 \cdot 10^{-5}$ A/W при 6 V (рис. 3). Следует заметить, что данная величина значительно меньше чувствительности фотодетекторов на основе ZnO с аномально развитой поверхностью ($\sim 10-10^{-2}$ A/W). Однако обработанный образец демонстрировал высокий токовый контраст (максимальное значение отношения фототока к темновому току I_{on}/I_{off} при положительном смещении составляло 16), который незначительно зависел от приложенного напряжения. Основную роль в кинетике нарастания и спада фототока в образцах ZnO после плазменной обработки играют рекомбинация или захват на центрах акцепторного типа. Согласно [4], атомы кислорода, осажденные на поверхности, захватывают электроны из приповерхностных слоев ZnO, образуя обедненную электронами зону, которая отвечает за низкую темновую проводимость. Наблюдаемые при этом фотостимулированные процессы можно интерпретировать следующим образом. Основная часть акцепторных центров после обработки в плазме азота формируется в приповерхностной области. На них может нейтрализовываться (и впоследствии десорбироваться) отрицательно заряженный адсорбированный на поверхности кислород. УФ-освещение рождает дополнительно электронно-дырочные пары. Дырки ускоряют процесс десорбции с поверхности ионизованных атомов кислорода, освобождая места для осаждения нейтральных. При этом рожденные УФ-освещением электроны могут быть захвачены либо рекомбинировать на акцепторных центрах. И только часть из них участвует в фототоке. Токовая контрастность в таком случае может быть значительной, при этом общая фоточувствительность имеет сравнительно малую величину.

Наращение и спад фототока носили идентичный характер (рис. 3, *b*) и состояли из короткой и длинной компонент. Короткие компоненты имели одинаковую длительность ~ 0.45 s с постоянной времени ~ 0.29 s. Длинные компоненты различались: $\sim 3-4$ и $\sim 10-12$ s для областей нарастания и спада соответственно. Скорость рекомбинации зависит от концентрации сгенерированных носителей. Поэтому на начальном этапе после включения УФ-освещения наблюдается резкий рост фототока, после чего происходит насыщение. Увеличение длинной компоненты при отключении УФ-освещения обусловлено низкой скоростью рекомбинации носителей, в основном протекающей через ловушки рекомбинации. По всей видимости, доля электронных ловушек с высоким барьером для захвата электронов значительна.

Воздействие высокоэнтальпийной низкотемпературной плазмы азота со среднемаассовой температурой 7 kK и концентрацией электронов 10^{15} cm $^{-3}$ на пленки ZnO позволяет увеличивать их сопротивление (максимально в 10^4 раз). После модифицирования пленки ZnO демонстрируют отчетливый отклик на ультрафиолетовое освещение. УФ-фоточувствительность по току и контрастность тока образцов при напряжении 6 V достигают величин $3.6 \cdot 10^{-5}$ A/W и 16 соответственно. Нарастание и спад фототока носят идентичный характер и состоят из короткой и длинной компонент. Короткие компоненты нарастания и спада имеют одинаковую длительность ~ 0.45 s и постоянную времени ~ 0.29 s. Длинные компоненты различаются: $\sim 3-4$ и $\sim 10-12$ s для областей нарастания и спада соответственно.

Воздействие высокоэнтальпийной низкотемпературной плазмы азота со среднемаассовой температурой 7 kK и концентрацией электронов 10^{15} cm $^{-3}$ на пленки ZnO позволяет увеличивать их сопротивление (максимально в 10^4 раз). После модифицирования пленки ZnO демонстрируют отчетливый отклик на ультрафиолетовое освещение. УФ-фоточувствительность по току и контрастность тока образцов при напряжении 6 V достигают величин $3.6 \cdot 10^{-5}$ A/W и 16 соответственно. Нарастание и спад фототока носят идентичный характер и состоят из короткой и длинной компонент. Короткие компоненты нарастания и спада имеют одинаковую длительность ~ 0.45 s и постоянную времени ~ 0.29 s. Длинные компоненты различаются: $\sim 3-4$ и $\sim 10-12$ s для областей нарастания и спада соответственно.

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках работ по государственному заданию ФГБУ ОИВТ РАН в части нитридации пленок и ФНИЦ „Кристаллография и фотоника“ в части характеристики пленок, а также при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты 18-29-24203мк, 20-08-00598а).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Mishra Y.K., Adelung R. // Mater. Today. 2018. V. 21. P. 631–651.
- [2] Faraji N., Ulrich C., Wolff N., Kientle K., Adelung R., Kumar Y., Seidel J. // Adv. Electron. Mater. 2016. V. 2. P. 1600138.
- [3] Desai M.A., Sartale S. // Cryst. Growth Design. 2015. V. 15. P. 4813–4820.
- [4] Gimenez A.J., Yáñez-Limón J.M., Seminario J.M. // J. Phys. Chem. C. 2011. V. 115. P. 282–287.
- [5] Gupta A., Arunachalam Sh., Cloutier S., Izquierdo R. // ACS Photon. 2018. V. 5. P. 3923–3929.
- [6] Postica V., Paulowicz I., Lupan O., Schütt F., Wolff N., Cojocaru A., Mishra K.Y., Kientle L., Adelung R. // Vacuum. 2018. V. 166. P. 393–398.
- [7] Liu W.W., Yao B., Zhang Z.Z., Li Y.F., Li B.H., Shan C.H., Zhang J.Y., Chen D.Z., Fan X.W. // J. Appl. Phys. 2011. V. 109. P. 093518.
- [8] Gorbatenko L.S., Novodvorsky O.A., Panchenko V.Ya., Khramova O.D., Cherebilo Ye.A., Lotin A.A., Wenzel C., Trumpaicka N., Bartha J.W. // Laser Phys. 2009. V. 19. P. 1152–1158.
- [9] Wang D., Zhao D., Wang F., Yao B., Shen D. // Phys. Status Solidi A. 2015. V. 212. P. 846–850.
- [10] Власов В.П., Буташии А.В., Каневский В.М., Муслимов А.Э., Бабаев В.А., Исмаилов А.М., Рабаданов М.Х. // Кристаллография. 2014. Т. 59. № 3. С. 467–470.
- [11] Исакаев Э.Х., Синкевич О.А., Тюфтяев А.С., Чиннов В.Ф. // ТВТ. 2010. Т. 48. № 1. С. 105–134.
- [12] Гаджиев М.Х., Исакаев Э.Х., Тюфтяев А.С., Юсупов Д.И. // Письма в ЖТФ. 2016. Т. 42. В. 2. С. 44–49.
- [13] Yang Z., Wang M., Song X., Yan G., Dingband Y., Baic J. // J. Mater. Chem. C. 2014. V. 2. P. 4312–4319.