

## Фотоэлектрические явления в гетероструктурах ZnO:Al-p-Si

© С.Е. Никитин, Ю.А. Николаев, И.К. Полушина, В.Ю. Рудь\*, Ю.В. Рудь<sup>†</sup>, Е.И. Теруков

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

\* Санкт-Петербургский государственный политехнический университет,  
195251 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 20 января 2003 г. Принята к печати 21 января 2003 г.)

Методом магнетронного распыления получены пленки оксида цинка, легированные алюминием (ZnO:Al). На основании исследования их электрических свойств показано, что концентрация электронов в них достигает  $5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$  и в диапазоне температур 77–300 К практически постоянна, что указывает на высокую эффективность легирования ZnO примесью Al. Установлено, что осаждение тонких пленок ( $d \approx 1 \text{ мкм}$ ) на поверхность (111) p-Si приводит к получению гетероструктур с максимальной фоточувствительностью  $\sim 400 \text{ В/Вт}$  при  $T = 300 \text{ К}$ , которая осциллирует в спектральном диапазоне 1.3–3.5 эВ. При наклонном падении линейно поляризованного излучения в таких гетероструктурах возникает наведенный фотоэффект, величина которого осциллирует в диапазоне 5–40% ( $\theta \approx 75^\circ$ ), что связано с интерференционными явлениями в пленках ZnO. Сделано заключение о возможностях применения полученных гетероструктур в качестве узкоселективных фотосенсоров естественного и линейно-поляризованного излучений.

Высокопроводящие прозрачные пленки оксидов находят все более широкое применение в оптоэлектронной технике. Существенное увеличение квантовой эффективности фотопреобразования солнечной энергии достигнуто при введении антиотражающего покрытия в гетерофотопреобразователь [1,2]. Среди таких оксидов важное место занимают пленки ZnO, легированные Al, (ZnO:Al) [3–5]. Данная работа принадлежит этому перспективному направлению и посвящена исследованиям фотоэлектрических процессов в гетероструктурах ZnO:Si при их освещении естественным и линейно поляризованным излучением. При создании таких структур анализировалось также влияние легирования пленок ZnO:Al примесью Er на их электрические и фотоэлектрические свойства.

Гетероструктуры были получены осаждением пленок ZnO:Al на поверхность полированных пластин монокристаллического кремния марки КДБ-10 с ориентацией (100) и толщинами  $d \approx 0.3 \text{ мм}$ . Пленки ZnO:Al были получены методом магнетронного распыления на постоянном токе в атмосфере аргона. Для обеспечения необходимого уровня легирования использовалась спеченная мишень из порошка оксида цинка, содержащая  $\sim 2.4 \text{ ат\%}$  алюминия. Согласно литературным данным [3–5], реализованный процесс обеспечивает соответствие стехиометрического состава в веществе пленки. Давление аргона во время напыления поддерживалось на уровне  $P = 0.5 \text{ Па}$ , а температура подложки с растущей пленкой составляла 40–50°C. Осаждение пленок ZnO:Al осуществлялось как на кремниевые подложки, так и на полированные пластины из плавленного кварца, а получение гетероструктур ZnO:Al, Er-p-Si достигалось введением в зону распыления тонкой проволоки из чистого эрбия. Полученные пленки обладали достаточно хорошей адгезией к поверхности кремния и плавленного кварца. Изучение процес-

са легирования в зависимости от режимов осаждения пленок ZnO:Al проводилось посредством измерения температурных зависимостей постоянной Холла  $R(T)$  и удельной электропроводности  $\sigma(T)$  компенсационным методом на постоянном токе в слабых электрическом и магнитном полях в интервале температур 77–300 К. Для измерения кинетических коэффициентов пленки ZnO:Al толщиной  $\sim 1 \text{ мкм}$  осаждались на пластины из плавленного кварца через имевшую форму креста маску. Омические контакты к ZnO:Al создавались пайкой чистого индия или нанесением серебряной пасты в соответствующие места пленки. На рис. 1 приведена типичная зависимость  $R(T)$  одной из пленок, получен-

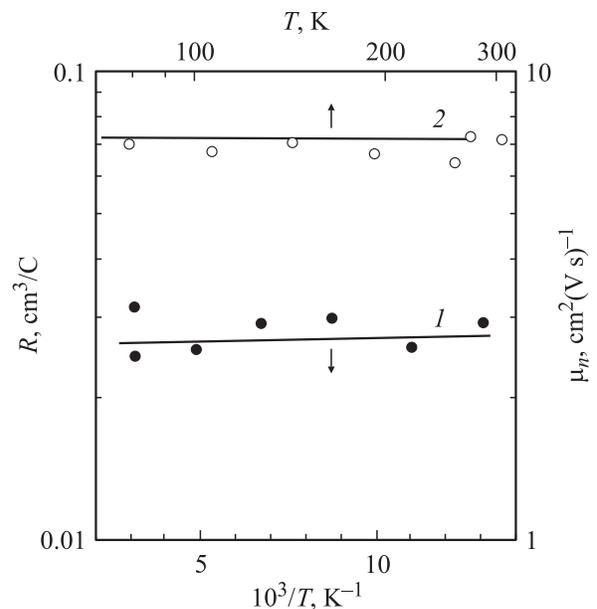


Рис. 1. Температурные зависимости постоянной Холла (1) и холловской подвижности электронов (2) в слое ZnO:Al,Er (образец 1n).

<sup>†</sup> E-mail: yuryrud@mail.ioffe.ru

Фотоэлектрические свойства гетероструктур ZnO-p-Si при  $T = 300$  К. Освещение со стороны пленок ZnO неполяризованным излучением

Гетероструктуры	$R_0$ , Ом	$U_0$ , В	$\delta$ , эВ	$S_u^m$ , В/Вт	$S_T^m$ , мА/Вт	$\hbar\omega^m$ , эВ
ZnO:Al-p-Si	$2.5 \cdot 10^4$	1.4	1.68	400	10	1.3, 1.62, 2.04, 2.55, 2.82, 3.15, 3.55
ZnO:Al,Er-p-Si	$7 \cdot 10^4$	0.6	1.71	35	2	1.41, 1.85, 2.35, 2.76, 3.15

ной в присутствии Er (кривая 1). Коэффициент Холла и рассчитанное значение концентрации электронов в области 77–300 К практически не зависят от температуры, а концентрация электронов в пленках ZnO:Al обычно лежит в интервале  $(2.5-5) \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$  при  $T = 300$  К и оказывается нечувствительной к присутствию эрбия в зоне распыления. Удельная электропроводность пленок ZnO:Al в области 77–300 К не зависит от температуры и составляет  $230-250 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$  в различных образцах. Холловская подвижность электронов в таких пленках достигает  $\mu \approx 5-6 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ , что характерно для сильно легированного оксида цинка. Результаты измерений кинетических коэффициентов пленок ZnO:Al позволяют сделать заключение о достижении высокого уровня их легирования, который необходим для их применения при создании различных устройств и приборов полупроводниковой электроники. При этом можно считать, что высокая проводимость пленок определяется в основном примесью Al, тогда как наличие в реакционной зоне эрбия практически не сказывается на электрических свойствах получаемых пленок ZnO:Al.

Измерения стационарных вольт-амперных характеристик (ВАХ) полученных гетероструктур ZnO:Al-p-Si показали, что использованный процесс обеспечивает достижение высокого выпрямления, которое можно характеризовать коэффициентом  $K \approx 10^3-10^4$ , определяемым как отношение прямого тока к обратному при напряжениях смещения  $U \leq 5$  В. Пропускное направление в полученных гетероструктурах отвечает отрицательной полярности внешнего смещения на слое ZnO:Al. На рис. 2 приведена типичная стационарная ВАХ одной из полученных гетероструктур. При напряжениях  $U \geq 2$  В прямая ветвь ВАХ следует соотношению

$$I = (U - U_0)/R_0, \quad (1)$$

где остаточное сопротивление  $R_0 \cong (4-8) \cdot 10^4$  Ом, а напряжение отсечки  $U_0 \cong 0.6-1.4$  В у различных структур (см. таблицу). Следует отметить, что наиболее низкие значения  $R_0$  были характерны для гетероструктур, при получении которых процесс осаждения пленок ZnO:Al происходил в присутствии Er. При напряжениях  $U < 0.1$  В в полученных гетероструктурах наблюдается экспоненциальный рост прямого тока в соответствии с соотношением

$$I = I_0 [\exp(eU/\beta kT) - 1], \quad (2)$$

где диодный показатель  $\beta > 10$ . Наиболее высокие значения  $\beta$  обычно сопутствуют гетероструктурам, полу-

ченным при осаждении пленок ZnO:Al в присутствии эрбия. Высокие значения  $\beta$  отражают влияние на процесс токопереноса высокого последовательного сопротивления в таких гетероструктурах, что не позволяет сделать однозначный вывод о природе прямого тока.

Фотовольтаический эффект в гетероструктурах ZnO:Al-p-Si преобладает при их освещении со стороны широкозонного оксида ZnO:Al. Максимальная вольтовая фоточувствительность  $S \approx 400$  В/Вт при  $T = 300$  К обычно обнаруживается в гетероструктурах, содержащих пленки ZnO:Al, которые осаждались без введения в реакционную зону эрбия (см. таблицу). На рис. 3 приведены типичные спектральные зависимости относительной квантовой эффективности фотообразования  $\eta$  при наличии Er (кривая 1) и его отсутствии в зоне осаждения (кривая 2). Видно, что спектры  $\eta$  для полученных гетероструктур — сходные, и их особенности сводятся к следующему. Фоточувствительность полученных гетероструктур широкополосная и наблюдается в диапазоне 1.1–3.5 эВ. Длинноволновая граница  $\eta$  определяется межзонным поглощением в кремниевой подложке и потому резкий рост фоточувствительности наблюдается при

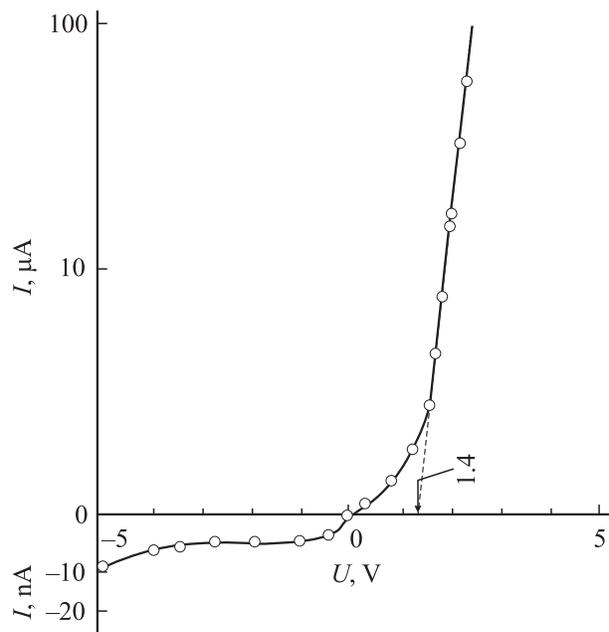
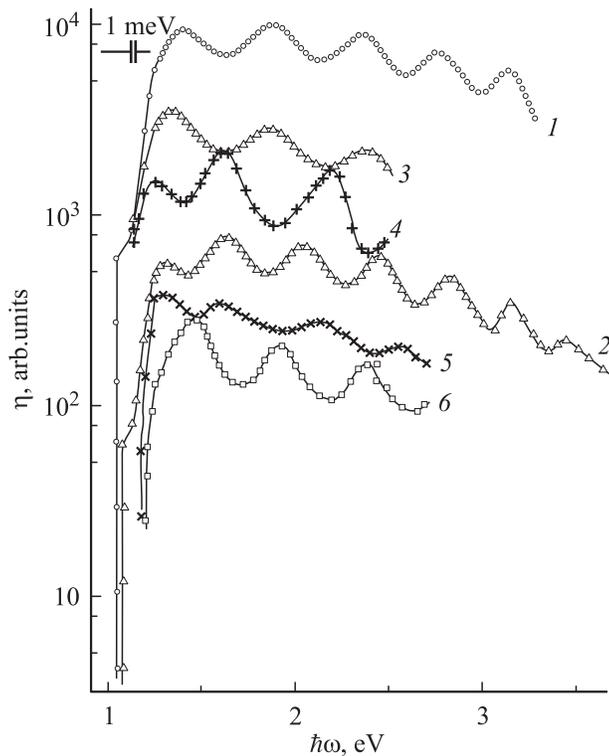


Рис. 2. Стационарная вольт-амперная характеристика гетероструктуры ZnO:Al-p-Si при  $T = 300$  К. Пропускное направление отвечает отрицательной полярности внешнего смещения на слое ZnO.



**Рис. 3.** Спектральные зависимости относительной квантовой эффективности фотопреобразования гетероструктур ZnO-p-Si (кривые 1, 3, 4 — слой ZnO:Al,Er; кривые 2, 5, 6 — слой ZnO:Al;  $\theta = 0^\circ$ ) в естественном и линейно поляризованном излучении (кривые 3 и 5 —  $p$ -поляризация, кривые 4 и 6 —  $s$ -поляризация,  $\theta = 75^\circ$ ). Кривые 1 и 2 нормированы к абсолютному максимуму, а кривые 3–6 нормированы к максимуму  $\eta$  в  $p$ -поляризации для каждой из гетероструктур, а для исключения наложения спектры  $\eta$  смещены параллельно друг другу вдоль оси ординат.

энергиях фотонов  $\hbar\omega > 1.1$  эВ. Полная ширина спектров фоточувствительности на их полувысоте  $\delta \approx 1.7-1.8$  эВ (см. таблицу). При этом обнаруживаются четкие и практически эквидистантные максимумы и минимумы  $\eta$  в области максимальной фоточувствительности этих гетероструктур. Естественно связать наличие указанных особенностей с интерференцией падающего излучения в пленках ZnO:Al. Отношение эффективности фотопреобразования  $\Delta$  в максимуме ( $\eta^{\max}$ ) к эффективности в минимуме ( $\eta^{\min}$ ) для исследованных структур составляет  $\Delta = \eta^{\max}/\eta^{\min} \approx 1.5-1.6$ . Это достаточно высокое значение  $\Delta$  характеризует полученные в разработанном технологическом процессе слои ZnO:Al как достаточно однородные и совершенные. Из таблицы и рис. 3 (кривые 1 и 2) можно видеть, что спектральное положение максимумов и минимумов на зависимостях  $\eta(\hbar\omega)$  двух разных структур отличается. Это обстоятельство может быть обусловлено различиями в толщинах  $d$  осажденных пленок ZnO:Al. Из спектральных зависимостей  $\eta(\hbar\omega)$

согласно формуле для показателя преломления  $n$  [6]

$$n = \lambda_m \lambda_{m-1} / 2d(\lambda_m - \lambda_{m-1}), \quad (3)$$

где  $\lambda_m$  — длина волны при  $\eta^{\max}$ , а  $m$  — номер максимума, с использованием известного для ZnO:Al значения  $n$  [7] была сделана оценка толщин пленок  $d \approx 0.7-0.9$  мкм. Эти значения удовлетворительно согласуются с данными измерений толщины пленок ZnO:Al.

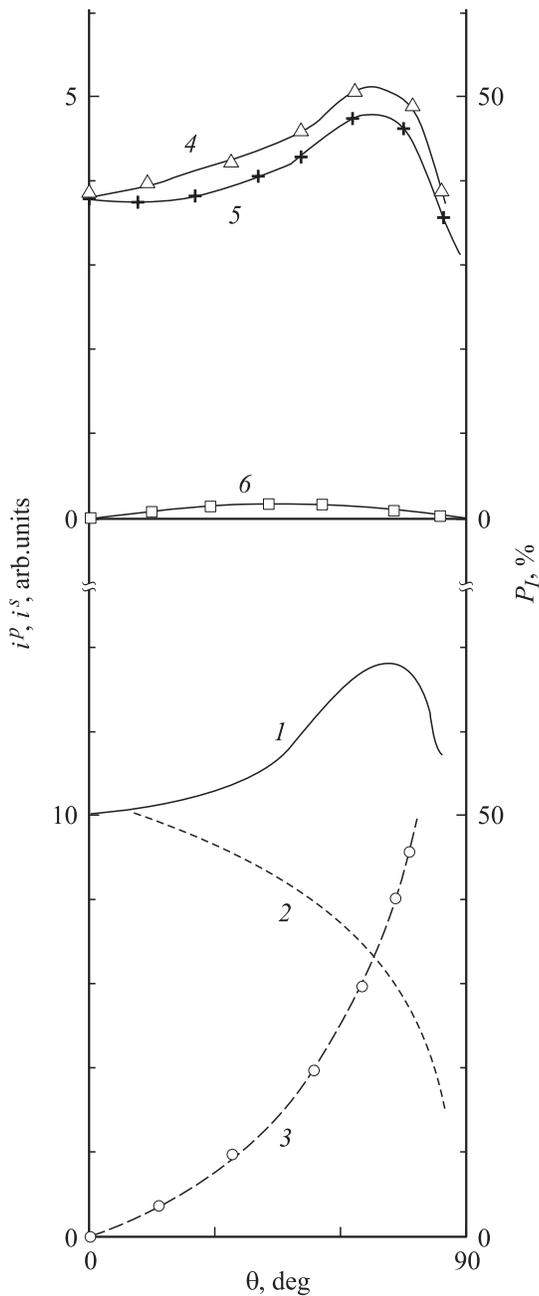
Коротковолновый спад  $\eta$  в полученных гетероструктурах становится существенным в области энергий фотонов  $\hbar\omega > 3.2$  эВ, что соответствует началу межзонного поглощения в ZnO:Al [7]. Сам факт получения гетероструктур с яркой интерференционной картиной в спектрах  $\eta$  может найти применение при создании селективных фотосенсоров естественного излучения, параметры которых контролируются условиями осаждения пленок ZnO:Al.

Исследованиями фоточувствительности полученных гетероструктур в линейно поляризованном излучении (ЛПИ) было установлено, что поляризационная фоточувствительность возникает только в условиях наклонного падения излучения на наружную зеркальную плоскость пленки ZnO:Al. Это в свою очередь позволяет связать ее с наведенным фотоплекроизмом [8]. При углах падения излучения  $\Theta > 0$  фототок короткого замыкания в зависимости от азимутального угла  $\varphi$  между вектором электрического поля световой волны  $\mathbf{E}$  и плоскостью падения излучения (PIR) начинает следовать периодическому закону [8]

$$i = i^p \cos^2 \varphi + i^s \sin^2 \varphi. \quad (4)$$

Здесь  $i^p$  и  $i^s$  — фототоки гетероструктуры при  $p$ -поляризации и  $s$ -поляризации падающего излучения, т.е. при  $\mathbf{E} \parallel \text{PIR}$  и  $\mathbf{E} \perp \text{PIR}$  соответственно. На рис. 3 (кривые 3, 4 и 5, 6) приведены типичные спектры  $\eta$  в области высокой фоточувствительности гетероструктур ZnO:Al-Si при  $\Theta \approx 75^\circ$ . Из сравнения этих спектров хорошо видно, как фоточувствительность  $\eta^p$  относительно  $\eta^s$  изменяется в противофазе, причем максимуму  $\eta^p$  отвечает минимум  $\eta^s$  и наоборот. В результате этого можно выделить энергии фотонов, при которых значения  $\eta^p$  и  $\eta^s$  максимально расходятся, а затем сближаются между собой вплоть до „касания“. Эти особенности при увеличении энергии фотонов чередуются в соответствии с осцилляциями фоточувствительности, связанными с контролируемым интерференцией фотоактивным поглощением излучения в активной области гетероструктур и последующим разделением фотогенерированных носителей в электрическом поле. Отношение  $\Delta$  в спектрах фоточувствительности оказывается более высоким для  $s$ -волны, что находится в соответствии с установленными на других гетероструктурах закономерностями наведенного фотоплекроизма [8].

На рис. 4 даны примеры типичных зависимостей фототоков  $i^p$  и  $i^s$ , а также коэффициента наведенного



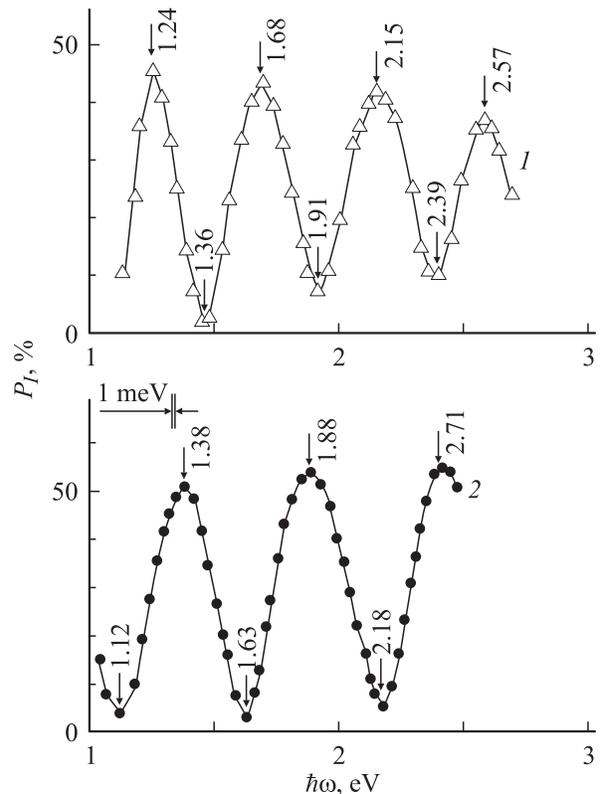
**Рис. 4.** Зависимость фототоков и коэффициента наведенного фотоплекроизма от угла падения ЛПИ на приемную поверхность ZnO:Al,Er гетероструктуры ZnO:Al,Er-p-Si при  $T = 300$  К ( $\hbar\omega$ , эВ: кривые 1-3 — 1.24; кривые 4-6 — 1.36; поляризация излучения; кривые 1, 4 —  $p$ -поляризация, кривые 2, 5 —  $s$ -поляризация).

фотоплекроизма  $P_I$  от угла падения  $\Theta$  при двух характерных энергиях фотонов, отвечающих максимальному расхождению (кривые 1-3) и сближению (кривые 4-6) в спектрах  $\eta^p$  и  $\eta^s$  одной из гетероструктур. С позиций представленных на рис. 4 угловых зависимостей фототоков эти ситуации принципиально различны. В одной из них угловые зависимости фототоков обычные (рис. 4,

кривые 1-3). Действительно, фототок  $i^p$  вследствие понижения потерь на отражение  $p$ -волны при  $\Theta > 0$  вначале растет, проходит через максимум и, наконец, падает. В то же время фототок  $i^s$  монотонно понижается с ростом  $\Theta > 0$  во всем исследованном диапазоне  $\Theta$ , а коэффициент наведенного фотоплекроизма следует параболическому закону [8]

$$P_I \propto \Theta^2 \quad (5)$$

и, например, при  $\Theta = 70^\circ$  достигает значения  $P_I = 40\%$ . Это значение  $P_I$  находится в соответствии с теоретической оценкой [8], сделанной с учетом показателя преломления для ZnO:Al [7]. Для области максимального сближения спектров  $\eta^p$  и  $\eta^s$  угловые зависимости фототоков становятся сходными (рис. 4, кривые 4 и 5), в результате чего величина  $P_I$  сильно падает относительно сделанной без учета интерференции теоретической оценки для ZnO:Al (рис. 4, кривая 6). Вид угловых зависимостей  $i^p$  и  $i^s$  (рис. 4, кривые 4 и 5) позволяет считать, что как для  $p$ -, так и для  $s$ -волны происходит снижение потерь на отражение вследствие интерференционного просветления приемной плоскости гетероструктуры пленкой ZnO:Al. Типичные спектры коэффициента наведенного фотоплекроизма  $P_I$  для гетероструктур, включавших полученные в различных технологических процессах



**Рис. 5.** Спектральные зависимости коэффициента наведенного фотоплекроизма в гетероструктурах ZnO-p-Si при наклонном падении линейно поляризованного излучения со стороны ZnO при  $T = 300$  К (кривая 1 — слой  $n$ -ZnO:Al;  $\theta = 75^\circ$ ; кривая 2 — слой ZnO:Al,Er;  $\theta = 80^\circ$ ).

пленки ZnO:Al и подложки кремния, приведены на рис. 5. Эти спектры оказываются подобными, и поэтому с позиций работ [8–11] есть основания считать, что они обусловлены интерференцией ЛПИ в пленках ZnO:Al. Наблюдаемые различия в значениях  $\Delta$  и энергетических положений экстремумов в спектрах  $\eta(\hbar\omega)$  могут быть следствием влияния технологических условий на процесс осаждения пленок ZnO:Al.

Общей закономерностью спектров наведенного фотоплетохроизма является наличие осцилляций коэффициента  $P_I$  в диапазоне от максимального до минимального значения, когда из-за сближения  $\eta^p$  и  $\eta^s$  наведенный фотоплетохроизм практически исчезает. Оба этих случая представляют очевидный практический интерес. Близкий к теоретической оценке наведенный фотоплетохроизм позволяет использовать полученные структуры в качестве селективных фотоанализаторов ЛПИ. В то же время явление исчезновения фотоплетохроизма ( $P_I \rightarrow 0$ ) может быть использовано в мониторинге просветления готовых фотопреобразователей, в частности, спектрального диапазона и детальной структуры спектров наведенного фотоплетохроизма.

Таким образом, методом магнетронного распыления получены сильно легированные слои ZnO:Al. Их осаждение на поверхность монокристаллического кремния позволяет получать гетероструктуры ZnO:Al-p-Si с максимальной fotocувствительностью в диапазоне 1.3–3.4 эВ. Установлено, что наведенный фотоплетохроизм может быть использован в разработках селективных полупроводниковых фотосенсоров линейно поляризованного излучения.

## Список литературы

- [1] N. Mardeesich. In: Proc. 15th IEEE Photovolt. Spec. Conf., Kissimee, 1981. [IEEE, N 4, 446 (1981)].
- [2] М.М. Колтун. *Оптика и метрология солнечного излучения* (М., Наука, 1985).
- [3] T. Minami, T. Yamamoto, T. Miata. *Thin Sol. Films*, **366**, 63 (2000).
- [4] J. Hu, R.C. Gordon. *J. Appl. Phys.*, **71**, 880 (1992).
- [5] H. Fujiwara, M. Okuda. *Jap. Appl. Phys.*, **35L**, 5457 (1996).
- [6] Г.С. Ландсберг. *Оптика* (М., Наука, 1976).
- [7] Справочник. *Физико-химические свойства полупроводниковых веществ* (М., Наука, 1978).
- [8] Ф.П. Кесаманлы, В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь. *ФТП*, **33**, 513 (1999).
- [9] В.М. Ботнарюк, А.В. Коваль, В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь, А.В. Симашкевич, Д.А. Щербань. *ФТП*, **31**, 800 (1997).
- [10] Т. Вальтер, В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь, Г.В. Шок. *ФТП*, **36**, 1128 (2000).
- [11] Ю.А. Николаев, В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь, Е.И. Теруков, W. Fuhs, A. Froitzheim. *ФТП*, **36**, 1128 (2002).

Редактор Л.В. Беляков

## Photoelectrical phenomena in ZnO:Al-p-Si heterostructures

S.E. Nikitin, Yu.A. Nikolaev, I.K. Polushina, V.Yu. Rud',\*, Yu.V. Rud', E.I. Terukov

Ioffe Physicotechnical Institute,  
Russian Academy of Sciences,  
194021 St. Petersburg, Russia

\* St. Petersburg State Polytechnical University,  
195251 St. Petersburg, Russia

**Abstract** The zinc oxide films have been obtained by magnetron sputtering. The electrical properties are studied and it is shown that the electron concentration was constant in 77–300 K temperature range and achieved  $\sim 5 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  which pointed at the high effective doping of ZnO with Al. It was established that the deposition of thin ZnO films ( $d \approx 1 \mu\text{m}$ ) on (111) p-Si surface led to formation of heterostructures with the maximal photosensitivity of  $\sim 400 \text{ V/W}$  at  $T = 300 \text{ K}$  which was oscillating in the 1.3–3.5 eV spectral range. The induced photopletochroism in this heterostructures under oblique incidence of linearly polarized irradiation was observed. Conclusion was drawn about possibility of using the structures obtained as selective photosensors of both natural and linearly polarized radiations.