

Спектроскопия и кинетика чувствительности к ультрафиолетовому излучению нанонитей оксидов индия-цинка

© Н.П. Маркова¹, О.Я. Березина¹, П.П. Борисков¹, С.В. Бурдюх², В.Б. Пикулев¹

¹ Петрозаводский государственный университет,
Петрозаводск, Россия

² Институт геологии Карельского научного центра Российской академии наук,
Петрозаводск, Россия

e-mail: berezina@petsu.ru, khomlyk@mail.ru

Поступила в редакцию 03.05.2024 г.

В окончательной редакции 24.06.2024 г.

Принята к публикации 30.10.2024 г.

Представлены результаты изучения спектроскопии и кинетики чувствительности на воздухе и в вакууме нановолокон оксида индия-цинка к ультрафиолетовому излучению при различных соотношениях концентраций In и Zn. Показано, что наибольшая чувствительность наблюдается при содержании индия около 50 at.%. Приращение фототока относительно темного тока при измерениях на воздухе составляет более 4 порядков величины, в вакууме фоточувствительность возрастает еще в два раза. Рассмотрены механизмы фотопроводимости нановолокон оксида индия-цинка.

Ключевые слова: оксид индия-цинка, нанонити, фоточувствительность, спектроскопия фототока, кинетика фототока.

DOI: 10.61011/OS.2024.11.59503.6551-24

Синтез и исследование наноструктурированных оксидов металлов — одно из важных направлений современных наноэлектроники и наноматериаловедения. В частности, одним из перспективных оксидных наноматериалов являются квазиодномерные структуры (наностержни, нанонити) на основе оксида индия-цинка (IZO).

Исходными компонентами для синтеза нанонитей IZO являются оксиды цинка (ZnO) и индия (In₂O₃). Они являются прямозонными полупроводниками, относящимися к классу прозрачных проводящих оксидов. Ширина запрещенной зоны оксида цинка $E_g = 3.36$ eV; у монокристаллического оксида индия фундаментальная $E_g = 2.89$ eV и оптическая $E_g = 3.7$ eV [1]. В работах [2–4] было показано, что нанонити IZO благодаря высокой чувствительности к ультрафиолету (УФ) являются перспективным материалом для разработки УФ-сенсоров.

Целью настоящего исследования было снятие спектральной зависимости УФ-чувствительности нанонитей IZO с вариацией состава, на воздухе и в вакууме, а также исследование кинетики фототока при включении и выключении источника УФ на длине волны, соответствующей максимуму фоточувствительности. Строго говоря, фоточувствительностью следует считать отношение

$$S = (I_p - I_0)/I_0,$$

где I_p — фототок, I_0 — темновой ток. Но для наших образцов $I_0 \ll I_p$, поэтому примем за значение фоточувствительности величину $S = I_p/I_0$.

Синтез IZO-нанонитей проводился методом электроспиннинга [2,3]. Нанонити наносились на ситалловую подложку, после отжига их диаметр составлял

40–80 nm. Через маску на образцы напылялись золотые контакты диаметром 1 mm на расстоянии ~ 1.5 mm друг от друга. Спектральные зависимости фототока снимались на образцах с соотношением концентрации индия к цинку 50/50 at.%, демонстрирующих наибольшую чувствительность к УФ [2,3], 95/5 at.%, а также на нелегированных образцах In₂O₃ и ZnO.

В установке для снятия спектральной зависимости фототока использовалась ксеноновая лампа сверхвысокого давления ДКсШ 150-2 и светосильный монохроматор МДР-23 со сменными дифракционными решетками. Измерения в диапазоне 280–780 nm проводились на дифракционной решётке 1200 strokes/mm. В ходе экспериментов к образцам прикладывалось постоянное напряжение 5 V. Кинетика нарастания и спада тока при включении и выключении источника света регистрировалась с помощью прецизионного калибратора — мультимера Keythley 2410. Время облучения каждого образца составляло 20 min.

Для проведения измерений в вакууме образцы помещались в камеру с электрическими отводами, а непрерывная откачка воздуха производилась с помощью безмасляного спирального форвакуумного насоса SD-5D (скорость откачки 1.33 l/s, предельное остаточное давление 5 Pa). Образец облучался через кварцевое окно, установленное в торце одного из вакуумных разъемов камеры.

На рис. 1 представлены усредненные спектральные зависимости различных образцов.

Спектры чистых образцов хорошо согласуются с имеющимися литературными данными для нанокристал-

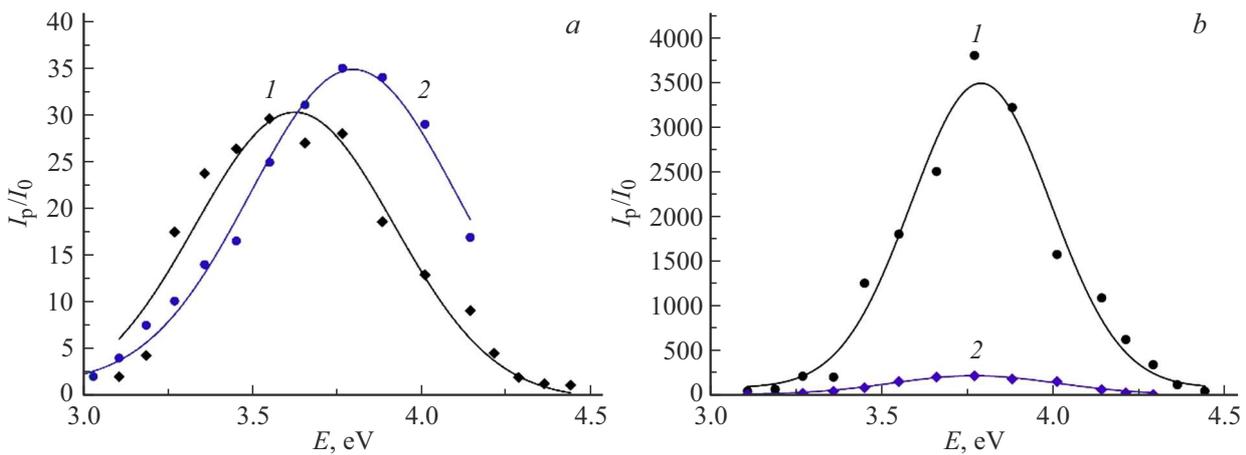


Рис. 1. Спектральные зависимости фоточувствительности для (а) нанонитей чистых оксида цинка (1) и оксида индия (2), (b) нанонитей с отношением концентрации индия к цинку 50/50% (1) и 95/5% (2). I_p — ток при облучении, I_0 — темновой ток.

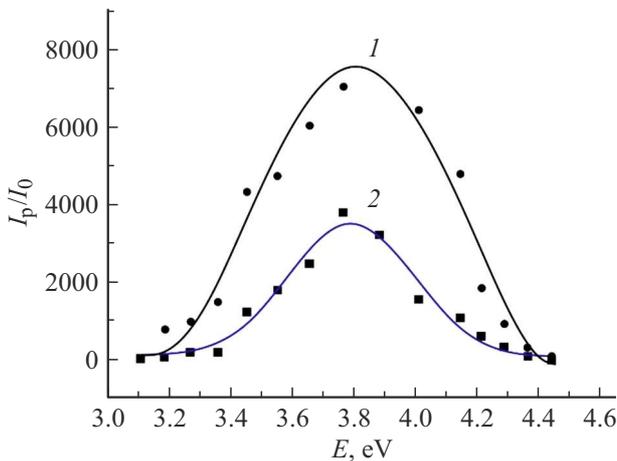


Рис. 2. Спектральные зависимости фототока в образце 50/50 at.%, находящемся на воздухе (2) и в вакууме (1) ($p = 5$ Pa).

лических оксидов индия [5] и цинка [6]. Обращает внимание сдвиг максимума спектра нанонитей In₂O₃ в коротковолновую область (больших энергий фотонов) по сравнению с ZnO (~3.6 eV у ZnO и ~3.8 eV у In₂O₃), что объясняется большей шириной оптической запрещенной зоны оксида индия (III) [1].

Небольшое легирование цинком (5 at.%) нанонитей оксида индия (рис. 1, b, кривая 2) ведет к росту фоточувствительности в максимуме спектральной зависимости (~327 nm или 3.8 eV) примерно в 6–7 раз. Наибольший рост фоточувствительности наблюдается в нитях с равными концентрациями индия и цинка (рис. 1, b, кривая 1) — примерно на 2 порядка по сравнению с чистыми образцами. При этом положение максимума кривой у легированных образцов примерно такое же, как у чистого оксида индия (~3.8 eV).

Параметры уравнений нарастания и спада фоточувствительности

Параметры		Чистые оксиды, на воздухе		Оксид индия-цинка, IZO 50/50 at.%	
		In ₂ O ₃	ZnO	на воздухе	в вакууме
Нарастание тока:	S_0	33	37	3900	10800
	S_1	29	34	3700	8000
	$\alpha_1, \text{min}^{-1}$	0.24	0.21	0.11	0.05
Спад тока: $\alpha_2, \text{min}^{-1}$		0.23	0.20	0.11	0.05

Если поместить образец 50/50 at.% в вакуумную камеру, то его фоточувствительность в максимуме возрастает еще в два раза по сравнению с измеренной на воздухе (рис. 2).

Одновременно со спектральными характеристиками исследовались временные зависимости нарастания и спада фототока на длине волны 327 nm, соответствующей максимуму спектра фоточувствительности на воздухе и в вакууме (рис. 3). Мощность УФ-источника измерялась радиометром ТКА-ПКМ 12 и составляла ~0.1 mW/cm².

Кривые нарастания и спада фоточувствительности описываются соответственно уравнениями

$$S(t) = \begin{cases} S_0(1 - \exp(-\alpha_1 t)), & \text{нарастание тока,} \\ S_1 \exp[(-\alpha_2 t)^\beta], & \text{спад тока,} \end{cases}$$

где S_0 — фоточувствительность при насыщении тока, S_1 — фоточувствительность к моменту выключения УФ-источника, α_1 и α_2 — обратные времена жизни неравновесных носителей, возбужденных с помощью УФ. Отметим, что α_1 и α_2 должны быть в идеале равны, но могут слегка отличаться из-за локального разогрева

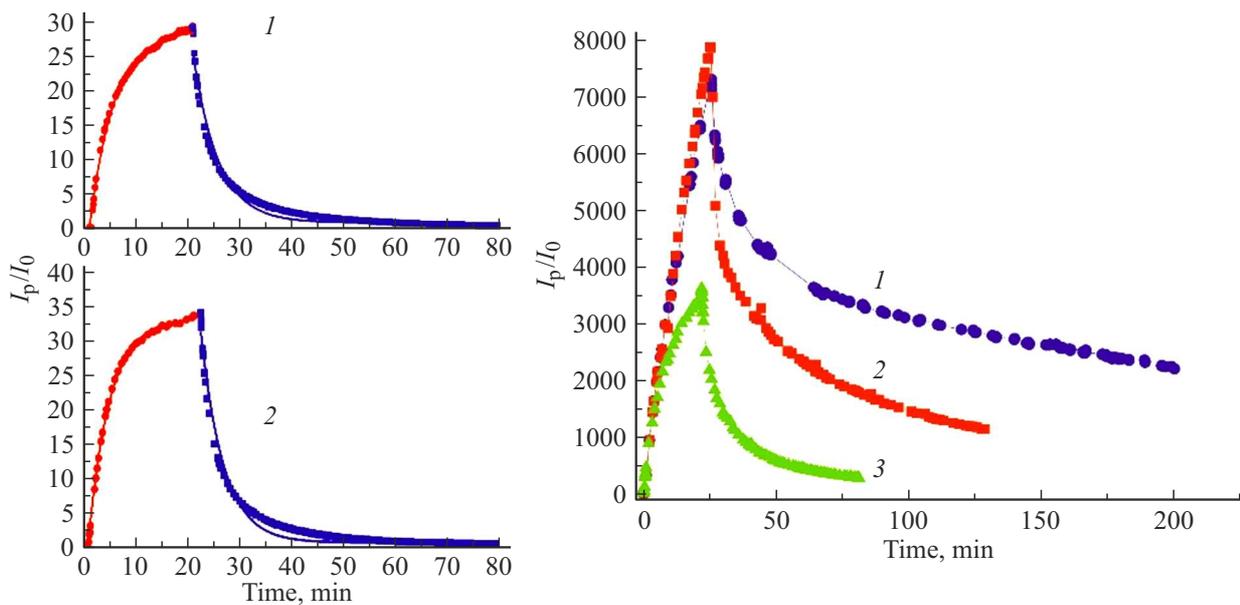


Рис. 3. Кинетика нарастания и спада тока: (а) для образцов ZnO (2) и In_2O_3 (1) на воздухе, (b) для образца IZO 50/50%: 1 — образец помещен в вакуумную камеру, облучение и спад тока при $p = 5 \text{ Pa}$, 2 — облучение в вакууме, восстановление происходит на воздухе, 3 — облучение/восстановление происходят на воздухе. Время облучения 20 min.

нитей при воздействии УФ или иных факторов. Параметры уравнений сведены в таблицу. При этом значение параметра β практически одинаково для всех образцов и составляет порядка 0.5.

Более подробно кинетика фототока УФ-сенсора на основе нанонитей индий-цинк оксида анализировалась нами в [7], но на длинах волн 230–290 nm и при большей интенсивности (1 mW/cm^2). Данные рис. 3, b подтверждают, что переход к равновесному состоянию после отключения освещения тем медленнее, чем меньше парциальное давление кислорода на поверхности нитей [7].

В нашем случае ключевую роль в механизме УФ-отклика нанонитей играют процессы адсорбции-десорбции кислорода на поверхности нитей, о чем указывалось еще в [6–9]. При УФ-воздействии в нанонитях генерируются электронно-дырочные пары, дырки восстанавливают нейтральное состояние ионов кислорода, последние ассоциируются в молекулы и десорбируются в окружающую атмосферу. В результате в нанонитях остаются дополнительные свободные электроны, которые участвуют в УФ-фототоке [7–9].

На воздухе десорбция кислорода из глубины, скорее всего, практически не происходит, так как за счет адсорбции кислорода из воздуха не возникает градиента концентрации. В вакууме же адсорбции кислорода на поверхность нет, поэтому после фотогенерации свободных носителей и десорбции кислорода с поверхности довольно медленно идет диффузия кислорода из глубины и его десорбция с поверхности, поэтому за 20 min освещения образца нет насыщения фототока.

Фототок имеет состояние насыщения, соответствующее ионизации всех примесных центров и уходу в окружающую среду всего избыточного кислорода, который накопился (абсорбировался) на поверхности и в глубине нитей в равновесном состоянии (до УФ-воздействия). Время его нарастания зависит в первую очередь от подвижности ионизованных вакансий, с которой они диффундируют к поверхности нитей [5,7].

При облучении на воздухе нелегированных нитей и нитей с небольшими концентрациями примесей, видимо, устанавливается равновесие между адсорбцией и десорбцией за 15–25 min в зависимости от концентрации кислорода и дефектов в глубине нитей. Для образца 50/50% и на воздухе и тем более в вакууме насыщения фототока за 20 min не происходит. В таких нитях больше дефектов или больше ионов кислорода на межзеренных границах, за 20 min образовавшиеся молекулы кислорода не успевают дойти до поверхности при малой мощности излучения.

Высокие времена нарастания и спада фототока (рис. 3) говорят, скорее, о ведущей роли во временных характеристиках отклика механизмов массопереноса (диффузия, абсорбция), чем оптоэлектронных эффектов, таких как процессы ионизации и рекомбинации. Но под УФ-воздействием происходит не только рождение свободных носителей „зона–зона“, но и ионизация примесных центров внутри запрещенной зоны IZO. В IZO-нанонитях с фазовым составом 50/50% таких потенциальных для УФ-отклика примесных центров на порядок больше, чем в чистых оксидах, поэтому и УФ-чувствительность намного выше. Проведенный в насто-

ящей работе анализ УФ-чувствительности нанонитей в целом подтверждает вышеизложенную гипотезу.

Время спада фототока, которое является также временем восстановления равновесного состояния, очень сильно зависит от концентрации кислорода в окружающей атмосфере. Поэтому его значение для нанонитей в вакууме может составлять много часов (рис. 3, *b*).

В результате исследований было установлено, что максимальная fotocувствительность у легированных образцов нанонитей наблюдается на длине волны УФ-излучения ~ 327 nm (или 3.8 eV). У нелегированных ZnO ~ 345 nm (или 3.6 eV), In₂O₃ ~ 327 nm (или 3.8 eV). Фоточувствительность наибольшая у нанонитей с соотношением оксидов цинка и индия 50/50%, что можно объяснить наибольшей концентрацией примесных центров и наличием большего количества межзеренных границ. Существенное увеличение чувствительности в вакууме связано, скорее всего, с отсутствием адсорбции кислорода на поверхность нанонитей, а большие времена нарастания и затухания фототока — с медленной диффузией кислорода из глубины нанонитей с последующей его десорбцией.

Финансирование работы

Исследования выполнены при поддержке субсидии, предоставленной Министерством науки и высшего образования РФ по соглашению № 075-02-2024-1518.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] A. Walsh, J. Da Silva, S. Wei et al. *Phys. Rev. Lett.*, **100** (16), 167402 (2008). DOI: 10.1103/PhysRevLett.100.167402
- [2] Н.П. Маркова, О.Я. Березина, А.Л. Пергамент, Е.Н. Колобова, В.П. Малиненко, А.Ю. Алексеев. *Опт. и спектр.*, **127** (3), 483 (2019). DOI: 10.61011/OS.2024.11.59503.6551-24
- [3] N.P. Markova, O. Ya. Berezina, N. A. Avdeev, A. L. Pergament. *Advances in Materials Science and Engineering*, **2018** (6351620), 1 (2018). DOI: 10.1155/2018/6351620
- [4] Y.B. Waghadkar, G. Umarji, S. S. Kekade, S. Rane, R. Chauhan, M. Ashokkumar, S. W. Gosavi. *Sensors International*, **5** (1), 100271 (2023). DOI: 10.1016/j.sintl.2023.100271
- [5] Е.А. Форш, П.А. Форш, П.К. Кашкаров. *ФТП*, **49** (9), 1184 (2015).
- [6] G. Wang, S. Chu, N. Zhan, Y. Lin, L. Chernyak, J. Liu. *Appl. Phys. Lett.*, **98** (4), 041107 (2011). DOI: 10.1063/1.3551628
- [7] О.Я. Березина, П.П. Борисков, Н.П. Маркова, А.Л. Пергамент. *Письма в ЖТФ*, **45** (17), 47 (2019). DOI: 10.61011/OS.2024.11.59503.6551-24
- [8] X. Liu, L. Gu, Q. Zhang, J. Wu, Y. Long, Z. Fan. *Nature Commun.*, **5** (4007), 1 (2014). DOI: 10.1038/ncomms5007
- [9] М.В. Евстафьева, М.А. Князев, В.И. Корепанов, А.Н. Редькин, Д.В. Рощупкин, Е.Е. Якимов. *Микроэлектроника*, **52** (4), 322 (2023). DOI: 10.31857/S0544126923700436