

ИССЛЕДОВАНИЕ СЕНСОРНЫХ СВОЙСТВ УПОРЯДОЧЕННЫХ МАССИВОВ НАНОСТЕРЖНЕЙ ZnO ДЛЯ ДЕТЕКТИРОВАНИЯ УФ-ИЗЛУЧЕНИЯ

© 2023 г. М. В. Евстафьева^а, *, М. А. Князев^а, В. И. Корепанов^а,
А. Н. Редькин^а, Д. В. Рощупкин^а, Е. Е. Якимов^а

^аФедеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов Российской академии наук, ул. Академика Осипяна, 6, Черноголовка, 142432 Россия

*E-mail: ryzhova@iptm.ru

Поступила в редакцию 04.04.2023 г.

После доработки 20.04.2023 г.

Принята к публикации 22.04.2023 г.

Оксид цинка — один из наиболее перспективных материалов, применяемых для создания приборов ультрафиолетового (УФ) диапазона. В настоящей статье исследованы сенсорные свойства упорядоченных массивов наностержней ZnO, выращенных методом химического осаждения из газовой фазы. Дана оценка их возможного применения в качестве индикатора УФ-излучения для контроля дозы УФ-излучения, как от естественных, так и от искусственных источников света. Данные рентгеновской дифракции, спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) и катодолюминесценции (КЛ) демонстрируют высокое качество наностержней. На основе массива наностержней ZnO был изготовлен прототип датчика, основанный на изменении проводимости ZnO под действием УФ-излучения. Сопоставление отклика такого датчика с показаниями УФ-радиометра показало высокую корреляцию.

Ключевые слова: массивы наностержней ZnO, широкозонный полупроводник, сенсорные свойства, УФ детекторы, фоточувствительность

DOI: 10.31857/S0544126923700436, **EDN:** HZVUIQ

1. ВВЕДЕНИЕ

Ультрафиолетовое излучение является фактором, учет которого необходим для решения ряда задач промышленного, медицинского и экологического характера. В связи с этим растет интерес к датчикам УФ-излучения. УФ спектр солнечного света принято разделять на три диапазона: УФ-А (315–400 нм), УФ-В (280–315 нм) и УФ-С (100–280 нм) [1]. Когда солнечный свет проходит сквозь атмосферу, УФ-С лучи поглощаются атмосферой практически полностью, УФ-В лучи поглощаются озоном, парами воды, кислородом и углекислым газом примерно на 90%. На УФ-А лучи атмосфера влияет в меньшей степени. Поэтому ультрафиолетовое излучение, достигающее поверхности Земли, в основном состоит из УФ-А лучей и незначительного количества УФ-В.

Оксид цинка, как широкозонный полупроводник (ширина запрещенной зоны составляет 3.34 эВ при комнатной температуре [2]) с прямым межзонным переходом, вызывает повышенный интерес в связи с большим потенциалом для использования в качестве УФ и газовых сенсоров, светоизлучающих диодов, УФ лазеров и т.д. Воздействие УФ облучения оказывает сильное влияние на элек-

тропроводность оксида цинка. Это позволяет использовать пленки и наностержни ZnO в качестве резистивно-чувствительных материалов для УФ детекторов в УФ-А диапазоне с длинами волн 320–400 нм [3–5].

Массивы одномерных наноструктур оксида цинка, по сравнению с пленками, имеют большую площадь рабочей поверхности, а также более совершенную кристаллическую структуру, что обуславливает высокую чувствительность и быстрое действие [6, 7].

В рамках настоящей работы было исследовано влияние ультрафиолетового излучения на сенсорные характеристики оксида цинка. Была исследована возможность применения массивов упорядоченных наностержней оксида цинка в качестве индикатора ультрафиолетового излучения для контроля дозы УФ-излучения, как от естественных, так и от искусственных источников света.

2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Массивы упорядоченных наностержней оксида цинка были получены методом газофазного синтеза. Синтез проводили в проточном двухзон-

ном кварцевом реакторе. Лодочку с гранулированным цинком высокой чистоты (99.99%) помещали в первую зону (зона испарения), а во вторую зону (зона роста) — подложки. В качестве подложек использовались Si (100), плавленый кварц и стеклянные пластины. Синтез проводили при пониженном давлении в условиях непрерывной откачки. Давление в реакторе поддерживали на уровне 10^3 Па. Процесс проводили при температурах 610 и 550°C в зонах испарения и роста, соответственно. Во время процесса цинк испарялся в первой зоне, пары цинка поступали во вторую более холодную зону, где они частично конденсировались, образуя однородный массив нанокapelей цинка на подложках. Главной особенностью данного процесса является то, что в отличие от обычного газозофазного процесса “пар-жидкость-кристалл” (ПЖК), в котором в качестве катализатора используется благородный металл (чаще золото), катализатор не требуется, а процесс является самокаталитическим. Далее, когда смесь кислорода и аргона (15% O_2) попадала в зону роста, происходило взаимодействие кислорода с жидким цинком. Образовавшийся оксид растворяется в капле цинка, образуя пересыщенный раствор, из которого твердый ZnO кристаллизуется на границе раздела металл/подложка. В результате реакции цинка с кислородом на подложке происходил направленный рост нанокристаллов оксида цинка под каплями цинка. Газовая смесь подавалась в реактор со скоростью 4.4 л/ч. Синтез проводили в течение 20–30 мин при расходе цинка 12–15 г/ч.

Для исследования формы и морфологии поверхности наноструктур проводили электронно-микроскопическое исследование с помощью растрового электронного микроскопа ZEISS EVO 50. Выбранные для исследования образцы представляли собой стеклянные подложки размером 5×20 мм, покрытые с одной стороны поликристаллической пленкой с вертикально ориентированными наностержнями на поверхности. Толщина пленки составляла 8–10 мкм. Примерно такой же была высота наностержней. Средний диаметр отдельных наностержней равнялся примерно 0.15–0.25 мкм. Плотность наностержней в массиве по данным растровой электронной микроскопии составляла примерно 4×10^8 см⁻².

Кристалличность массива наностержней ZnO исследовали методом рентгеновской дифрактометрии в схеме двухкристального рентгеновского дифрактометра на лабораторном источнике рентгеновского излучения BRUKER D8 Discover с вращающимся медным анодом (излучение $CuK_{\alpha 1} = 1.54 \text{ \AA}$).

КР спектры образцов исследовали на микроскопе Bruker Sentera micro-RAMAN при возбуждении твердотельным лазером с длиной волны 532 нм.

Спектры катодолюминесценции регистрировали в растровом электронном микроскопе JSM 6490

с системой для катодолюминесценции MonoCL3, включающей собирающее зеркало, монохроматор и фотоумножитель фирмы Hamamatsu со спектральным диапазоном 185–850 нм. Спектры регистрировали при возбуждении импульсным пучком электронов с различной энергией от 10 до 30 кэВ и максимальным током 2 нА. Возбуждающий пучок был направлен перпендикулярно поверхности образца.

Измерение электрофизических характеристик массивов наностержней ZnO проводили следующим образом. Образцы отжигали при температуре 550°C на воздухе в течение 3 ч, затем выдерживали в темноте в течение нескольких часов. В качестве контактов использовали индиевые контакты на кварцевой пластине, которые представляли собой две параллельные полоски металла шириной 3 мм и расстоянием между ними 10 мм, к которым образец прижимался с помощью пружины. Согласно литературным данным, индий образует омические контакты с оксидом цинка [8]. Кроме того, благодаря исключительной мягкости и пластичности, индий идеально подходит для прижимных контактов. Особенностью данной конструкции является то, что измеряемый ток между контактами проходит по поликристаллической пленке (подслою) ZnO в латеральном направлении, а чувствительные к УФ свету наностержни ZnO расположены вертикально сверху и контактируют с этой пленкой только с одной стороны.

С помощью источника питания (APS-1333 от АКТАКОМ) на образец подавали напряжение 10 В. Ток измеряли с помощью мультиметра (AM 1109 от АКТАКОМ) и регистрировали с помощью компьютерной программы через каждые 5 с. Для оценки сенсорных характеристик изучалась кинетика изменения электропроводности образцов от времени при периодическом включении и выключении УФ облучения лампой ЛУФ-4 с максимумом излучения около 370 нм и плотностью светового потока на расстоянии 10 см равной 4 Вт/м². Время включения и выключения УФ лампы составляло 10 мин.

Для оценки энергетической освещенности ультрафиолетового излучения в УФ-А диапазоне использовали УФ-радиометр “ТКА-ПКМ” (12). Оценку интенсивности ультрафиолетового освещения солнца проводили путем сравнения изменения электропроводности в течение 1 и 10 ч, и показаний УФ радиометра в УФ-А области спектра. Чем выше солнце над горизонтом, тем выше интенсивность УФ-излучения. Таким образом, УФ-излучение различается как в течение дня, так и в течение года, а максимальные уровни будут отмечаться тогда, когда солнце находится в зените, т.е. примерно в полдень в течение летних месяцев.

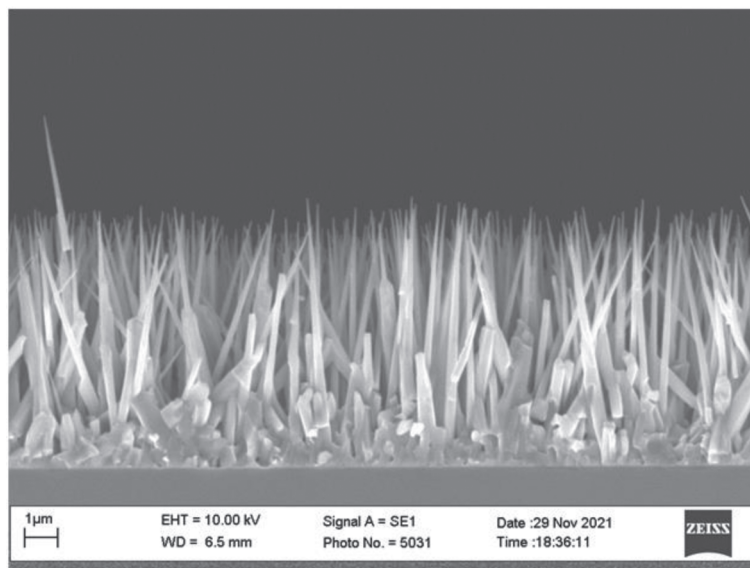


Рис. 1. Типичное РЭМ-изображение поперечного скола массива наностержней ZnO длиной около 10 мкм.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Типичное электронно-микроскопическое изображение (РЭМ) поперечного скола полученных массивов наностержней оксида цинка приведено на рис. 1. Видно, что наностержни ориентированы перпендикулярно подложке.

На дифрактограммах упорядоченных массивов наностержней ZnO видны только рефлексы (002) и (004) (рис. 2), что подтверждает направление роста вдоль кристаллографической оси *c*. Ширина на полувысоте указанных пиков составляет величину 0.12° – 0.15° (см. вставку на рис. 2). Это свидетельствует о том, что наностержни имеют идеальную кристаллическую структуру и хорошо ориентированы.

Высокое кристаллическое качество наностержней ZnO подтверждается также спектрами комбинационного рассеяния (КР) света и катодолуминесценции. На рис. 3 приведен спектр КР массива наностержней ZnO. Из литературных данных известно, что низкочастотная мода $E_2(\text{low})$ в основном связана с неполярными колебаниями более тяжелой подрешетки атомов Zn, а высокочастотная мода $E_2(\text{high})$ в основном связана со смещением более легких атомов кислорода. Моды A_1 и E_1 разделены на продольную (LO) и поперечную (TO) оптические компоненты. За исключением мод LO, все активные фононные КР моды четко идентифицируются в измеренном спектре. Полная ширина на половине высоты и положение пиков $E_2(\text{low})$ и $E_2(\text{high})$ сопоставимы со значениями для объемных монокристаллов ZnO [9].

В спектре фотолуминесценции (ФЛ) массива наностержней ZnO (рис. 4) доминирует узкая полоса экситонного излучения в коротковолновой

части спектра с максимумом ~ 384 нм. Присутствует также небольшая широкая полоса люминесценции с максимумом ~ 500 нм в видимом диапазоне. Излучение в видимом диапазоне обычно связывают с вакансиями цинка, кислорода и другими точечными дефектами [10]. Низкая интенсивность видимого излучения (примерно на 3–4 порядка меньше, чем УФ) свидетельствует о высоком структурном качестве полученных нанокристаллов и низком содержании точечных дефектов.

В данной работе была исследована возможность применения массивов упорядоченных наностержней оксида цинка в качестве индикатора ультрафиолетового излучения для контроля дозы УФ-излучения, как от естественных, так и от искусственных источников света.

Для оценки сенсорных характеристик изучалась кинетика изменения электропроводности образцов от времени при облучении УФ-излучением в течение 10 мин и помещении образцов в темноту на 10 мин. С таким периодом измерения проводились в течение 90 мин. Предварительно образцы отжигали на воздухе при $T = 600^\circ\text{C}$ в течение 3 ч. Как показано в работе [11], последующий отжиг может существенно улучшить характеристики фотодетекторов. Ранее нами было показано, что отжиг на воздухе приводит к уменьшению на 3 порядка как темнового тока, так и тока при облучении [12]. Однако темновой ток уменьшается существенно больше. За счет этого чувствительность к УФ свету после отжига возрастает в 2–3 раза. Известно, что нелегированный ZnO является полупроводником *n*-типа. Считается, что электронная проводимость обусловлена наличием вакансий кислорода и междоузельного Zn. Отжиг широкозонных полупроводников приводит к пере-

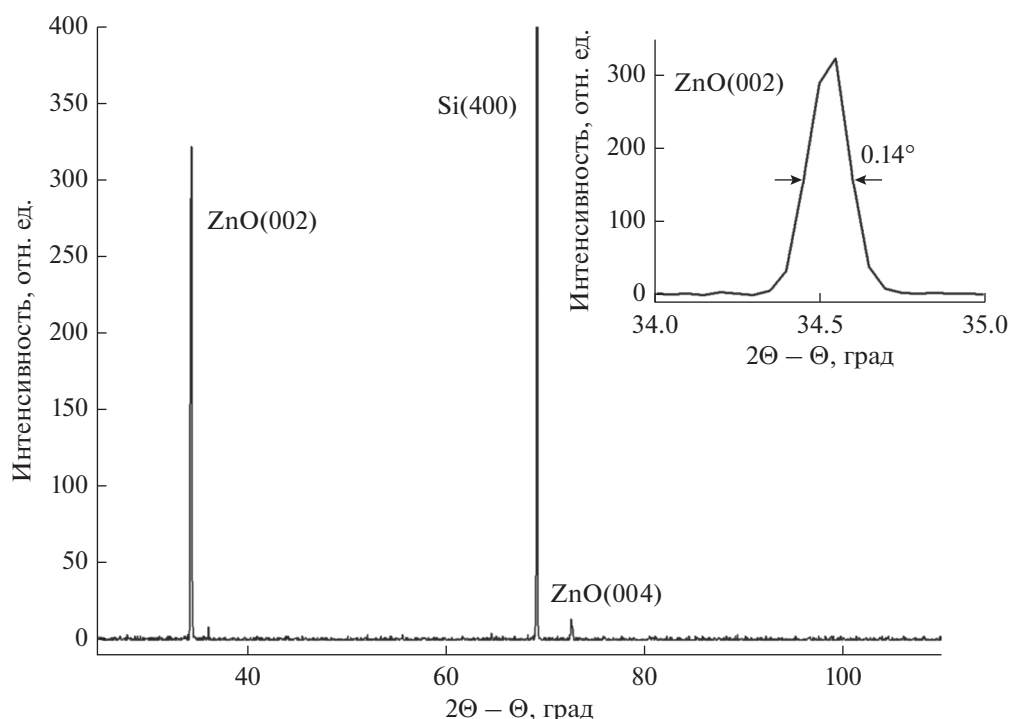


Рис. 2. Дифрактограмма упорядоченного массива наностержней ZnO, выращенного на стеклянной подложке. На вставке — пик рефлекса (002) в увеличенном масштабе.

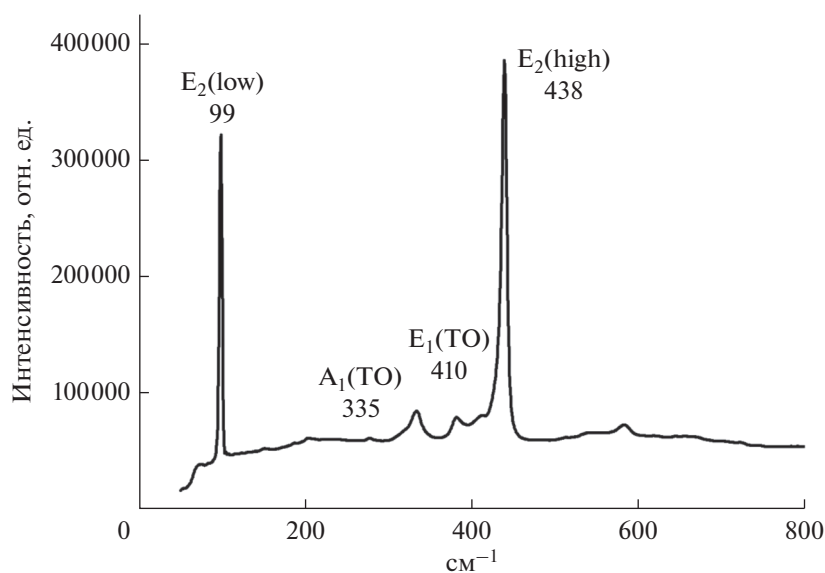


Рис. 3. Спектр КР массива упорядоченных наностержней ZnO на стеклянной подложке.

распределению собственных дефектов, в результате чего меняются свойства материалов [13]. Перед измерением временной зависимости электропроводности при облучении УФ-излучением, образцы были выдержаны в темноте в течение нескольких часов. На рис. 5 приведено сравнение временных зависимостей электропроводности массива нано-

стержней на поликристаллическом подслое при периодическом облучении УФ лампой (кривая 1) и естественным солнечным светом (кривая 2). Время отклика и восстановления определялось как время достижения величины тока равной 90% от предельного значения [14]. При облучении массива наностержней ZnO УФ лампой, эти значе-

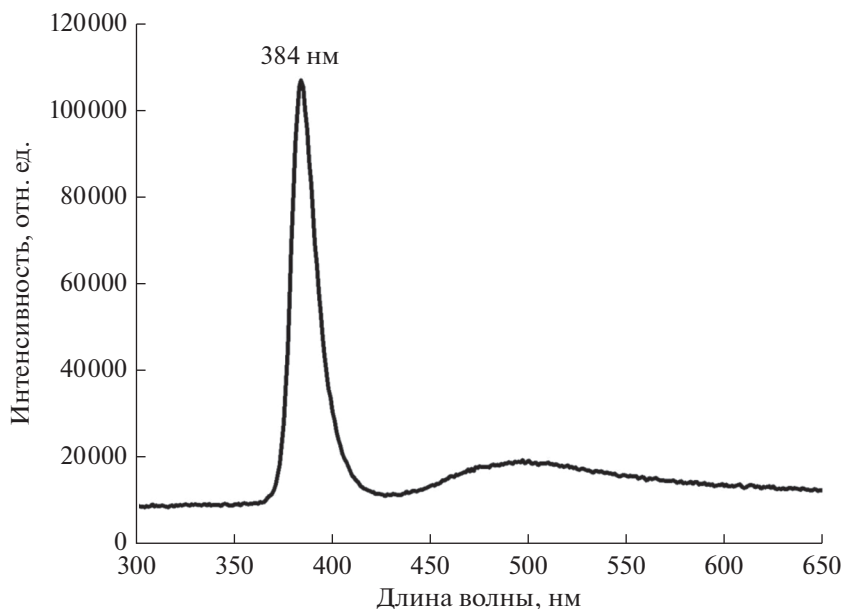


Рис. 4. Спектр ФЛ массива наностержней ZnO.

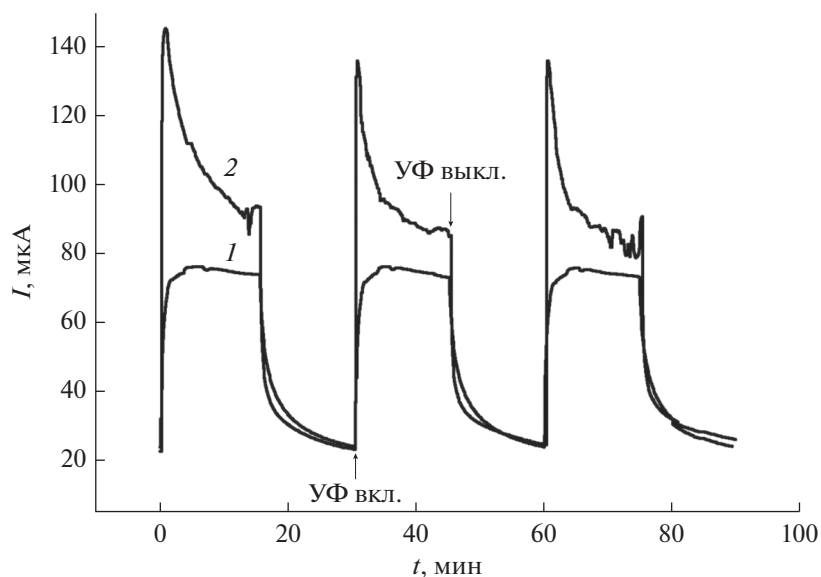


Рис. 5. Кинетика изменения электропроводности массива наностержней оксида цинка от времени при периодическом облучении УФ лампой (кривая 1) и солнечным излучением (кривая 2).

ния составляли 0.25 и 4.5 мин, соответственно. Время отклика и восстановления при облучении солнечным светом составляло 0.15 и 4.52 мин, соответственно.

Рассмотрим возможные механизмы процессов, происходящих в образцах. Как известно из литературных данных, в сухой атмосфере фоточувствительность ZnO главным образом определяется адсорбцией и десорбцией молекул кислорода на поверхности [7, 15]. В темноте молекулы

кислорода адсорбируются на поверхности оксида цинка, в результате чего уменьшается плотность носителей заряда в наностержнях из-за захвата свободных электронов молекулами кислорода, а также уменьшается концентрация оставшихся носителей заряда из-за образования обедненной области вблизи поверхности. Этот процесс приводит к изгибу энергетической зоны около поверхности. Из-за большого поверхностно-объемного отношения, адсорбция кислорода значительно уменьшает проводимость наностержней. Под воздействи-

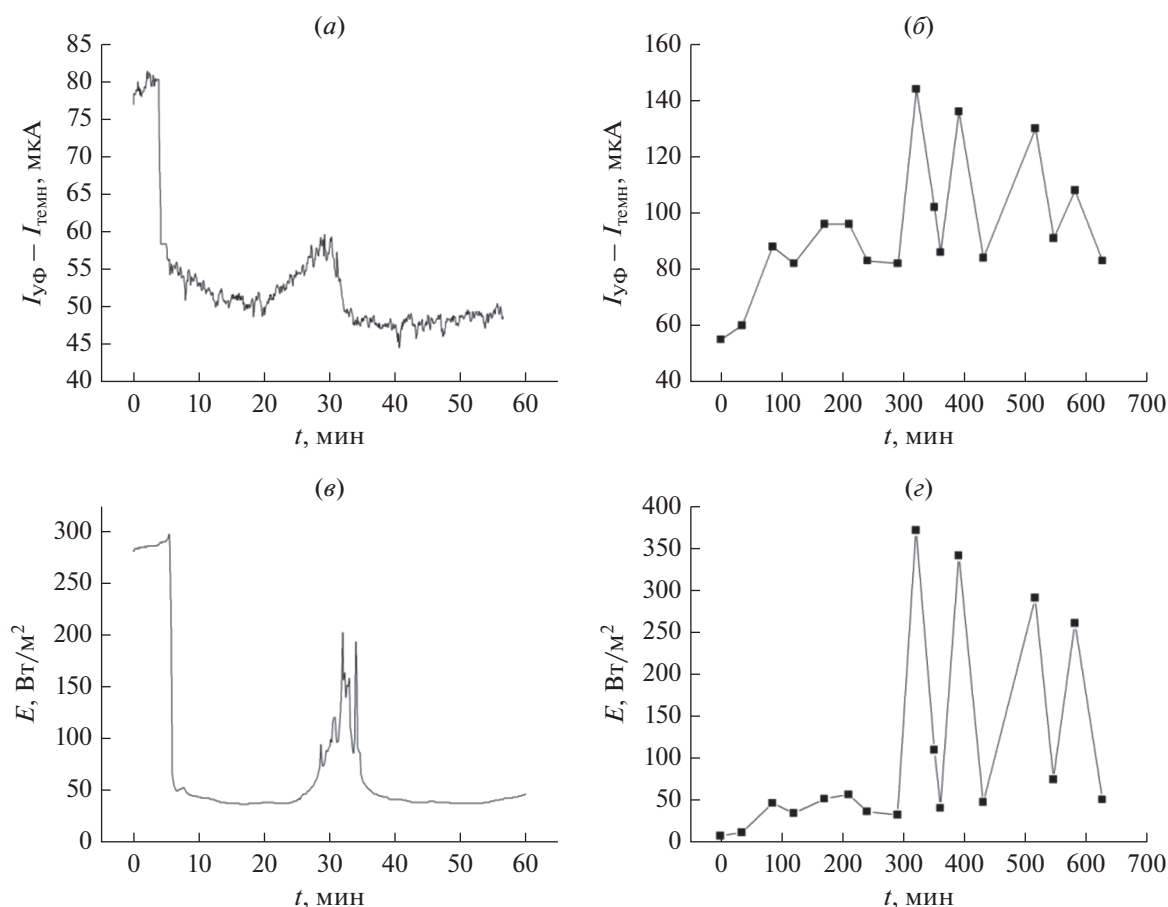


Рис. 6. Изменение электропроводности от времени облучении сенсора солнечным излучением: а) в течение 1 ч, б) в течение 10 ч; изменение энергетической освещенности в диапазоне УФ-А спектра солнечного света: в) в течение 1 ч, г) в течение 10 ч.

ем УФ-излучения происходит генерация электронно-дырочных пар. Образовавшиеся дырки мигрируют к поверхности и захватываются молекулами кислорода (O_2^-) с образованием нейтральных молекул, которые десорбируются с поверхности наностержней. Через некоторое время после начала облучения, плотность дырок становится намного меньше плотности электронов в нанопроволоках. Обедненная область практически полностью исчезает, и изгиб энергетической зоны уменьшается. При выключении облучения протекает обратный процесс рекомбинации с адсорбцией молекул кислорода на поверхности.

На графиках зависимостей электропроводности от времени при облучении УФ-излучением (рис. 5) первоначально наблюдается резкий рост фототока, затем медленный спад. В работах [16, 17] данное явление связывают с высокой влажностью окружающей среды. Во влажной атмосфере на фоточувствительность помимо молекул кислорода влияет адсорбция молекул воды на поверхности. В темноте молекулы воды частично заме-

щают адсорбированный и ионизированный кислород. Адсорбированная на поверхности вода представляет собой периодическую структуру из двух молекул воды, одна из которых диссоциирует. Диссоциированные молекулы воды (OH^-) имеют более прочную химическую связь с поверхностью оксида цинка, а недиссоциированные молекулы воды и кислорода — физическую. Диссоциированные молекулы воды захватывают электроны и дырки, генерируемые УФ-излучением, уменьшая плотность носителей и создавая обедненный слой, что приводит к постепенному затуханию тока.

Оценку интенсивности ультрафиолетового освещения солнца проводили путем измерения временной электропроводности массива упорядоченных наностержней ZnO в течение 1 и 10 ч. Одновременно для сравнения и оценки изменения интенсивности использовали показания радиометра. В темноте показания радиометра равны нулю, поэтому в зависимостях сделали поправку фототока на величину темнового тока ($I_{УФ} - I_{темн}$). Данные зависимости приведены на рис. 6. Из графиков видно, что при облачной погоде происхо-

дит изменение фототока и энергетической освещенности в УФ-А диапазоне солнечного излучения. Когда облако закрывает солнце, наблюдается резкое уменьшение энергетической освещенности в УФ-А диапазоне и фототока.

Показания радиометра определенным образом коррелируют с изменением электропроводности образца. Коэффициент корреляции r -Пирсона для данных графиков составляет 0.90 и 0.93 для измерений в течение 1 и 10 ч, соответственно. Такие значения свидетельствуют о высокой степени корреляции.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Массивы наностержней оксида цинка, выращенные методом газофазного осаждения, обладают высокой степенью кристалличности (по данным спектроскопии КР и катодолюминесценции) и выраженной кристаллографической ориентацией (по данным рентгеновской дифракции). На их основе был изготовлен прототип датчика, основанный на изменении проводимости ZnO под действием УФ-излучения. Сопоставление отклика такого датчика с показаниями УФ-радиометра показывает высокую корреляцию. Таким образом, можно сделать вывод о том, что массивы упорядоченных наностержней оксида цинка можно использовать в качестве датчика ультрафиолетового излучения.

Работа выполнена в рамках госзадания № 075-01304-23-00.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Altmeyer P., Hoffmann K., Stücker M., Freitag M. Skin Cancer and UV Radiation. Springer; 1997.
2. Özgür Ü., Alivov Y.I., Liu C., Teke A., Reshchikov M.A., Doğan S. et al. A comprehensive review of ZnO materials and devices // J. Applied Physics. 2005. P. 041301. <https://doi.org/10.1063/1.1992666>
3. Yi F., Liao Q., Yan X., Bai Z., Wang Z., Chen X. et al. Simple fabrication of a ZnO nanorod array UV detector with a high performance // Physica E Low Dimens Syst Nanostruct. 2014. V. 61. P. 180–184.
4. Rodwihok C., Choopun S., Ruankham P., Gardchareon A., Phadungthitidhada S., Wongrataphisan D. UV sensing properties of ZnO nanowires/nanorods // Applied Surface Science. 2019. P. 159–165. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.11.056>
5. Sang L., Liao M., Sumiya M. A comprehensive review of semiconductor ultraviolet photodetectors: from thin film to one-dimensional nanostructures // Sensors. 2013. V. 13. P. 10482–10518.
6. Wei A., Pan L., Huang W. Recent progress in the ZnO nanostructure-based sensors // Materials Science and Engineering: B. 2011. P. 1409–1421. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2011.09.005>
7. Kushwaha A., Aslam M. Defect induced high photocurrent in solution grown vertically aligned ZnO nanowire array films // J. Applied Physics. 2012. P. 054316. <https://doi.org/10.1063/1.4749808>
8. Reddy N.K., Ahsanulhaq Q., Kim J.H., Devika M., Hahn Y.B. Selection of non-alloyed ohmic contacts for ZnO nanostructure based devices // Nanotechnology. 2007. V. 18. P. 445710.
9. Serrano J., Manjón F.J., Romero A.H., Widulle F., Lauck R., Cardona M. Dispersive phonon linewidths: the E2 phonons of ZnO // Phys Rev Lett. 2003. V. 90. P. 055510.
10. McCluskey M.D. Defects in ZnO. Defects in Advanced Electronic Materials and Novel Low Dimensional Structures. 2018. P. 1–25. <https://doi.org/10.1016/b978-0-08-102053-1.00001-6>
11. Shasti M., Dariani R.S. Study of growth time and post annealing effect on the performance of ZnO nanorods ultraviolet photodetector // J. Applied Physics. 2017. P. 064503. <https://doi.org/10.1063/1.4975674>
12. Redkin A.N., Yakimov E.E., Evstafieva M.V., Yakimov E.B. Grown and characterization of ZnO aligned nanorod arrays for sensor applications // Energies. 2021. V. 14. P. 3750.
13. Hullavarad S., Hullavarad N., Look D., Claflin B. Persistent Photoconductivity Studies in Nanostructured ZnO UV Sensors. Nanoscale Research Letters. 2009. <https://doi.org/10.1007/s11671-009-9414-7>
14. Al-Asadi A.S., Henley L.A., Ghosh S., Quetz A., Dubenko I., Pradhan N. et al. Fabrication and characterization of ultraviolet photosensors from ZnO nanowires prepared using chemical bath deposition method // J. Appl. Phys. 2016. V. 119. P. 084306.
15. Barbagiovanni E.G., Strano V., Franzò G., Crupi I., Mirabella S. Photoluminescence transient study of surface defects in ZnO nanorods grown by chemical bath deposition // Applied Physics Letters. 2015. P. 093108. <https://doi.org/10.1063/1.4914067>
16. Li Y., Della Valle F., Simonnet M., Yamada I., De-launay J.-J. Competitive surface effects of oxygen and water on UV photoresponse of ZnO nanowires // Appl. Phys. Lett. 2009. V. 94. P. 023110.
17. Li Y., Della Valle F., Simonnet M., Yamada I., De-launay J.-J. High-performance UV detector made of ultra-long ZnO bridging nanowires // Nanotechnology. 2009. V. 20. P. 045501.