

**Быстрый УФ отклик в пленках оксида цинка с островками  
металлического серебра***А. М. Исмаилов, А. Э. Муслимов*

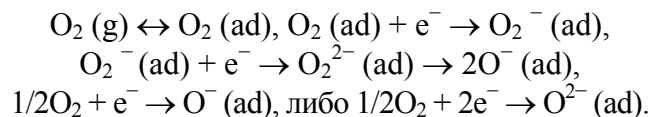
*Исследовано влияние островковой структуры Ag на УФ отклик в пленках ZnO. Нанесение островков Ag размерами до 1 мкм уменьшает время релаксации фототока до 1 с. Островки Ag являются эффективным каналом стока электронов. Отжиг пленок ZnO с покрытием Ag в открытой атмосфере при температуре 600 °С возвращает пленки в исходное состояние с длительной релаксацией фототока. Полученные результаты могут найти применение в технологии создания быстрых фотодетекторов на основе ZnO.*

*Ключевые слова:* ZnO, Ag, островки, УФ отклик, фотопроводимость.

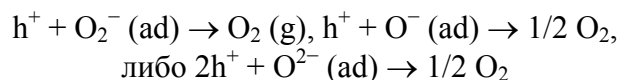
DOI: 10.51368/1996-0948-2022-3-79-84

**Введение**

Оксид цинка ZnO является одним из наиболее исследуемых оксидных материалов и ежегодный объем публикаций только возрастает. ZnO обладает огромным потенциалом применения в качестве материала для фотоприемников [1], газовых сенсоров [2], прозрачных контактов [3] и других элементов для тонкопленочной электроники и оптоэлектроники [4, 5]. Наиболее перспективным направлением является применение оксида цинка в качестве ультрафиолетового (УФ) фотодетектора. ZnO обладает высокой фоточувствительностью [6, 7]. Адсорбированный на поверхности ZnO кислород захватывает электроны с образованием следующих ионов:



В приповерхностном слое образуется обедненная электронами зона. Кроме того, наличие ионизированного кислорода на поверхности ZnO приводит к искривлению зонной структуры. В процессе УФ-облучения генерируются электрон-дырочные пары:



Десорбция молекул кислорода приводит к резкому снижению плотности ловушек электронов, увеличению проводимости, а также к уменьшению изгиба зонной структуры и барьера для рекомбинации электрон-дырочных пар. После отключения УФ-освещения в системе протекают процессы релаксации фототока. Медленно адсорбирующийся на поверхности ZnO кислород захватывает электроны. При этом, последовательно увеличивается изгиб зонной структуры, что приводит к обратному повышению барьера для рекомбинации электрон-дырочных пар. Таким образом, избыточные электроны, концентрация которых в отсутствие ловушек (адсорбированного на поверхности кислорода) выше «темновой», являются причиной длительной релаксации фототока. Полученные результаты подтверждаются исследованиями в вакууме [8]. Соппротивление ZnO монотонно увеличивается с увеличением концентрации O<sub>2</sub>. Чувствительность при комнатной температуре снижается с уменьшением давления кислорода.

**Исмаилов Абубакар Магомедович**<sup>1</sup>, доцент, к.ф.-м.н.  
E-mail: egdada@mail.ru

**Муслимов Арсен Эмирбекович**<sup>2</sup>, в.н.с., д.ф.-м.н.  
E-mail: amuslimov@mail.ru

<sup>1</sup> Дагестанский государственный университет.  
Россия, 367000, Республика Дагестан, г. Махачкала,  
ул. Гаджиева, 43-а.

<sup>2</sup> Институт кристаллографии им. А. В. Шубникова  
ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН.  
Россия, 119333, Москва, Ленинский просп., 59.

Статья поступила в редакцию 20 мая 2022 г.

© Исмаилов А. М., Муслимов А. Э., 2022

Для снижения времени релаксации используется, в основном, формирование микро и наноструктуры ZnO [9] – увеличение активной поверхности приводит к быстрому восстановлению адсорбированного слоя кислорода и образованию обедненной зоны. Кроме того, снижение диаметра одноосных структур ZnO приводит к меньшему изгибу зонной структуры и способствует снижению энергетического барьера рекомбинации электрон-дырочных пар. Микро и наноструктуры ZnO отличаются высокой неоднородностью, низкой стабильностью и их технологически сложно интегрировать в конструкцию фотодетектора. Наиболее оптимальным вариантом фоточувствительного элемента является планарная структура типа пленки или слоя. К сожалению, планарные структуры ZnO не отличаются высокоразвитой активной поверхностью и требуется поиск новых решений для снижения времени релаксации фототока в ZnO. Известно, введение благородных металлов в ZnO [10] влияет на скорость межфазного переноса электронов и замедляет рекомбинацию носителей заряда. Электроны перенесенные на металлические островки могут участвовать в каталитическом синтезе супероксидных анион-радикалов  $\cdot\text{O}_2^-$  из молекул кислорода  $\text{O}_2$  окружающей атмосферы. В качестве благородного металла может выступать серебро. Таким образом, островки серебра могут являться эффективными каналами стока электронов с приповерхностных слоев ZnO.

В представленной работе исследовано влияние островковой структуры серебра на поверхности пленок ZnO на их УФ отклик.

### Эксперимент

В качестве подложек использовали М-сапфировые пластины диаметром 50.8 мм и толщиной 0.43 мм, обработанные химико-механическим способом. Далее на поверхность подложки наносили пленки ZnO с использованием автоматизированного магнетронного комплекса «ВАТТ АМК-МИ» (ООО «ФерриВатт», Казань). По методике предложенной в [11], варьированием местоположения подложки относительно магнетрона, добивались повышения удельного сопротивления пленок ZnO для улучшения отношения

сигнал / шум при исследовании процессов фотовозбуждения. Перед каждым распылением вакуумную камеру откачивали до остаточного давления  $\sim 9 \times 10^{-5}$  Па. Нагрев подложки до 650 °С осуществляли с помощью резистивного нагревателя (нихрома). Были получены образцы пленок ZnO с толщинами порядка 15 мкм. Далее, на поверхность пленок ZnO при комнатной температуре наносился слой Ag методом термического осаждения в вакууме. На завершающем этапе образцы отжигались в открытой атмосфере при температуре 600 °С для изучения температурной стабильности фотодетекторных свойств.

Микроскопические исследования поверхности образцов проводились на растровом электронном микроскопе Jeol Neoscope 2 (JCM-6000) и атомно-силовом микроскопе Solver-Pro-M (NT-MDT). Тип носителей в пленках ZnO определялся путем измерения эффекта Холла при комнатной температуре в конфигурации Ван-дер-Пау. Измерение удельного сопротивления осуществлялось на автоматической установке контроля сопротивления Cresbox. Для исследуемых структур при комнатной температуре проводились измерения вольт-амперных характеристик, а также спектроскопию фототока в процессе фотовозбуждения и после его прекращения. Образцы возбуждались УФ-лампой с поверхностной плотностью потока энергии  $\sim 1$  Вт/м<sup>2</sup>. Предварительно на образцы с помощью термического испарения наносились алюминиевые (Al) пленки-контакты, дающие хороший омический переход с оксидом цинка. Структуру и ориентацию пленок исследовали методом дифракции быстрых электронов (ДБЭ). Исследования методом дифракции быстрых электронов проводили в геометрии на отражение (электронограф ЭМР 100,  $U = 70$  кВ).

### Результаты и их обсуждение

В процессе магнетронного осаждения на подложках сапфира формировалась эпитаксиальная пленка ZnO толщиной порядка 15 мкм ориентации (103), по данным ДБЭ. Поверхность пленки (рис. 1а) представляла собой упорядоченную, предположительно вдоль [0001] сапфира, микроструктуру. Также наблюдались отдельные [0001]-кристаллиты

ZnO. Формирование [0001]-кристаллитов ZnO вполне естественно, поскольку плоскость (0001) в кристаллической структуре ZnO обладает наименьшей поверхностной энергией. Текстурированные пленки (0001) ZnO формируются даже на неориентирующих подложках типа стекла. Пленки обладали *n*-типом проводимости, обусловленным вакансиями кислорода, всегда присутствующими в пленках ZnO в состоянии термодинамического равновесия. Удельное сопротивление пленок ZnO составляло  $2 \times 10^2$  Ом·см. Поверхность пленки ZnO после осаждения Ag представлена на рис. 1б. Можно наблюдать островковую структуру осадка Ag, размеры островков до 1 мкм. При термическом испарении Ag летит кластерами, которые падая на холодную поверхность моментально отвердевают и образуют дискретную структуру. Удельное сопротивление пленок ZnO после нанесения Ag возросло до  $4 \times 10^2$  Ом·см. Увеличение удельного сопротивления, вероятно, связано с частичным легированием приповерхностных слоев ZnO атомами серебра. Известно [12], что серебро создает в ZnO один тип дефектов типа  $Ag_{Zn}(3d^{10})$ . Серебро, замещая атомы цинка в кристаллической решетке ZnO, выступает эффективным акцептором. Серебро имеет высокую диффузионную активность и, несмотря на комнатную температуру осаждения, может проникать в приповерхностные слои ZnO.

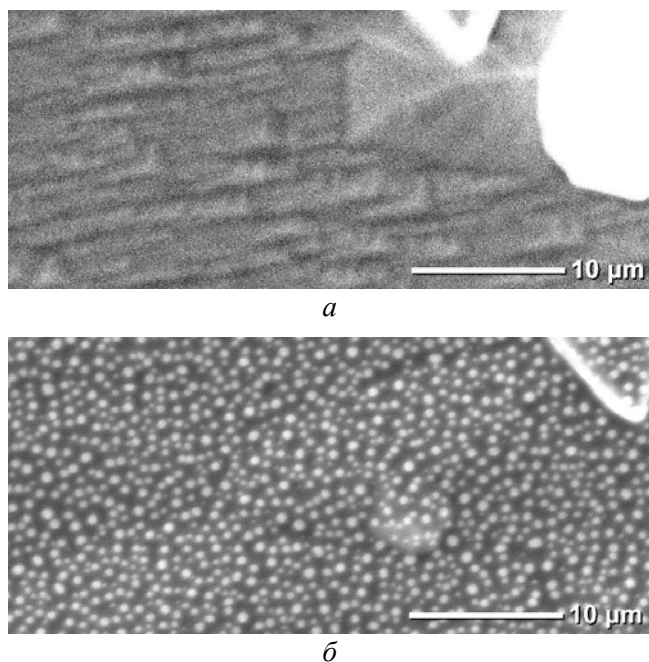


Рис. 1. Микроскопические изображения поверхности пленок ZnO (а) и ZnO с островками Ag (б)

На полученных образцах снимались вольт-амперные характеристики (ВАХ): с УФ-освещением (on) и без освещения (off). Спектр УФ-лампы представлен на рис. 2. Можно видеть, что лампа имеет узкий спектр излучения с максимумом интенсивности на 370 нм.

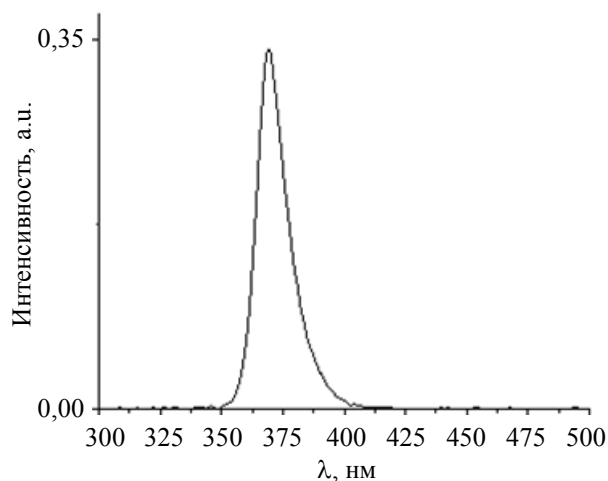


Рис. 2. Спектр излучения УФ-лампы

На рис. 3 приведены ВАХ планарных структур Al/ZnO/Al и Al/ZnO(островки Ag)/Al. Можно заметить линейность ВАХ для темновой и фотопроводимости. Это связано с омическим характером перехода ZnO/Al. Темновое омическое сопротивление пленки ZnO при нанесении островков Ag повышается (рис. 3). Атомы Ag обладают высокой диффузионной активностью и причиной повышения темнового омического сопротивления ZnO может являться диффундирующая примесь Ag создающая акцепторные центры в ZnO. Диффузионная активность Ag повышается с нагревом поверхности образца ZnO в процессе термического осаждения Ag. Здесь также следует иметь ввиду: удельное сопротивление островковых пленок (рис. 1б) может многократно превышать удельное сопротивление сплошных пленок. В процессе УФ-облучения наблюдается резкое усиление тока в обоих образцах (рис. 3): коэффициент усиления  $I_{УФ}/I_T$  порядка 13 и 20 для исходного образца ZnO и ZnO с островками Ag, соответственно. Фоточувствительность всех образцов ZnO была  $10^{-3}$  А/Вт. Проводимость образца ZnO без покрытия островками Ag при УФ-облучении увеличивается сильнее (рис. 3а), что говорит о преимущественном влиянии степени покры-

тости поверхности адсорбированным кислородом в изменении проводимости. При этом, коэффициент усиления для образца ZnO покрытого Ag почти в два раза больше. Здесь важную роль играет процесс резонансного оттока электронов к островкам Ag. Электроны не накапливаются на островках, а перетекают к молекулам кислорода осаждающихся на их поверхности, участвуя в синтезе супероксидного анион-радикала  $\cdot\text{O}_2^-$ .

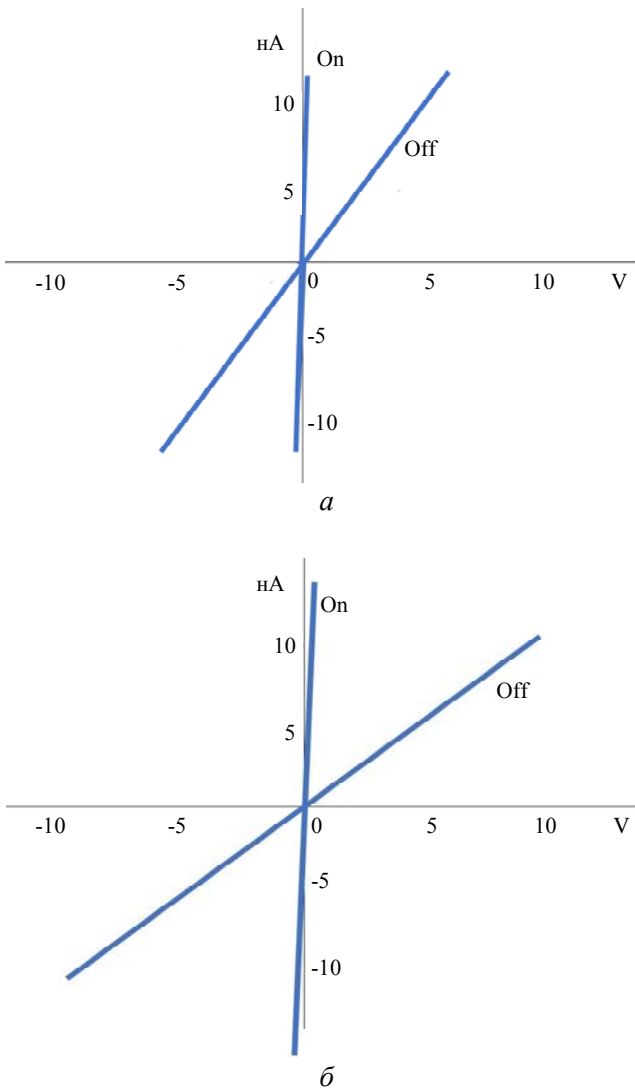


Рис. 3. ВАХ пленок ZnO (а) и ZnO с островками Ag (б) с УФ-освещением (On) и без освещения (Off)

Эти же процессы отвечают за особенности кинетики нарастания и релаксации фототока (рис. 4). Время нарастания для всех образцов менее 0.5 с. При этом, радикально отличались процессы релаксации фототока. В отсутствие покрытия островками Ag релаксация избыточной, в сравнении с темновой, проводимости в ZnO может быть только за

счет медленной адсорбции кислорода и захвата им электронов. В этом случае время релаксации может достигать 1 часа (рис. 4а). Важную роль может играть и так называемая «замороженная» проводимость [13]. В случае образца ZnO с покрытием Ag, кинетика релаксации фототока имеет две компоненты (рис. 4б): быструю (время спада порядка 1 с при напряжении 1 В) и медленную (до нескольких минут). Медленная компонента связана с процессами адсорбции кислорода на свободной от островков Ag поверхность ZnO. Для подтверждения основной роли металлической (Ag) фазы в быстрой релаксации фототока проводился отжиг в открытой атмосфере образца ZnO с покрытием Ag. На ВАХ появляется легкая асимметричность и значительно увеличивается время релаксации (рис. 4в), что говорит о растворении Ag в приповерхностных слоях ZnO, а также, формировании фазы оксида серебра.

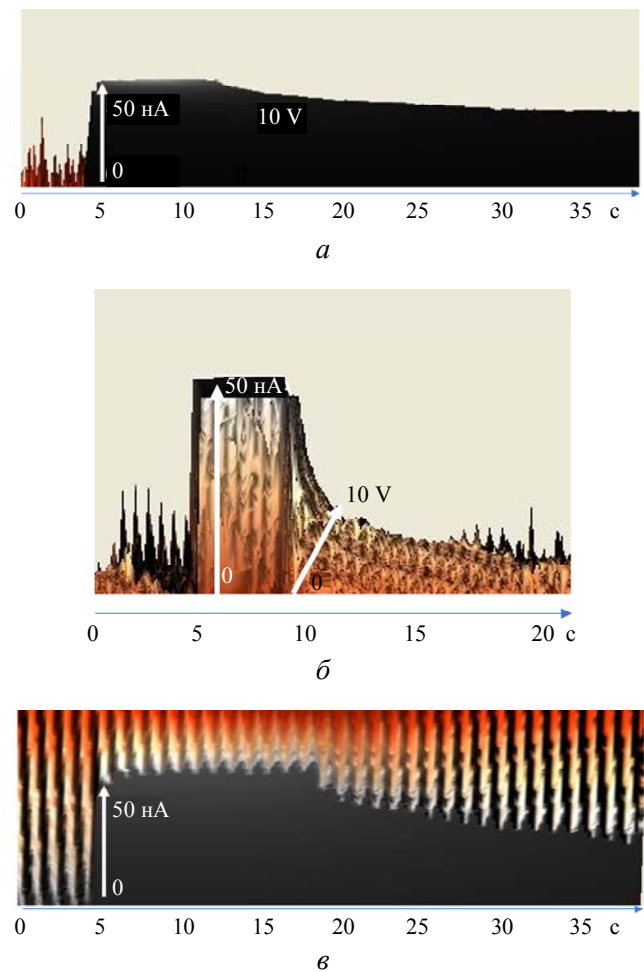


Рис. 4. Спектроскопические исследования кинетики УФ отклика: ZnO (а), ZnO с островками Ag (б), ZnO с островками Ag (в) после отжига при 600 °С

**Заключение**

В представленной работе исследовано влияние островковой структуры Ag на УФ отклик в пленках ZnO. Все образцы демонстрировали время нарастания фототока менее 0.5 с и fotocувствительность порядка  $10^{-3}$  А/Вт. Время релаксации фототока образцов ZnO достигает 1 часа. Нанесение островков Ag размерами до 1 мкм уменьшает время релаксации фототока до 1 с. При этом, коэффициент усиления увеличивается до 20. Островки Ag являются эффективным каналом стока электронов, которые перетекают к молекулам кислорода участвуя в синтезе супероксидного анион-радикала  $\cdot\text{O}_2^-$ . Отжиг пленок ZnO с покрытием Ag в открытой атмосфере при температуре 600 °С приводит к легированию пленок ZnO и возвращению пленок в исходное состояние с длительной релаксацией фототока. Полученные результаты могут найти применение в технологии создания быстрых фотодетекторов на основе ZnO.

*Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП ФНИЦ «Кристаллография и фотоника», в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, а также при поддержке Российского фонда*

*фундаментальных исследований (грант № 20-0800598).*

**ЛИТЕРАТУРА**

1. Ozgur U., Alivov Ya. I., Liu C., Teke A., Reshchikov M. A., Dogan S., Avrutin V., Cho S.-J., Morko H. // J. Appl. Phys. 2005. Vol. 98. P. 041301.
2. Leonardi S. G. // Chemosensors. 2017. Vol. 5. № 2. P. 17.
3. Nguyen V. H., Resende J. T., Papanastasiou D., Fontanals N., Jiménez C., Muñoz-Rojas D., Bellet D. // Nanoscale. 2019. Vol. 11. P. 12097.
4. Pau J. L., Piqueras J., Rogers D. J., Hosseini Teherani F., Minder K., McClintock R., Razeghi M. // J. Applied Physics. 2010. Vol. 107. P. 033719.
5. Lee J. H., Lee J. Y., Kim J. J., Kim H. S. // J. of the Korean Physical Society. 2010. Vol. 56. № 1. P. 429.
6. Lupan O., Chow L., Chai G. // Sensors and Actuators B: Chemical. 2009. Vol. 141(2). P. 511.
7. Moore J., Thompson C. // Sensors. 2013. Vol. 13(8). P. 9921.
8. Li Q. H., Wan Q., Liang Y. X., Wang T. H. // Appl. Phys. Lett. 2004. Vol. 84. P. 4556.
9. Chen M.-W., Retamal J. R. D., Chen C.-Y., He J.-H. // IEEE Electron Device Letters. 2012. Vol. 33(3). P. 411.
10. Liu Y., Zhang X., Su J., Li H., Zhang Q., Gao Y. // Optics Express. 2014. Vol. 22(24). P. 30148.
11. Ismailov A. M., Emiraslanova L. L., Rabadanov M. K., Rabadanov M. R., Aliev I. S. // Technical Physics Letters. 2018. Vol. 44(6). P. 528.
12. Volnianska O., Boguslawski P., Kaczkowski J., Jakubas P., Jezierski A., Kaminska E. // Physical Review B. 2009. Vol. 80(24). P. 245212.
13. Nayak J., Kasuya J., Watanabe A., Nozaki S. // J. Phys.: Condens. Matter. 2008. Vol. 20. № 19. P. 195222.

PACS: 81.15.Cd

**Fast UV response in ZnO films with Ag islands**

*A. M. Ismailov<sup>1</sup> and A. E. Muslimov<sup>2</sup>*

<sup>1</sup> Dagestan State University  
43-a Gadjeva st., Makhachkala, 367000, Russia  
E-mail: egdada@mail.ru

<sup>2</sup> FSRC “Crystallography and Photonics” RAS  
59 Leninskii Ave., Moscow, 119333, Russia  
E-mail: amuslimov@mail.ru

*Received May 20, 2022*

***This study examined the effect of the Ag island structure on UV response in ZnO films. Application of Ag islands up to 1 μm reduces the relaxation time of the photocurrent to 1 s. Ag is-***

***lands are an effective channel for electron run off. Annealing ZnO films coated with Ag in an open atmosphere at a temperature of 600 °C returns the films to their original state with prolonged relaxation of photocurrent. The obtained results can be used in the technology of building fast photodetectors based on ZnO.***

*Keywords:* ZnO, Ag, islands, UV response, photoconductivity.

DOI: 10.51368/1996-0948-2022-3-79-84

## REFERENCES

1. U. Ozgur, Ya. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Dogan, V. Avrutin, S.-J. Cho, and H. Morko, *J. Appl. Phys.* **98**, 041301 (2005).
2. S. G. Leonardi, *Chemosensors* **5** (2), 17 (2017).
3. V. H. Nguyen, J. T. Resende, D. Papanastasiou, N. Fontanals, C. Jiménez, D. Muñoz-Rojas, and D. Bellet, *Nanoscale* **11**, 12097 (2019).
4. J. L. Pau, J. Piqueras, D. J. Rogers, F. Hosseini Teherani, K. Minder, R. McClintock, and M. Razeghi, *J. Applied Physics* **107**, 033719 (2010).
5. J. H. Lee, J. Y. Lee, J. J. Kim, and H. S. Kim, *J. of the Korean Physical Society* **56** (1), 429 (2010).
6. O. Lupan, L. Chow, and G. Chai, *Sensors and Actuators B: Chemical* **141** (2), 511 (2009).
7. J. Moore and C. Thompson, *Sensors* **13** (8), 9921 (2013).
8. Q. H. Li, Q. Wan, Y. X. Liang, and T. H. Wang, *Appl. Phys. Lett.* **84**, 4556 (2004).
9. M.-W. Chen, J. R. D. Retamal, C.-Y. Chen, and J.-H. He, *IEEE Electron Device Letters* **33** (3), 411 (2012).
10. Y. Liu, X. Zhang, J. Su, H. Li, Q. Zhang, and Y. Gao, *Optics Express* **22** (24), 30148 (2014).
11. A. M. Ismailov, L. L. Emiraslanova, M. K. Rabadanov, M. R. Rabadanov, and I. S. Aliev, *Technical Physics Letters* **44** (6), 528 (2018).
12. O. Volnianska, P. Boguslawski, J. Kaczkowski, P. Jakubas, A. Jezierski, and E. Kaminska, *Physical Review B* **80** (24), 245212 (2009).
13. J. Nayak, J. Kasuya, A. Watanabe, and S. Nozaki, *J. Phys.: Condens. Matter.* **20** (19), 195222 (2008).