

УДК 535.44, 539.23, 538.911

Г. А. ПАШКЕВИЧ<sup>1</sup>, П. И. РОПОТ<sup>2</sup>, В. А. УЛЬЯНОВА<sup>1</sup>, А. И. ЗАЗЕРИН<sup>1</sup>

## СЕНСОРЫ УЛЬТРАФИОЛЕТОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА ОСНОВЕ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОСТРУКТУР ОКСИДА ЦИНКА НА ПОДЛОЖКАХ НИОБАТА ЛИТИЯ

(Представлено академиком Н. С. Казаком)

<sup>1</sup>НИИ прикладной электроники Национального технического университета Украины  
«Киевский политехнический институт»

<sup>2</sup>Институт физики им. Б. И. Степанова НАН Беларуси, Минск

Поступило 16.03.2015

**Введение.** Сенсоры ультрафиолетового (УФ) излучения нашли широкое применение не только для решения ряда практических задач на земле (контроль загрязнения, обеззараживание, детектирование возгорания и т. д.), но и в космической отрасли. Все эти применения требуют высокой чувствительности, большого отношения сигнал-шум и высокой скорости срабатывания. Кремниевые фотодетекторы и фотоумножители, обладая высокой чувствительностью и быстродействием в УФ области спектра, имеют ряд значительных ограничений, связанных с фильтрацией спектра, временной деградацией, использованием вакуума и мощных источников питания. Эти недостатки существенно сужают их область применения. Чтобы частично избежать этих недостатков были разработаны датчики УФ на основе широкозонных полупроводников (SiC, InGaN/GaN–SiC, GaN/AlN–SiC и др.) [1].

Перспективным материалом для изготовления избирательных датчиков УФ является оксид цинка (ZnO). Высокий потенциал этого материала в электронной и оптоэлектронной промышленности связан с такими свойствами, как высокая радиационная стойкость, большая подвижность электронов, размер запрещенной зоны и величина энергии связи экситона, равные соответственно 3,37 эВ и 60 мэВ при комнатной температуре. Структура вюрцита обеспечивает высокий коэффициент электромеханической связи и обуславливает пьезоэлектрические свойства ZnO. Кроме того, ZnO является биохимически стабильным и биологически совместимым материалом. Для повышения чувствительности сенсоров следует увеличивать площадь их активной поверхности. Было обнаружено, что наностержни ZnO более чувствительны к УФ излучению, чем поликристаллический ZnO при фактически неизменной ширине запрещенной зоны. Так, авторы в [2] сообщили о создании высокопроизводительного УФ сенсора на основе наностержней ZnO, в котором электрический ток возникает даже под действием очень слабого УФ излучения.

Улучшить чувствительность УФ сенсоров можно и путем нанесения дополнительных поглощающих слоев и легирования. Например, в [3] в конструкции фотопроводящих УФ сенсоров типа металл–полупроводник–металл использовались наноструктурированные тонкие пленки, состоящие из легированных алюминием наностержней ZnO (ZnO:Al), в которых были сформированы наноразмерные отверстия. В [4] было показано улучшение чувствительности УФ сенсора на основе поверхностных акустических волн (ПАВ) с помощью ультратонкого слоя золота и наноструктурированного слоя ZnO, осажденного на пьезоэлектрическую подложку ниобата лития 41°YX–LiNbO<sub>3</sub>. По сравнению с полупроводниковыми УФ сенсорами, сенсоры на ПАВ имеют значительные преимущества, так как поддаются миниатюризации и могут применяться в интегральных гибридных схемах. В [5] описан УФ сенсор на ПАВ с аподизованным встречно-штыревым пьезопреобразователем (ВШП) и многополосковым ответвителем (МПО). Здесь созданный методом напыления чувствительный слой наноструктур ZnO продемонстрировал хо-

рошую поглощающую способность на длине волны 365 нм, и при мощности излучения 150 мВт/см<sup>2</sup> обеспечил сдвиг максимума резонансной частоты ВШП (40 МГц) на 67 кГц. Реверсивный многополосковый ответвитель (РМПО) был предложен после МПО и сочетает в себе как свойства МПО, так и свойства брэгговского отражателя. Он эффективно применяется в узкополосных режекторных фильтрах и спектроанализаторах благодаря загораживающим свойствам, относительно узкой полосе пропускания, подавлению объемных волн и снижению площади устройств.

Проведенное нами исследование посвящено разработке УФ сенсоров на основе конструкции ПАВ резонатора с РМПО и высокочувствительных к ультрафиолетовому излучению элементов в виде массива наноструктурированных стержней ZnO и ZnO:Al.

**Расчет и изготовление УФ сенсора на ПАВ с наностержнями ZnO (ZnO:Al).** В качестве материала подложки для получения высокоэффективного ПАВ резонатора выбран ниобат лития среза 128°YX-LiNbO<sub>3</sub>, который обладает высоким коэффициентом электромеханической связи. Базовая структура ПАВ УФ сенсора состоит из двух аподизованных ВШП и РМПО. Для расчета оптимальной амплитудно-частотной характеристики ВШП нами был реализован метод частотной выборки, использующий аппроксимацию заданных частотных характеристик конечным комплексным рядом Фурье, что позволило связать длину каждого электрода ВШП через весовые коэффициенты с членом ряда Фурье, а изменение периодичности структуры учесть через полиномы Лежандра восьмой степени. Координаты вершин встречных концов металлических электродов аподизованных ВШП вычисляются по формуле [6]

$$y_n = \frac{W}{2} \left[ 1 - (-1)^n h(f) \right],$$

где  $h(f) = \sum_{m=1}^{N_{\text{init}}} \left[ a_m \cos \left[ 2\pi \frac{f}{P_{\text{init}}} \left( m - \frac{N_{\text{init}} + 1}{2} \right) \right] + ib_m \sin \left[ 2\pi \frac{f}{P_{\text{init}}} \left( m - \frac{N_{\text{init}} + 1}{2} \right) \right] \right]$ ;  $a_m = \frac{C_j + C_{\text{init}+1-j}}{2}$ ;  $b_m = \frac{C_j - C_{\text{init}+1-j}}{2}$ ;  $C_j$  и  $C_{\text{init}+1-j}$  – коэффициенты электродов ВШП;  $W$  – апертюра;  $N_{\text{init}}$  – количество электродов в ВШП.

С помощью математического пакета Matlab был проведен расчет оптимальных ВШП и РМПО на частоту резонанса в области 38 МГц, сгенерированы их топологии и изготовлен фотошаблон. Для изготовления резонатора была использована микроэлектронная технология с традиционной контактной фотолитографией на подложке ниобата лития 128°YX-среза. Для синтеза чувствительного наноструктурированного слоя стержней ZnO и ZnO:Al как на поверхности электродов, так и в областях между ними был использован технологический подход роста «снизу–вверх» [7]. Наноструктурированные слои стержней ZnO толщиной, соизмеримой с длиной волны детектируемого излучения, получены при температуре 98 °С и времени роста 30 мин. Синтез наноструктур ZnO:Al проводился аналогично, а процесс легирования обеспечивался добавлением нитрида алюминия в золь-гель и раствор для гидротермального синтеза. Для предотвращения повышения потерь в резонаторной структуре концентрация алюминия была выбрана малой и составляла 0,2 ат. %.

Структура полученных образцов исследовалась с использованием сканирующего электронного микроскопа Hitachi S4800. На рис. 1 видно, что оба типа полученных наноструктур имеют форму стержней, равномерно распределенных по поверхности образца, диаметром от 40 до 50 нм и длиной 400 нм для ZnO и 500 нм для ZnO:Al. Разные толщина формирующего зародышевого слоя и длина наностержней, полученные при одних и тех же условиях роста (время и температура) для ZnO и ZnO:Al, объясняются добавкой легирующих компонентов в раствор и связанным с этим изменением скорости процессов. Проведенный рентгеноструктурный анализ в асимметричном режиме (Rigaku ULTIMA IV) также показал, что сформированные стержневые структуры являются вертикально ориентированными вдоль оси С монокристаллами оксида цинка и что структуры с другими кристаллографическими ориентациями практически отсутствуют [8]. Таким образом, синтезирование наноструктур гидротермальным методом с использованием формирующего зародышевого слоя обеспечивает упорядоченную структуру, хорошую адгезию и однородность чувствительного слоя по всей рабочей поверхности.

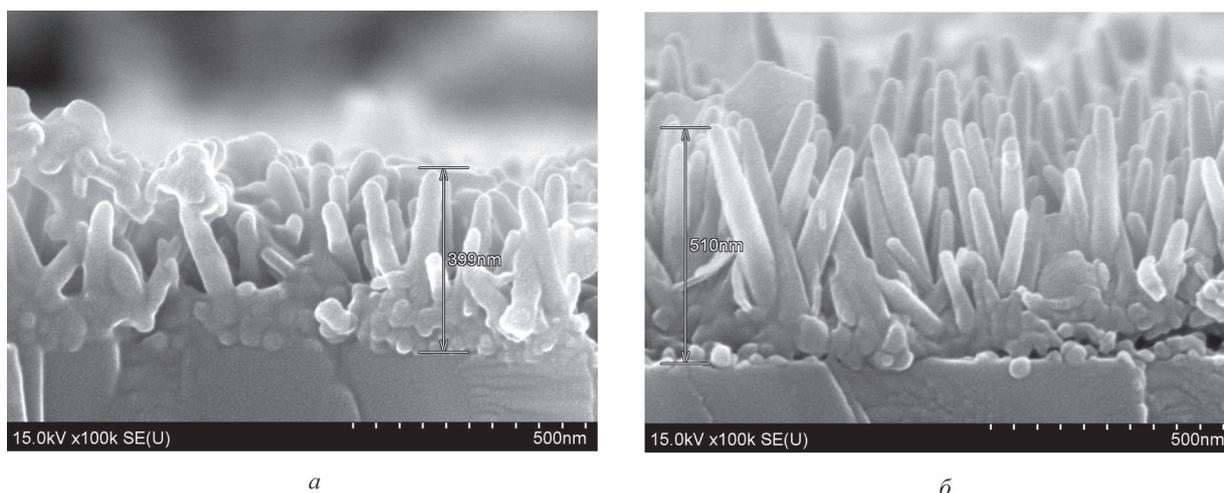


Рис. 1. Изображение структуры наностержней ZnO (а) и ZnO:Al (б) на поверхности ПАВ резонатора, полученное с помощью сканирующего электронного микроскопа

Частотные характеристики резонаторов с наноструктурами и без них были измерены с помощью векторного анализатора электрических цепей. При этом получены следующие параметры резонатора без наноструктур: резонансная частота – 38,01 МГц; ширина полосы пропускания – 460 кГц; вносимое затухание – 16,75 дБ. При нанесении наноструктур указанные параметры изменяются и принимают значения: 37,60 МГц, 420 кГц и 21 дБ для образцов с наностержнями ZnO и 37,40 МГц, 470 кГц и 32 дБ для образцов с наностержнями ZnO:Al соответственно. Таким образом, разработанные и изготовленные резонаторы с чувствительными к УФ излучению наноструктурированными слоями имеют узкую полосу пропускания, относительно низкий уровень вносимых затуханий и высокий уровень подавления вне полосы пропускания.

Сдвиг частоты и увеличение затухания в резонаторах с наноструктурами в большей степени обусловлены увеличением массовой нагрузки на ВШП и кристаллическую подложку ниобата лития. Для свободной поверхности пьезоэлектрической подложки выражение для изменения скорости ПАВ имеет вид [9]

$$\frac{v_0 - v_m}{v_0} \approx -\frac{K_s^2}{2},$$

где  $v_0$  – фазовая скорость ПАВ на свободной поверхности пьезоэлектрической подложки;  $v_m$  – фазовая скорость ПАВ на металлизированной поверхности пьезоэлектрической подложки;  $K_s^2$  – квадрат коэффициента электромеханической связи пьезоэлектрической подложки. Для подложек ниобата лития  $128^\circ\text{YX}$ -среза, которые используются для изготовления резонаторов, фазовая скорость  $v_0$  имеет значение 3980 м/с, а  $K_s^2$  равен 0,054. С помощью теории возмущений была учтена проводимость чувствительного слоя [10] и выражение для изменения скорости распространения ПАВ в таких структурах имеет вид

$$\frac{\Delta v}{v_0} = -\frac{K_s^2}{2} \frac{\sigma_s^2}{\sigma_s^2 + (v_0 c_s)^2},$$

где  $\Delta v = v - v_0$  – изменение скорости распространения ПАВ за счет проводимости чувствительного к УФ излучению слоя;  $v$  – фазовая скорость ПАВ сенсора;  $\sigma_s = \sigma h$  и  $\sigma$  – поверхностная и объемная проводимость чувствительного слоя;  $h$  – толщина чувствительного слоя;  $c_s = \varepsilon_0(1 + \varepsilon_s)$ ,  $\varepsilon_0$  – диэлектрическая постоянная;  $\varepsilon_s$  – диэлектрическая проницаемость чувствительного слоя.

Сдвиг частоты резонаторов на ПАВ с наноструктурами ZnO (ZnO:Al) происходит за счет уменьшения скорости распространения ПАВ из-за изменения проводимости поверхностного слоя подложки ниобата лития при облучении наноструктур УФ. При этом толщина зародышево-

го наноструктурированного слоя является одним из факторов, определяющих начальный сдвиг частоты сенсора по сравнению с частотой свободного ПАВ резонатора.

**Исследование характеристик УФ сенсоров на основе ПАВ.** Взаимодействие между распространяющейся ПАВ и носителями зарядов, известное как акустоэлектрический эффект, вызывает уменьшение величины резонансной частоты резонатора. Нанесение чувствительного к УФ излучению слоя на подложку резонатора позволяет при его облучении за счет фотоэлектрического эффекта генерировать носители зарядов на поверхности. После выключения источника УФ излучения происходит рекомбинация носителей зарядов, и проводимость поверхностного слоя падает, что приводит к увеличению резонансной частоты резонатора до исходного уровня. Устройство, работающее по описанному выше принципу, является сенсором УФ излучения.

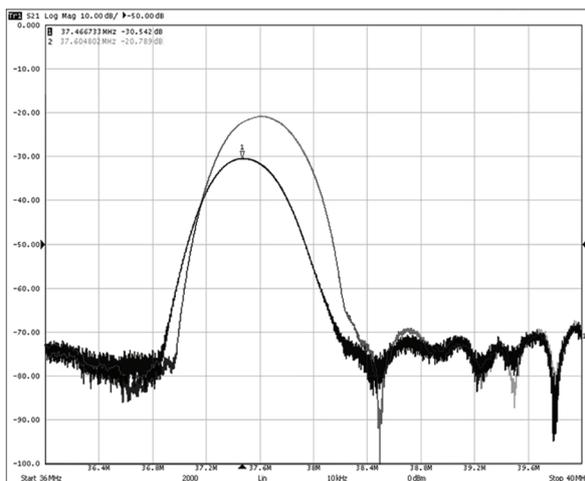
Для исследования свойств изготовленных образцов УФ сенсоров была собрана измерительная установка (рис. 2), состоящая из источника УФ излучения, фильтра УФС 6, интерференционного фильтра на длину волны 365 нм, векторного анализатора электрических цепей (ОБЗОР-403/1), измерителя мощности излучения (PD300 RCHS, OPHIR) и блока визуализации и обработки сигналов. В качестве источника УФ излучения использовалась ксеноновая лампа L2479 фирмы Hamamatsu, излучающая непрерывно широкий спектр суммарной мощностью 300 Вт.

Для получения характеристик затухания исследуемых сенсоров использовалась специальная компьютерная программа, которая позволяет в реальном масштабе времени обрабатывать информацию, поступающую от векторного анализатора цепей. Начальные частотные характеристики УФ сенсоров на ПАВ приведены на рис. 3 кривыми серого цвета. Затем сенсоры помещались в измерительную установку и облучались источником УФ излучения в течение 15 с. Для выделения узкой линии из широкого спектра излучения применялись фильтр УФС 6 и интерференционный фильтр на 365 нм. Контроль мощности излучения проводился фотодиодом PD300. В эксперименте после соответствующей фильтрации интенсивность излучения была равна  $46 \text{ мВт/см}^2$ . Частотные характеристики сенсора после облучения представлены на рис. 3 кривыми черного цвета. В этом случае резонансная частота сенсора со структурой наностержней ZnO составила 37,47 МГц, а для сенсора с структурой ZnO:Al – 37,29 МГц. Сдвиг частоты для сенсоров с наностержнями ZnO и ZnO:Al при их облучении ультрафиолетовым излучением с длиной волны 365 нм составил 138 и 110 кГц соответственно. При облучении сенсора с наностержнями ZnO широким спектральным диапазоном сдвиг частоты достигал значения 144 кГц. Эти данные свидетельствуют о высокой чувствительности разработанных сенсоров УФ на ПАВ в диапазоне длин волн  $365 \pm 3 \text{ нм}$ .

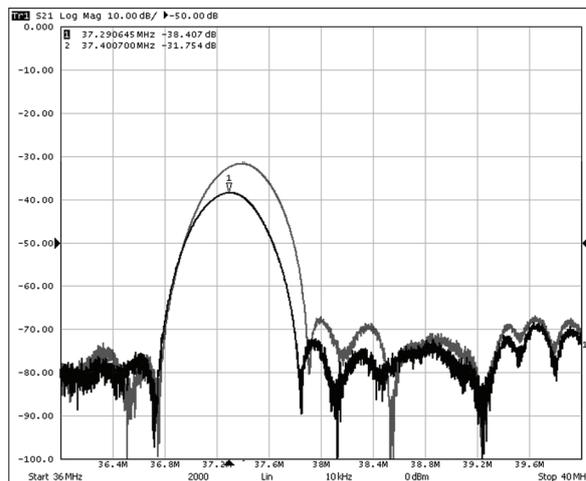
На рис. 4 изображена динамика изменения частоты резонатора при его облучении и при цикличности процесса (облучение–восстановление). Экспериментально установлено, что увеличе-



Рис. 2. Измерительная установка для исследования УФ сенсоров на ПАВ

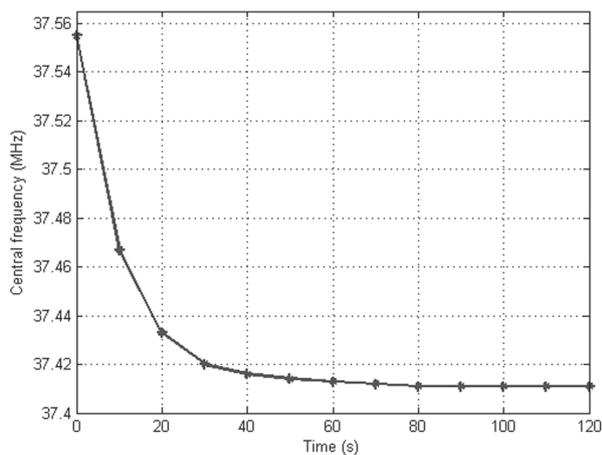


*a*

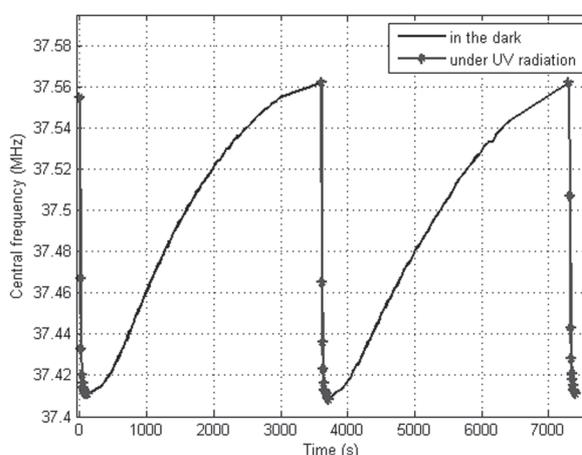


*б*

Рис. 3. Характеристики затухания УФ сенсоров на ПАВ с наностержнями ZnO (*a*) и ZnO:Al (*б*) после облучения: серая линия – до облучения



*a*



*б*

Рис. 4. Характеристика затухания частоты УФ сенсора на ПАВ, модифицированного наностержнями ZnO: *a* – при однократном облучении; *б* – нескольких циклов «облучение–восстановление»

ние времени облучения сверх оптимального слабо влияет на сдвиг частоты резонатора. Оба типа чувствительных наноструктур обеспечивали селективность резонаторов для УФ излучения, демонстрируя отсутствие отклика на дневное освещение. Согласно проведенным расчетам установлено, что величина квадрата коэффициента электромеханической связи ( $K^2$ ) для ниобата лития  $128^\circ\text{YX}$ -среза при нанесении структуры наностержней ZnO и облучении уменьшилась с 0,054 до 0,023, что приводит к сдвигу резонансной частоты на 140 кГц. Полное восстановление сенсоров, заключающееся в возврате частотных характеристик резонатора в исходное состояние за счет естественной рекомбинации носителей заряда, происходит в течение 50 мин. Последние наши исследования с применением плазмы искрового разряда на стадии восстановления позволили улучшить приведенное выше время восстановления сенсоров на два порядка.

**Заключение.** Созданы и исследованы высокочувствительные УФ сенсоры на основе ПАВ резонатора на подложке ниобата лития  $128^\circ\text{YX}$ -среза с выращенными гидротермальным методом структурами наностержней ZnO и ZnO:Al в качестве чувствительного слоя. Показана высокая селективность обоих типов наноструктурированных слоев для УФ излучения с длиной волны около 365 нм. Для изготовленных образцов сдвиг частоты для УФ сенсора на ПАВ с наностержнями ZnO составил около 140 кГц, а для сенсора с наностержнями ZnO:Al – около 110 кГц. Данные результаты в два раза превышают сдвиг частоты, полученный ранее в [5], при этом об-

лучение структур УФ излучением проводилось в три раза меньшей интенсивностью. Рассчитана величина, характеризующая изменение квадрата коэффициента электромеханической связи ниобата лития 128°YX-среза со структурой наностержней ZnO под воздействием УФ излучения. Сенсоры УФ излучения на ПАВ продемонстрировали хорошую технологическую воспроизводимость, высокую механическую стойкость и полное восстановление основных параметров резонатора. Полученные результаты могут быть использованы для миниатюризации высокочувствительных датчиков УФ излучения и создания новых интегральных гибридных схем.

### Литература

1. *Munoz E.* et al. // *J. Phys.: Condens. Matter.* 2001. Vol. 13. P. 7115–7121.
2. *Bai S.* et al. // *Adv. Funct. Mater.* 2011. Vol. 21, N 23. P. 4464–4469.
3. *Mamat M. H.* et al. // *Sensors and Actuators B: Chemical.* 2014. Vol. 195. P. 609–622.
4. *Jo M., Lee K. J., Yang S. S.* // *Sensors and Actuators A: Physical.* 2014. Vol. 210. P. 59–66.
5. *Peng W.* et al. // *Sensors and Actuators A: Physical.* 2012. Vol. 184. P. 34–40.
6. *Пашкевич Г. А.* и др. // Научные проблемы современной физики: тезисы докладов Респуб. науч. конф., посвящ. 90-летию со дня рождения акад. Н. А. Борисевича. Минск, 2013. С. 152–155.
7. *Pashkevich G.* et al. // 34th International Conference on Electronics and Nanotechnology (ELNANO). IEEE. 2014. P. 51–53.
8. *Пашкевич Г. А.* и др. // *Весті НАН Беларусі. Сер. фіз.-мат. навук.* 2014. № 3. С. 117–122.
9. *Речицкий В. И.* Радиоконтакты на поверхностных акустических волнах. М., 1984.
10. *Ricco A. J.* et al. // *Sensors and Actuators.* 1985. Vol. 8. P. 319–333.

*G. A. PASHKEVICH, P. I. ROPOT, V. A. ULIANOVA, A. I. ZAZERIN*

p.ropot@dragon.bas-net.by

### UV SENSORS BASED ON ZINC OXIDE CRYSTALLINE NANOSTRUCTURES ON THE LITHIUM NIOBATE SUBSTRATE

#### Summary

The original construction is developed of a sensor for ultraviolet (UV) radiation on the basis of mono-crystalline nanostructures of zinc oxide on lithium niobate substrates using a SAW resonator with an apodized pin transformer and a reverse multistrip coupler. As a layer sensitive to UV radiation the hydrothermally grown structures based on ZnO and ZnO: Al nanorods have been proposed. It is established that the both types possess high selectivity in the UV spectral region. It is shown that the frequency shift for a sensor modified with ZNO nanorods amounts to approximately 140 kHz, and for a sensor modified with ZNO nanorods with alloyed aluminum – approximately 110 kHz at an intensity of UV radiation of 46 mW/cm<sup>2</sup>. The manufactured UV radiation sensors based on SAW have demonstrated good technological reproducibility, high mechanical stability, and full recovery of frequency parameters of the resonator. The value is calculated, which characterizes the square of the coefficient of electromechanical connection of lithium niobate 128 of YX-cut modified by the structure of ZnO nanorods in the process of ultraviolet radiation treatment.