جامعة البعث
كلية العلوم
قسم الفيزياء

دراسة الخصائص الالكتروضوئية لكاشف ضوئي مصنع من أنصاف النواقل ذات المجال المحظور العريض

رسالة لنيل درجة الدكتوراه في فيزياء المادة الكثيفة

إعداد

عبلة الزعبي

بإشراف

الدكتور

ناصر سعد الدين

أستاذ مساعد في قسم الفيزياء

الدكتور

عمر مناصره

أستاذ في جامعة آركنساس

1435 هـ - 2013 م
جامعة البعث

الملخص

جذبت أنصاف النواقل ذات المجال المحظور العريض الاهتمام في السنوات الأخيرة في العديد من الحقول التقنية الحديثة. يعود هذا إلى الخصائص الفريدة التي تتمتع بها أنصاف النواقل هذه كالمجال المحظور العريض ، والناقلية الحرارية العالية ، والحركية الالكترونية العالية ، وكمون التصدع العالي. لذلك تكون هذه المواد مناسبة للالكترونيات عالية القدرة ، وعالية درجة الحرارة ، وللالكترونيات الضوئية في مجال الأمواج القصيرة. تعد أنصاف النواقل ذات المجال المحظور العريض مواداً واعدة أيضاً لاستخدامها الممكن في تصنيع الأجهزة الالكتروضوئية (المصدرات والكواشف).

تعتبر الكواشف الضوئية التي تعمل في منطقة الأطوال الموجية القصيرة من الطيف الكهرطيسي هامة جداً للعديد من التطبيقات بما فيها البحث العلمي ، والتحكم بالبيئة ، وأبحاث الفضاء والأنظمة العسكرية والتطبيقات التجارية.

يعد أكسيد الزنك مركباً واعداً للاستخدام في تطبيقات الكواشف الضوئية في المنطقة غير المرئية في المجال فوق البنفسجي بسبب استجابته الضوئية العالية. لذا كان الدافع لهذه الدراسة تحضير أفلام رقيقة من أكسيد الزنك بأفضل شروط تحضير بالإضافة إلى تحضير كاشف ضوئي من النمط -p n غير متجانس البنية، وآخر متجانس البنية ، ودراسة تأثير بعض شروط التحضير على أداء الكاشف متجانس البنية.

تم في الجزء الأول من هذا العمل دراسة تأثير بعض بارامترات التحضير على خصائص أفلام أكسيد الزنك المحضرة بطريقة البخ الحراري حيث تم تحضير أفلام رقيقة من أكسيد الزنك عند درجات حرارة مختلفة للركيزة ، ودرست الخصائص البنيوية والكهربائية للأفلام المحضرة، وتبين أن تبلور الأفلام المحضرة يزداد بزيادة درجة حرارة الركيزة حتى الدرجة $450\ ^{\circ}C$. كما تبين أن قيم المقاومة الكهربائية تتناقص مع زيادة درجة حرارة الترسيب حتى الدرجة $450\ ^{\circ}C$. وجد أن الأفلام ذات الحبيبات البلورية الأكبر هي التي تملك مقاومة كهربائية أقل. أي أن الأفلام المحضرة عند درجة الحرارة $450\ ^{\circ}C$ هي الأفضل من ناحية الخصائص البنيوية والكهربائية. تم تحضير أفلام رقيقة من أكسيد الزنك بتراكيز مختلفة وتبين أن الأفلام المحضرة عند التركيز المولي $1M$ هي الأفضل من حيث خصائصها البنيوية والكهربائية حيث لوحظ زيادة في تبلور الأفلام المحضرة وتناقص في قيم المقاومة الكهربائية مع الزيادة في مولية خلات الزنك حتى التركيز المولي $1M$. تم تحضير أفلام رقيقة من أكسيد الزنك بحجوم مختلفة لمحلول البدء ودرست الخصائص البنيوية والكهربائية للأفلام المحضرة وتبين أن الأفلام المحضرة عند حجم محلول بدء مساو لـ $50ml$ هي الأفضل من حيث خصائصها البنيوية والكهربائية.

تبين من الدراسة التي أجريت في الجزء الأول من هذا العمل أن أفضل الشروط للحصول على أفلام رقيقة من أكسيد الزنك بجودة عالية هي أن يتم ترسيب هذه الأفلام عند درجة حرارة ركيزة $450\ ^{\circ}C$ وبتركيز مولي $1M$ وبحجم محلول بدء $50ml$.

تم في الجزء الثاني من هذا العمل دراسة تأثير الاشابة على خصائص أفلام أكسيد الزنك فقد تم تحضير أفلام رقيقة من أكسيد الزنك من النمط n مشابة بالأنديوم بتراكيز مختلفة ودرست الخصائص البنيوية والكهربائية للأفلام المحضرة. أظهرت نتائج انعراج الأشعة السينية $X\text{-}Ray$ أن الأفلام المحضرة متعددة التبلور وذات بنية بلورية سداسية وتنتمي إلى المجموعة الفراغية $(P6_3mc)$. لم يلاحظ من أطياف انعراج الأشعة السينية أي أطوار تتوافق مع الأنديوم أو أكسيد الأنديوم أو أي مركبات أخرى للأنديوم. أظهرت الأفلام توجهاً مفضلاً وفق المستوي (0002). تبين أن حجم الحبيبات البلورية يزداد حتى التركيز $2wt\%$ ومن ثم يتناقص. لوحظ أنه لدى اندماج الأنديوم في أفلام أكسيد الزنك تنقص المقاومة الكهربائية في البداية ومن ثم تزداد بسبب زيادة الالكترونات الحرة الناتجة عن استبدال ذرات الأنديوم In^{3+} بذرات الزنك Zn^{2+} في أفلام أكسيد الزنك. تبين أيضاً أن تركيز حوامل الشحنة يزداد بزيادة تركيز الأنديوم إلى $2wt\%$ ومن ثم يتناقص مع الزيادة في تركيز الأنديوم. أي أن الأفلام المحضرة عند التركيز $2wt\%$ هي الأفضل من حيث خصائصها البنيوية والكهربائية. تم تحضير أفلام رقيقة من أكسيد الزنك من النمط p مشابة بالنتروجين بتراكيز مختلفة ودرست الخصائص البنيوية والكهربائية للأفلام المحضرة. تبين من نتائج انعراج الأشعة السينية أن الأفلام المحضرة متعددة التبلور وذات بنية بلورية سداسية وتنتمي إلى المجموعة الفراغية $(P6_3mc)$. لم يلاحظ من دراسة انعراج الأشعة السينية وجود أي قمم تعود لمركبات أخرى (مثل Zn_3N_2) باستثناء القمم العائدة لأكسيد الزنك ، مما يدل على أن النتروجين حل محل الأوكسجين في الشبكة البلورية السداسية لأكسيد الزنك. لوحظ أن للأفلام المحضرة اتجاه مفضل [0002] وفق المحور c. يتناقص هذا التوجه مع الزيادة في تركيز النتروجين. تم حساب المقاومة النوعية ρ وتبين أن قيمها تتناقص حتى التركيز $5wt\%$ ومن ثم تزداد. تم تعيين تركيز حوامل الشحنة وحركيتها باستخدام قياسات هول ، حيث أظهرت القياسات أن الأفلام المشابة أبدت ناقلية من النمط p ، وتكمن أهمية هذه الدراسة بسبب الصعوبة المعتبرة في الحصول على أفلام من النمط p باستقرارية جيدة. لوحظ تزايد في تركيز حوامل الشحنة بزيادة تركيز النتروجين إلى $5wt\%$ ومن ثم يتناقص مع الزيادة في تركيز النتروجين كما تناقصت حركية هول بعد التركيز $10wt\%$. كانت الأفلام المشابة عند التركيز $5wt\%$ هي الأفضل من حيث خصائصها البنيوية والكهربائية بالنسبة لتراكيز الاشابة الأخرى.

تم تعيين قيمة المجال المحظور لأفلام أكسيد الزنك من النمط p المشابة بالنتروجين ولأفلام أكسيد الزنك من النمط n المشابة بالأنديوم وكانت $E_g = 3.24eV$ و $E_g = 3.3eV$ على الترتيب من دراسة النفوذية الضوئية للأفلام المحضرة. أظهرت قياسات التألق الضوئي أن لأفلام أكسيد الزنك من النمط n المشابة بالأنديوم قمتي إصدار والأمر نفسه ينطبق على أفلام أكسيد الزنك من النمط p المشابة بالنتروجين. يتبين من قياسات التألق الضوئي أن أفلام أكسيد الزنك المشابة من النمط n تتمتع بجودة بلورية عالية وهذا ما وجدناه عند دراسة الخصائص البنيوية والكهربائية لهذه الأفلام بينما تكون هذه الجودة أقل في أفلام أكسيد الزنك المشابة من النمط p ويعكس هذا ما تم ملاحظته أثناء دراسة البنية البلورية لهذه الأفلام.

تم في الجزء الثالث من هذا العمل تحضير كاشف ضوئي غير متجانس البنية مؤلف من طبقة رقيقة من أكسيد الزنك من النمط n مرسبة على ركيزة من السيليكون من النمط p ($n-ZnO/p-Si$) وتم توصيف هذا الكاشف بنيوياً والكتروضوئياً. تبين من دراسة انعراج الأشعة السينية أن أكسيد الزنك المستخدم في تحضير الكاشف الضوئي يتبلور وفق البنية البلورية السداسية ويملك اتجاهاً مفضلاً [0002] وفق المحور c. أبدى الكاشف سلوكاً تقويمياً واضحاً في حالتي كل من الإضاءة والظلام. تبين أن كمون تشغيل (*Turn-on*) هذا الكاشف يكون عند حوالي $2V$ في حالة التحييز الأمامي ، بينما يكون كمون التصدع في حالة التحييز العكسي عند حوالي $3V$. تم تحديد عامل المثالية للكاشف الضوئي وكان مساو لـ 9.46 وتيار الإشباع العكسي $I_s = 0.120\times10^{-6}\,A$ من دراسة الميزة I-V. تناقصت قيم عامل المثالية للكاشف الضوئي المحضر من 9.46 إلى 4.94 بزيادة درجة الحرارة التي تم عندها دراسة الميزة I-V للكاشف من $25\ ^0C$ إلى $100\ ^0C$ على الترتيب. تبين أن استجابة الكاشف تكون عالية في المجال الطيفي فوق البنفسجي وتنعدم تقريباً في المجال المرئي وبالتالي تم حساب الكفاءة الكوانتية الخارجية اعتماداً على الاستجابة الطيفية. تبين أن الكاشف المحضر يستقر بعد أن يتعرض للإضاءة لفترة حوالي $100\,s$ والتي فيها يشبع التيار الضوئي وكانت استجابة الكاشف الضوئي مستقرة وقابلة للاستعادة. تزداد أيضاً شدة التيار الضوئي مع زيادة كمون التحييز. قمنا بمحاكاة النتائج التجريبية التي تم الحصول عليها بعلاقة تخامد أسية أحادية الرتبة للحصول على زمن التخامد.

تم تحضير كاشف ضوئي غير متجانس البنية مؤلف من فلم رقيق من أكسيد الزنك من النمط p المشاب بالنتروجين بتركيز $5wt\%$ مرسب على فلم رقيق من نتريد الغاليوم من النمط n المرسب على ركيزة من الكوارتز. تم توصيف هذا الكاشف بنيوياً والكتروضوئياً. أبدى الكاشف سلوك تقويمي في حالتي الإضاءة والظلام. تم تحديد عامل المثالية وتيار الإشباع العكسي لهذا الكاشف.

تبين أن الكاشف المحضر يستقر بعد أن يتعرض للإضاءة لفترة حوالي $100\,s$ والتي فيها يشبع التيار الضوئي وكانت استجابة الكاشف الضوئي مستقرة وقابلة للاستعادة. تزداد أيضاً شدة التيار الضوئي مع زيادة كمون التحييز. قمنا بمحاكاة النتائج التجريبية التي تم الحصول عليها بعلاقة تخامد أسية أحادية الرتبة للحصول على زمن التخامد.

تم في الجزء الرابع من هذا العمل تحضير كاشف ضوئي متجانس البنية وذلك بترسيب طبقة من أكسيد الزنك من النمط n على ركيزة من الكوارتز يليها طبقة من أكسيد الزنك من النمط p ($p-ZnO/n-ZnO$) وتم توصيف هذا الكاشف بنيوياً والكتروضوئياً. تبين من دراسة انعراج الأشعة السينية أن طبقات الكاشف تتبلور وفق البنية السداسية ولها توجه مفضل وفق المستوي (0002). أبدى الكاشف المحضر سلوكاً تقويمياً واضحاً في حالتي كل من الإضاءة والظلام مما يدل على أن الطبقة p المحضرة مستقرة. لوحظ أن كمون التشغيل للكاشف متجانس البنية يكون عند حوالي $3V$ في حالة التحييز الأمامي ، بينما يكون كمون التصدع في حالة التحييز العكسي عند حوالي $5V$. تبين أيضاً أن تيار التسريب منخفض في حالة التحييز العكسي ويتولد تيار عكسي في حالة الإضاءة أكبر منه في حالة الظلام. تم تعيين عامل المثالية n وتيار الإشباع العكسي I_s للكاشف الضوئي متجانس البنية وكان مساو لـ 3.96 و $I_s = 1.31\times10^{-9}\,A$ على الترتيب وذلك في حالة التحييز بكمون أمامي منخفض من دراسة الميزة I-V وكانت أقل من تلك التي للكاشف غير متجانس البنية. تبين أن استجابة الكاشف تكون عالية في المجال الطيفي فوق البنفسجي وتنعدم تقريباً في المجال المرئي و تم حساب الكفاءة الكوانتية الخارجية اعتماداً على الاستجابة. تبين أن الكاشف المحضر يستقر بعد أن يتعرض للإضاءة لفترة حوالي $75s$ والتي فيها يشبع التيار الضوئي وكانت استجابة الكاشف الضوئي مستقرة وقابلة للاستعادة. تزداد أيضاً شدة التيار الضوئي مع زيادة كمون التحييز. قمنا بمحاكاة النتائج التجريبية التي تم الحصول عليها بعلاقة تخامد أسية أحادية الرتبة للحصول على زمن التخامد وكان زمن التخامد أقل من الذي تم الحصول عليه في حالة الكاشف غير متجانس البنية.

تم في الجزء الخامس من هذا العمل دراسة تأثير وجود طبقة واقية من أكسيد الزنك على خصائص الكاشف الضوئي متجانس البنية. يلعب وجود الطبقة الواقية دوراً هاماً في تحسين خصائص الكاشف المحضر. تبين أن وجود الطبقة الواقية يحسن الخصائص البنيوية وبالتالي الالكتروضوئية للكاشف متجانس البنية حيث تم الحصول على كاشف قريب من المثالي بوجود الطبقة الواقية.

تم في الجزء السادس من هذا العمل دراسة تأثير التلدين بدرجات حرارة مختلفة على خصائص الكاشف الضوئي متجانس البنية المحضر بوجود طبقة واقية من أكسيد الزنك. يلعب التلدين دوراً هاماً في إزالة العيوب البنيوية وتحسين خصائص الكاشف المحضر. تبين أن الكاشف الملدن عند درجة الحرارة $400\ ^0C$ هو الأفضل من ناحية الأداء.

The Study of the Optoelectronic Properties of Photodetector Fabricated From Wide Band Gap Semiconductors.

Abstract

In recent years, wide band gap semiconductors have attracted much attention in several fields of new technology. This because of their unique properties such as wide band gap energy, high thermal conductivity, high electronic mobility and high breakdown voltage. Therefore, they are suitable for high power, high temperature electronic devices and short wavelength optoelectronics. The wide band gap semiconductors are also very promising materials for their potential use in the fabrication of highly efficient optoelectronic devices (both emitters and detectors).

Detectors that work in the short wavelength region of the electromagnetic spectrum are very interest for many application which include the military, environmental, scientific, telecommunicate and industrial areas.

Zinc oxide is a promising semiconductor for photodetectors applications in the visible-blind region due to high photoresponse. So the motivation of this work is to prepare ZnO thin films, to optimize preparation conditions, to fabricate p-n heterojunction and homojunction photodetectors and to study the effect of some preparation conditions on the performance of homojunction photodetector.

In the first part of this study, the effect of some preparation conditions on the properties of ZnO thin films which prepared by spray pyrolysis technique were studied. ZnO thin films were prepared at different substrate temperature. The structural and electrical properties of prepared films were studied. The crystallization of films increased with increasing substrate temperature until $450\ ^{\circ}C$. The sheet resistance decreased with increasing substrate temperature until $450\ ^{\circ}C$. It was found that the films which had largest grain sizes had the smallest sheet resistance. In other words the sample which prepared at substrate temperature equal to $450\ ^{\circ}C$ had the best structural and electrical properties.

ZnO thin films were prepared at different molar concentration of zinc acetate. It was found that the films which prepared at molar concentration equal to $1M$ had the best structural and electrical properties. It was revealed that the crystallization of these films increased with increasing molar concentration of zinc acetate, whereas the sheet resistance decreased with increasing molar concentration of zinc acetate until $1M$.

ZnO thin films were prepared at different precursor solution volume. The structural and electrical properties of prepared films were studied. It was found that the films which prepared at precursor solution volume equal to $50ml$ had the best structural and electrical properties.

It was revealed from the study that carried out in the first part that the best conditions to obtain high quality ZnO thin films were the substrate temperature $450^{\circ}C$, the molar concentration of zinc acetate $1M$ and the precursor solution volume $50ml$.

In the second part of this study, the effect of doping on the properties of ZnO thin films were studied. Indium-doped ZnO thin films were prepared with various In content. The structural and electrical properties of prepared films were investigated. From XRD results it was seen that the prepared films have a polycrystalline structure of hexagonal form with S.G. $(P6_3mc)$. No phase corresponding to indium/indium oxide or other indium compounds was detected in the XRD spectra. The films showed a (0002) preferred orientation. It was revealed that the crystallite sizes were increased with increasing of In content until $2wt\%$ and then decreased after that. The obtained results indicate that the incorporation of the indium in ZnO thin films were decreased the electrical resistivity until In concentration was reached its value $2wt\%$ and then increased with increasing of indium concentration. This decrease in resistivity with the increase in the In concentration can be attributed to the increase in the free carriers (electrons) concentrations. The latter are coming from the ions In^{3+} donors in the substitutional sites of Zn^{2+}. It was found that the carriers concentrations increased with increasing of indium concentration until $2wt\%$ and then decreased after that. It was found that the films which prepared at indium concentration equal to $2wt\%$ had the best structural and electrical properties.

Nitrogen-doped ZnO thin films were prepared with various N concentration to obtain p-type ZnO thin films. The structural and electrical properties of prepared films were investigated. It was found from XRD results that the prepared films have a polycrystalline structure of hexagonal form with S.G. $(P6_3mc)$. No peak originating from other compounds such as Zn_3N_2 or Zn is detected beside those from ZnO. The films showed a [0002] preferred orientation with the c-axis perpendicular to the substrate. the intensity of the

(0002) peak decreased with increasing of nitrogen concentration. The resistivity (ρ) was calculated. It was found that the value of ρ was decreased until $5wt\%$ and after that it was increased. Charge carrier concentration (n) and carrier mobility (μ) values were determined using Hall effect measurements. The Hall Effect measurements showed that the doped films had p-type conductivity. The carrier concentration was increased with the increasing of nitrogen concentration until $5wt\%$ and after that it was decreased. The carrier mobility decreased after $10\,wt\%$. It was found that the films which prepared at nitrogen concentration equal to $5wt\%$ had the best structural and electrical properties.
The band gap energy of p-and n-type ZnO were determined from measurement of optical transmission. It was found that the energy band gap of nitrogen doped ZnO was 3.24 eV, whereas the energy band gap of indium doped ZnO was 3.3 eV. It was found from the PL spectrum that both n- and p-type ZnO films show two bands. The PL measurement suggested that the n-ZnO film is of optical high quality. That is agree with what was found from measurement of structural and electrical properties of these films. The quality of p-type ZnO thin films is less than that of n-type ZnO.

In the third part of this study, thin film heterojunction of the type $n-ZnO/\,p-Si$ was prepared. The structural and optoelectronic properties of the $n-ZnO/\,p-Si$ heterojunction are investigated. The XRD results showed that the prepared films had hexagonal structure and highly crystalline in nature with preferred orientation along the [0002] direction. The heterojunction photodetector demonstrates obvious rectifying diode behavior in the dark and under illumination conditions. The turn-on voltage appears at about 2 V under forward-biased voltage, and the reverse breakdown voltage is about 3 V.The ideality factor and the saturation current of the detector were determined in case of forward bias at low voltages and it was found to be 9.46 and $I_s = 0.120\times10^{-6}\,A$, respectively. Values of ideality factor varied from 9.46 to 4.94 when the studying temperature varied from $25\ ^0C$ to $100\ ^0C$, respectively.
The photoresponse of the photodetector was high in the ultraviolet spectrum, whereas it was approximately zero in the visible spectrum. The external quantum efficiency of the detector was calculated from spectra response. The device was allowed to stabilize and exposed to illumination for duration of about 100 s within which the photocurrent was saturated. The intensity of photocurrent increased with increasing of the applied voltage. To extract the decay lifetime the data can be well fitted by the following first-order exponential decay formula.

Thin film heterojuction of the type p-ZnO/n-GaN was prepared by spray pyrolysis technique. The structural and electrical properties of the p-ZnO/n-GaN heterojunction are investigated by X-ray diffraction (XRD) and current–

voltage (I–V) measurements. The current–voltage curve of the heterojunction demonstrates obvious rectifying diode behavior in the dark and under illumination conditions. The ideality factor and the saturation current of the detector were determined. The device was allowed to stabilize and exposed to illumination for duration of about 100 s within which the photocurrent was saturated. The intensity of photocurrent increased with increasing of the applied voltage. To extract the decay lifetime the data can be well fitted by the following first-order exponential decay formula.

In the fourth part of this study, thin film homojunction of the type $p-ZnO/n-ZnO$ on quartz substrate was prepared. The structural and optoelectronic properties of the $p-ZnO/n-ZnO$ homojunction are investigated. The XRD results showed that the layers of photodetector had hexagonal structure with preferred orientation along the [0002] direction. The homojunction photodetector demonstrates obvious rectifying diode behavior in the dark and under illumination conditions. This rectification behavior confirms the p-type conductivity of nitrogen doped ZnO film. The turn-on voltage appears at about 3 V under forward-biased voltage and the reverse breakdown voltage is about 5 V. The saturation current of the detector was low. Although the dark reverse current of the diode is very small, an illumination generated a rather large photocurrent.

The ideality factor and the saturation current of the detector were determined in case of forward bias at low voltages and it was found to be 3.96 and $I_s = 1.31\times10^{-9}\ A$, respectively. The ideality factor and the saturation current of the homojunction detector are less than that of the heterojunction detector. The photoresponse of the photodetector was high in the ultraviolet spectrum, whereas it was approximately zero in the visible spectrum. The external quantum efficiency of the detector was calculated from spectra response. The device was allowed to stabilize and exposed to illumination for duration of about 75 s within which the photocurrent was saturated. The intensity of photocurrent increased with increasing of the applied voltage. To extract the decay lifetime the data can be well fitted by the following first-order exponential decay formula.

In the fifth part of this study, the effect of buffer layer on the homojunction photodetector was investigated. The presence of buffer layer plays an important role in improvement of the properties of the prepared detector. It was found that the presence of buffer layer improved the structural and optoelectronic properties of homojunction photodetector. It was obtained on photodetector approximately ideal with presence of buffer layer.

In the sixth part of this study, the effect of annealing with different temperature on the homojunction photodetector that prepared with buffer layer was investigated. The annealing plays an important role in reduction of the

structural defects and improvement of properties of the prepared detector. It was found that the detector was annealed on $400\ ^{0}C$ was the best.