

УДК 621.315

ПЛЕНКИ ZnO:Li *p*-ТИПА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ *p*(*n*-ПЕРЕХОДОВ

Н.Р. АГАМАЛЯН, Р.К. ОВСЕПЯН, С.И. ПЕТРОСЯН

Институт физических исследований НАН Армении, Аштарак

(Поступила в редакцию 22 января 2008 г.)

Исследованы фотоэлектрические свойства пленок ZnO с акцепторной примесью ионов лития, полученные методом электронно-лучевого напыления. Получены пленки с *p*-типом проводимости. С использованием *p*-типа пленок ZnO:Li и *n*-ZnO:Ga созданы *p-n*-переходы. Изучены фотоэлектрические характеристики полученных *p-n*-переходов и механизм переноса носителей заряда в этих пленках. Исследовано влияние отжига на тип и механизм проводимости.

1. Введение

Пленки оксида цинка (ZnO), относящиеся к широкозонным полупроводникам и обладающие множеством интересных свойств, находят широкое применение в оптоэлектронике в качестве активного материала для светодиодов, работающих в синем-зеленом или УФ диапазонах. Эти пленки могут быть использованы для создания прозрачных дисплеев и прозрачной электроники для использования в этих дисплеях. Важным достоинством этих пленок является возможность управления их свойствами, типом проводимости и введением донорной или акцепторной примеси [1,2]. Примесь Ga в пленках ZnO действует как донор, увеличивая проводимость без ухудшения оптической прозрачности, в то время как примесь Li увеличивает их удельное сопротивление [3]. Создание пленок ZnO *p*-типа может расширить область их использования в оптоэлектронике. Метастабильные примесные центры привлекают внимание исследователей не только в связи со сложными физическими явлениями, сопутствующими их возникновению, но также из-за того влияния, которое они оказывают на полупроводник и его свойства. В частности, наиболее важными типами таких центров являются DX-центры и их акцепторные аналоги, AX-центры, препятствующие получению нужного типа и уровня проводимости в полупроводниках [4]. Такие центры являются основной причиной эффекта самокомпенсации в ZnO [5]. Эффект самокомпенсации примеси, который наблюдается в полупроводниках $A^{II}-B^{VI}$, препятствует получению высокопроводящих пленок *p*-ZnO. В настоящее время сложно создать широкозонный полупроводник *p*-типа с высокой проводимостью. Одним из наиболее интересных материалов является пленка ZnO, легированная ионами лития [6-8], однако недостаточно ясен механизм образования акцепторного центра в этом материале и влияние кислородных вакансий и AX и DX центров на механизм проводимости пленок *p*-типа.

Целью настоящей работы являлось исследование влияния акцепторной примеси лития в ZnO и послеростового отжига на тип и механизм проводимости, а также получение p – n -переходов на основе пленок p -ZnO:Li и n -ZnO:Ga. Представлены результаты исследований фотоэлектрических характеристик пленок обоих типов и p – n -переходов.

2. Эксперимент

Чистые и легированные литием пленки ZnO для фотоэлектрических измерений были получены методом электронно-лучевого напыления в вакууме [6] с использованием сапфировых пластин с ориентацией (0001) в качестве подложек. Мишени для напыления изготавливались методом твердофазного синтеза с добавлением в ZnO примеси Li₂O₃. Концентрация лития в мишени составляла 1 at%. Все образцы были изготовлены в одинаковых условиях: энергия электронов была ~6 кэВ, температура подложки поддерживалась при 250±1(С и скорость роста составляла 0.14 нм/с. Гетеропереходы были получены тем же методом: на подложку сначала напыляли проводник p -типа, а затем проводник n -типа. Для получения перехода при напылении использовались маски-трафареты. Был изготовлен p (n -переход с использованием мезотехнологии, на единой подложке были получены 5-6 планарных диодов с размерами перехода 800х400 мкм и толщиной пленок 350 нм. В качестве омических электродов использовались тонкие пленки металлического алюминия, которые были получены методом термического напыления. Для исключения десорбции(адсорбции кислорода и деградации поверхности p (n переход покрывался слоем MgF₂ [9]. Пленки MgF₂ были получены методом термического вакуумного напыления. Измерения проводимости были проведены на постоянном токе в частотном диапазоне 10 Гц-35 МГц. Частотные зависимости измерялись с помощью свип-генератора и синхронно-фазового детектора. Были проведены измерения вольт-амперных характеристик (ВАХ) переходов на постоянном токе. При измерении фототока освещался участок p (n -перехода. В качестве источников УФ излучения использовались светодиоды L-7113UV ($h\nu = 3.18$ эВ), и на поверхности пленки интенсивность излучения составляла 5.2 мВт/см². Регистрация электрического сигнала осуществлялась с использованием системы сбора данных и согласования сигнала (Data Acquisition Board) фирмы "National Instruments". Было разработано математическое обеспечение и созданы виртуальные инструменты для измерения характеристик пленок. Холловская подвижность измерялась методом Ван-дер-Пау при напряженности магнитного поля 1(2 Т. Рентгеноструктурные исследования были проведены с помощью дифрактометра DRON с использованием излучения CuK α ($\lambda = 0.1540$ нм).

3. Результаты и их обсуждение

Методом электронно-лучевого напыления нами были получены пленки с кристаллографической осью (0002), перпендикулярной поверхности подложки (рис.1). Рентгеноструктурные исследования показали, что параметр решетки c пленок ZnO:Ga ($c = 0.5198$ нм) и ZnO:Li ($c = 0.5167$ нм) отличается незначительно, поэтому полученный p – n -переход можно считать гомопереходом.

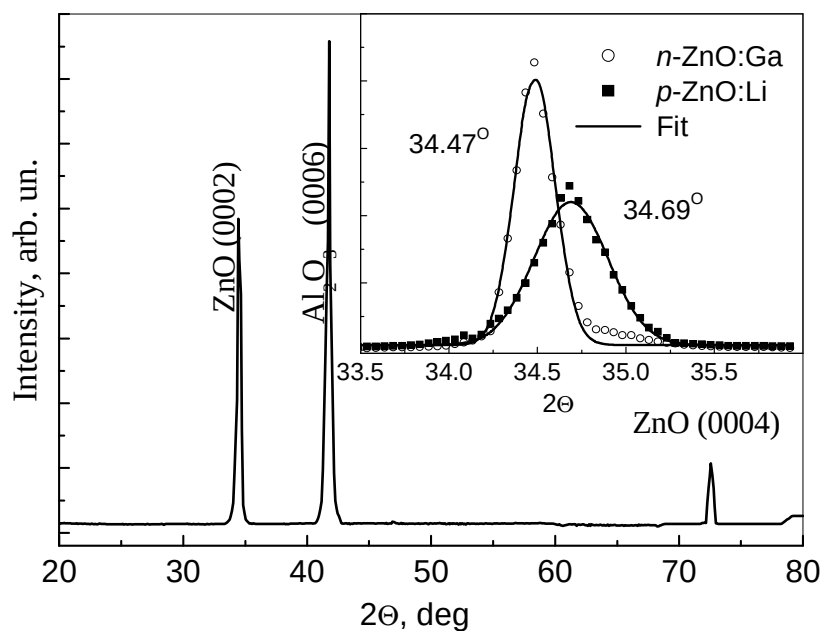


Рис.1. Рентгенограмма пленок ZnO; на вставке показан растянутый пик (0002) пленок ZnO:Li и ZnO:Ga.

На рис.2 приведены спектры пропускания пленок *n*-типа (ZnO:Ga) и *p*-типа (ZnO:Li), используемых в *p*(*n*-переходах, а также самого *p*(*n*-перехода. Сдвиг края поглощения для пленок ZnO:Ga (сдвиг Бурштейна(Мосса) [10] обусловлен увеличением концентрации носителей в зоне проводимости. Эти результаты показывают, что атомы Ga в ZnO являются донорами и увеличивают плотность электронов в зоне проводимости. Необходимо отметить, что эти структуры прозрачны в видимой области, и коэффициент пропускания в этой области выше 90%.

Как известно, в широкозонных полупроводниках движение носителей заряда осуществляется за счет двух механизмов (дрейфового и прыжкового [9-11]. В зависимости от концентрации носителей заряда и энергии активации донора или акцептора происходит изменение вклада каждого из механизмов в проводимость.

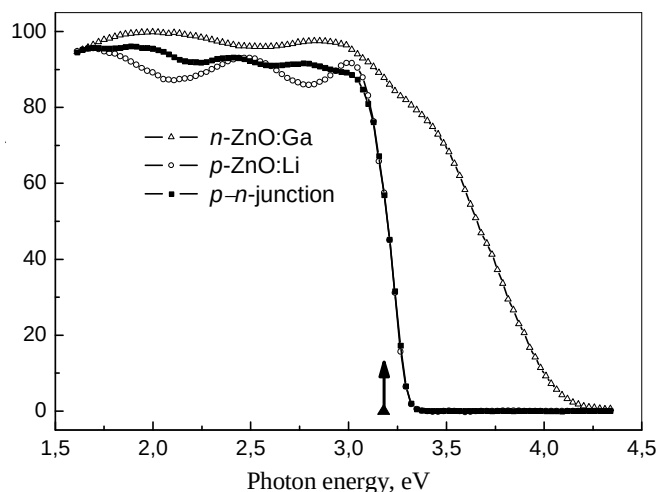


Рис.2. Спектры пропускания пленок ZnO:Ga, ZnO:Li и планарного p - n -перехода. Стрелкой указана энергия фотона, используемая для возбуждения фотопроводимости.

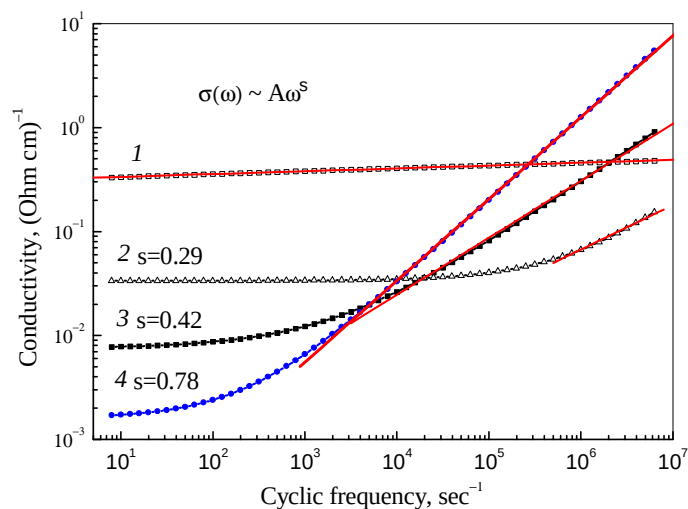


Рис.3. Частотная зависимость темновой проводимости пленок ZnO:Li: 1 - после напыления, 2-4 - прошедших отжиг на воздухе.

На рис.3 представлена частотная зависимость темновой проводимости для пленок ZnO:Li после напыления и для этих же пленок, прошедших отжиг на воздухе (табл.1). Пленки, полученные методом электронно-лучевого напыления, имеют дефицит кислорода, поэтому эти пленки после напыления имеют электронную проводимость. Полученные экспериментальные зависимости проводимости от частоты для неотожженных пленок (кривая 1) могут быть обусловлены дрейфовым механизмом переноса заряда. Это означает, что кривая 1 может быть аппроксимирована выражением $\sigma(\omega) = \sigma(0)/(1 + \omega^2\tau_D^2)$, где $\omega = 2\pi f$ - циклическая частота переменного электрического поля и τ_D - время релаксации Друде, которое для

легированных литием пленок ZnO:Li составляет $\sim 9 \times 10^{-11}$ с [3] и поэтому высокочастотный спад проводимости не наблюдается в наших экспериментах. После первого отжига на воздухе частотная зависимость проводимости пленок меняется, и она может быть описана прыжковым механизмом переноса заряда. Экспериментальные данные могут быть аппроксимированы типичной для прыжкового механизма переноса заряда зависимостью $\sigma(\omega) = \sigma(0) + A\omega^s$, где s - близкая к 0.8 величина и A - некая константа. Увеличение продолжительности отжига приводит к уменьшению проводимости и приближению величины s к теоретическому пределу 0.8. Пленки, не отожженные на воздухе или прошедшие первый отжиг, обладают проводимостью n -типа (табл.1) и донорная проводимость в ZnO с акцепторной примесью обусловлена самокомпенсацией примесного центра в этих пленках. Дальнейший отжиг приводит к изменению типа проводимости на акцепторный, а величина s приближается к теоретическому значению 0.8. Это означает, что перенос заряда осуществляется прыжковым механизмом по примесной зоне модели Хаббарда вблизи уровня Ферми [11]. В работах [12,13] наблюдался прыжковый механизм переноса, однако носителями заряда были электроны, в то время как в исследованных нами пленках носителями заряда являются дырки.

Табл.1. Параметры носителей заряда пленок ZnO:Li в зависимости от продолжительности и температуры отжига на воздухе.

	Продолжительность и температура отжига	Проводимость σ (Ohm cm) ⁻¹	Подвижность μ (cm ² /V s)	Концентрация носителей n (1/ cm ³)	Тип проводимости	Механизм проводимости
1	As-deposited	0.33	12.3	1.7×10^{17}	n	Дрейфовый
2	+300°C, 6 min	0.034	10.2	2.1×10^{16}	n	Дрейфовый
3	+300°C, 6 min	0.0077	6.2	7.7×10^{15}	p	Прыжковый
4	+300°C, 6 min	0.0017	8.6	1.3×10^{15}	p	Прыжковый
5	+400°C, 60 min	0.00052	80	4.1×10^{13}	n	Прыжковый

Дальнейший отжиг на воздухе (табл.1) приводит к изменению типа проводимости на электронный, а механизм движения носителей заряда остается прежним - прыжковым. Уменьшение кислородных вакансий приводит к самокомпенсации акцепторной примеси и изменению типа проводимости. Можно предположить, что при определенной концентрации кислородных вакансий наблюдается проводимость p -типа, и комплексы вакансии кислорода-иона лития превращаются в акцепторные центры. В пленках с большой или слишком малой концентрацией кислородных вакансий наблюдается электронная проводимость. Пленки ZnO:Ga обладают дрейфовой проводимостью n -типа независимо от режима послеростовой термообработки.

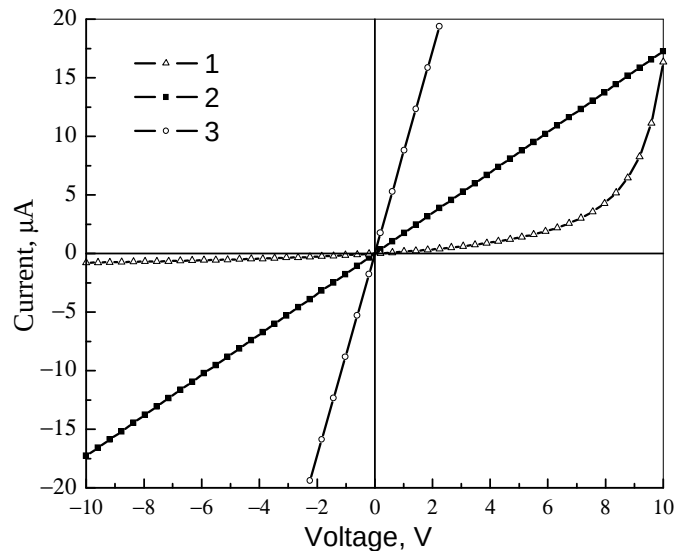


Рис.4. ВАХ перехода металл(полупроводник Al | p-ZnO:Li, Al | p-ZnO:Ga, 1- контакт Шоттки имеет нелинейную ВАХ, 2- после отжига имеем омический контакт, 3- омический контакт к пленкам n-Zn O:Ga.

На рис.4 представлены вольт-амперные характеристики перехода Шоттки металл-полупроводник в структурах Al|ZnO:Li и Al|ZnO:Ga. Переход Al|ZnO:Li имеет нелинейную ВАХ и является неомическим контактом. После отжига (табл.1) переход становится омическим. Переход Al|ZnO:Ga был и остается омическим независимо от дополнительной термической обработки.

Темновые и фото-вольт-амперные характеристики гомопереходов p-ZnO:Li/n-ZnO:Ga имели нелинейный характер (рис.5). Освещение приводит к появлению фотогальванического режима работы перехода. Излучение полностью проходит через n-слой (рис.2) и поглощается в p-слое, то есть неравновесные носители образуются в области перехода. Полученные ВАХ были аппроксимированы выражением $I = I_s \left[\exp\left(\frac{qV}{nk_B T}\right) - 1 \right]$ и $I = I_s \left[\exp\left(\frac{qV}{nk_B T}\right) - 1 \right] - I_F$ и для неосвещенного и освещенного переходов, соответственно, где I_s (ток насыщения, k_B - постоянная Больцмана, V - напряжение, n - коэффициент идеальности, T - температура и I_F - ток, обусловленный фотовозбуждением носителей заряда и зависящий от интенсивности света. Обычно, коэффициент идеальности n принимает значения между 1 (для диффузионного тока) и 2 (для рекомбинационного тока) [В полученных p(n)-переходах на основе ZnO нелинейность при малых напряжениях обусловлена рекомбинационным током, т.е. $n = 2$, а при высоких напряжениях нелинейность обусловлена диффузионным током, т.е. $n = 1$. Между двумя участками ВАХ, соответствующими $n = 1$ и $n = 2$, наблюдались участки с промежуточными, дробными значениями n , что объясняется рекомбинацией носителей в слое объемного заряда через многозарядные глубокие центры [15], присутствующие в пленках ZnO.

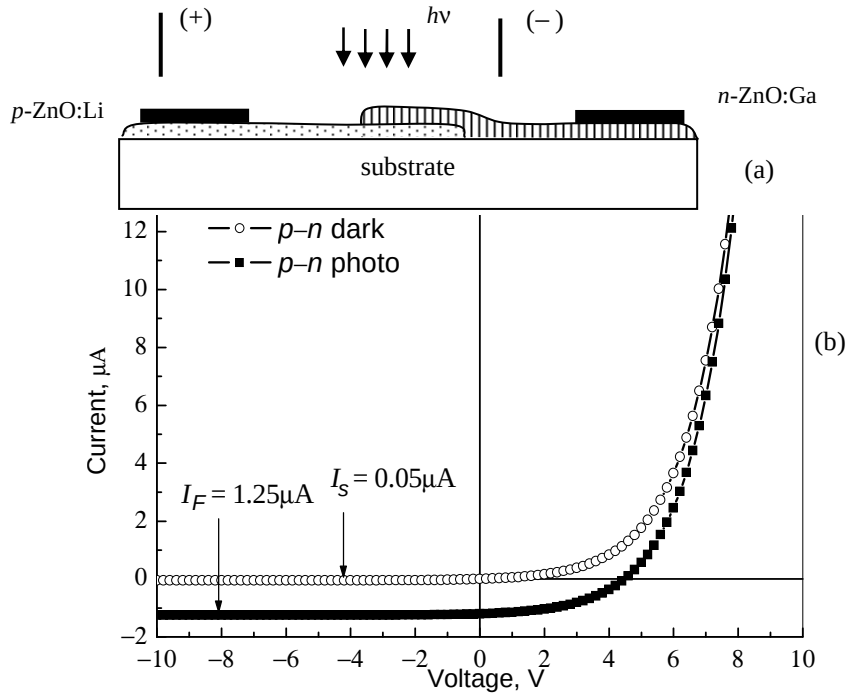


Рис.5. Структурная схема планарного диода (а) и вольтамперные характеристики неосвещенного и освещенного p - n -перехода (b).

Постоянная времени фотодиодов τ описывается выражением $\tau^2 = \tau_c^2 + \tau_d^2 + \tau_{RC}^2$, где τ_c – время переноса заряда электрическим полем через обедненную область, τ_d – время диффузии фотовозбужденного электрона от места его генерации до слоя объемного заряда и τ_{RC} – постоянная времени RC-цепи и самой структуры. Для p - n -переходов $\tau_c = W/V_s$, где W – ширина слоя объемного заряда, V_s – скорость дрейфа (для переходов на основе ZnO это время $\sim 10 \div 100$ нс). Для широкозонных полупроводников $\tau_{RC} < \tau_c < \tau_d$ и как следствие $\tau \approx \tau_d$, т.е. постоянная времени фотодиода определяется временем диффузии фотовозбужденного электрона от места его генерации до слоя объемного заряда. При оптимальной геометрии быстродействие диодов на основе ZnO может достигнуть $\sim 10^{-6}$ с, что по порядку величины совпадает с временем релаксации носителей по энергии для пленок ZnO.

Зависимость переменной составляющей фототока от частоты амплитудной модуляции ω излучения описывается выражением $I_\omega = I_0 / [1 + (\omega\tau)^2]$. На рис.6 приведены нормированные частотные характеристики фоторезистора на основе МПМ-структуры Al|ZnO:Li|Al и p - n -перехода p -ZnO:Li/ n -ZnO:Ga. Аппроксимацией полученных экспериментальных зависимостей были определены постоянные времени τ для МПМ-структур и p - n -перехода. Постоянная времени τ фотодиодов на основе p - n -перехода намного меньше, чем постоянная времени фоторезисторов на основе МПМ-структур при использовании аналогичных пленок ZnO.

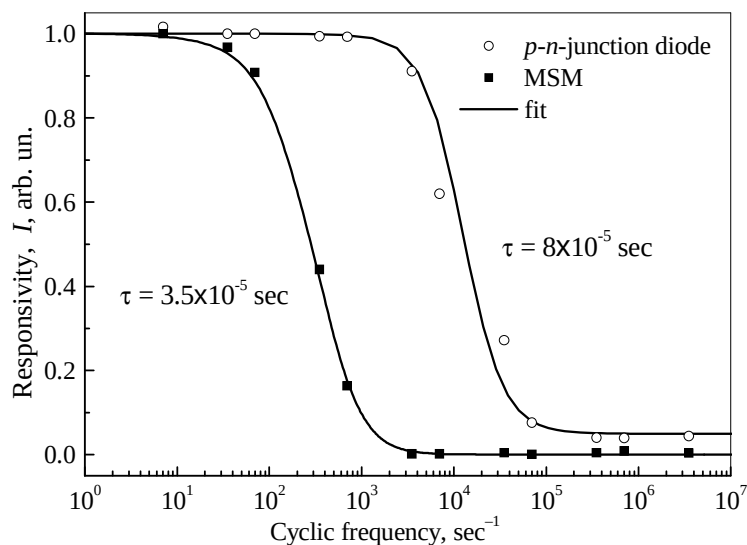


Рис.6. Нормированная частотная характеристика фоторезистора на основе МПМ-структуры Al | ZnO:Li | Al и *p-n*-перехода на основе пленок *p*-ZnO:Li и *n*-ZnO:Ga.

4. Заключение

В результате легирования ZnO ионами лития получены пленки с электронной или дырочной проводимостью в зависимости от соотношения кислород(литий). Пленки ZnO:Li после получения имели существенный недостаток кислорода, что приводило к самокомпенсации акцепторной примеси. В этих пленках наблюдался дрейфовый механизм переноса заряда. Увеличение концентрации кислорода приводит к изменению типа проводимости на дырочный и механизма переноса носителей заряда на прыжковый. Получены пленки ZnO с *p*-типом проводимости. На основе этих пленок созданы гетеропереходы *n*-ZnO:Ga/*p*-ZnO:Li.

Работа поддержана фондами CRDF-NFSAT (грант No ARE2-3238-AS-04) и ANSEF (грант No PS-condmatex-785).

ЛИТЕРАТУРА

1. T.Yamamoto, H.Katayama-Yoshida. J. Cryst. Growth, **214/215**, 552 (2000).
2. T.Yamamoto, H.Katayama-Yoshida. Mater. Res. Soc. Proc., **623**, 223 (2000).
3. N.R.Aghamalyan, I.A.Gambaryan, E.Kh.Goulanian, R.K.Hovsepyan, R.B.Kostanyan, S.I.Petrosyan, E.S.Vardanyan, A.F.Zerrouk. Semicond. Sci. Technol., **18**, 525 (2003).
4. П.Ю. М.Кардона. Основы физики полупроводников. М., Физматлит, 2002.
5. Д.Е.Онопко, АИ.Рыскин. ФТП, **35**, 1281 (2001).
6. N.R.Aghamalyan, E.A.Kafadaryan, R.K.Hovsepyan, S.I.Petrosyan. Semicond. Sci. Technol., **20**, 80 (2005).
7. M.G.Wardle, J.P.Gross, P.R.Briddon. Phys. Rev., **B71**, 155205 (2005).
8. E-C.Lee, K.J.Cang. Phys. Rev., **B70**, 115210 (2004).
9. Н.Р.Агамян, Р.К.Овсепян. Изв. НАН Армении, Физика, **43**, 143 (2008).

10. **Н.Р.Агамалян, Р.К.Овсебян, Е.А.Кафадарян, Р.Б.Костанян, С.И.Петросян, Г.О.Ширинян, М.Н.Нерсисян, А.Х. Абдуев, А.Ш. Асваров.** Изв. НАН Армении, Физика, **43**, 224 (2008).
11. **Н.Мотт, Э.Дэвис.** Электронные процессы в некристаллических веществах. М., Мир, 1982.
12. **Y.Natsume, H.Sakata.** Journal of materials science: Materials in electronics, **12**, 87 (2007).
13. **N.R.Aghamalyan, R.K.Hovsepyan, A.R.Poghosyan, B. von Roedern, E.S.Vardanyan.** Journal of Optoelectronics and Advanced Materials. **9**, 1418 (2007).
14. **С.Зи.** Физика полупроводниковых приборов. М., Мир, 1982.
15. **О.Lopatiuk, L.Chernyak.** Appl. Phys. Lett., **87**, 214110 (2005).

p-ՏԻՊԻ ZnO:Li ԹԱՂԱՆԹՆԵՐ *p*-*n* ԱՆՅՈՒՄՆԵՐ ՍՏԱՆԱԼՈՒ ՀԱՄԱՐ

Ն.Ռ. ԱՂԱՄԱԼՅԱՆ, Ռ.Կ. ՀՈՎՍԵՓՅԱՆ, Ս.Ի. ՊԵՏՐՈՍՅԱՆ

Հետազոտված են լիթիումի իոնների ակցեպտորային խառնուրդով ZnO թաղանթների լուսա-էլեկտրական հատկությունները, որոնք ստացվել են էլեկտրոնաճառագայթային փոշենստեցումով: Ստացված են *p*-տիպի հաղորդականությամբ թաղանթներ: *p*-տիպի ZnO:Li և *n*-ZnO:Ga թաղանթների օգտագործումով ստեղծված են *--n* անցումներ: Ուսումնասիրված են ստացված *p*-*n* անցումների լուսաէլեկտրական բնութագրերը և այդ թաղանթներում լիցքակիրների տեղափոխման մեխանիզմը: Հետազոտված է ջերմամշակման ազդեցությունը հաղորդականության տիպի և մեխանիզմի վրա:

p-TYPE ZnO FILMS FOR PREPARATION OF *p*–*n*-JUNCTIONS

N.R. AGHAMALYAN, R.K. HOVSEPYAN, S.I. PETROSYAN

Photoelectrical properties of ZnO films doped with Li acceptor impurity and prepared by electron-beam evaporation method were investigated. The obtained films possessed *p*-type conductivity. Using *p*-ZnO:Li and *n*-ZnO:Ga films, *p*–*n*-junctions were created and photoelectric characteristics of obtained *p*-*n* junctions were investigated. The mechanism of charge carrier transport in these films and influence of annealing on the type and mechanism of conductivity were studied.