

УДК 621.3

ПРЫЖКОВЫЙ И ДРЕЙФОВЫЙ МЕХАНИЗМЫ ФОТОПРОВОДИМОСТИ В ПЛЕНКАХ ZnO:Li

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

Институт физических исследований НАН Армении, Аштарак

(Поступила в редакцию 12 июня 2008 г.)

Исследованы механизмы темновой и фотопроводимости пленок ZnO:Li. Полученные результаты интерпретируются на основе прыжкового механизма транспорта носителей заряда для темновой проводимости и прыжкового или дрейфового механизма для фотопроводимости в зависимости от энергии возбуждающего фотона. Для фотонов с энергией больше ширины запрещенной зоны имеет место дрейфовый механизм транспорта носителей заряда, а для фотонов с энергией меньше ширины запрещенной зоны – прыжковый механизм.

1. Введение

Широкозонный полупроводник оксид цинка (ZnO), обладающий множеством интересных свойств, представляет интерес для применения в качестве светодиодов и лазеров, работающих в сине-зеленом и УФ диапазонах, прозрачных дисплеев, УФ фотодетекторов, газовых сенсоров, прозрачных электродов и в преобразователях солнечного излучения. Введение акцепторной или донорной примеси позволяет управлять величиной и типом проводимости этих пленок и создавать *p-n*-переходы на их основе. Введение акцепторной примеси Li позволяет уменьшить проводимость и фактически получить компенсированный полупроводник с *n*-типом проводимости и высокой фоточувствительностью в УФ области спектра [1-4].

В широкозонных полупроводниках, как правило, существует три основных механизма транспорта носителей заряда [5,6]: 1) дрейфовый транспорт носителей заряда, возбужденных в нелокализованные состояния в зоне проводимости. Для таких носителей частотная зависимость проводимости $\sigma(\omega)$ описывается формулой Друде

$$\sigma(\omega) = \sigma(0) / [1 + (\omega\tau)^2], \quad (1)$$

где ω -циклическая частота ($\omega = 2\pi f$) и τ – время релаксации носителей; 2) прыжковый транспорт носителей заряда, возбужденных в локализованные состояния вблизи дна зоны проводимости. Эти носители подчиняются статистике невырожденного электронного газа; 3) прыжковый транспорт носителей заряда по локализованным состояниям вблизи уровня Ферми по примесной зоне

проводимости. Эти носители подчиняются статистике вырожденного электронного газа. В случае прыжковых механизмов (2) и (3) имеет место частотная зависимость проводимости [5]

$$\sigma(\omega) = \sigma(0) + A\omega^s, \quad (2)$$

где $s = 0.8$ и A (некая константа. Транспорт фотовозбужденных носителей заряда для механизмов 1 и 2 осуществляется по зоне проводимости. В первом случае дрейфовая фотопроводимость наблюдается при межзонном фотовозбуждении с энергией фотона $h\nu > E_g$ (E_g (ширина запрещенной зоны). Во втором случае прыжковая фотопроводимость наблюдается при межзонном фотовозбуждении с энергией фотона $h\nu = E_g$. Необходимо отметить, что прыжковая фотопроводимость существует в том же диапазоне температур, что и равновесная темновая прыжковая проводимость.

В широкозонных полупроводниках, содержащих центры прилипания и рекомбинации, в которых транспорт носителей заряда осуществляется за счет дрейфового механизма, релаксация обусловлена несколькими процессами. В этом случае наблюдается неэкспоненциальный спад тока фотопроводимости. В пленках ZnO:Li с прыжковым механизмом транспорта фотоносителей наблюдается неэкспоненциальная релаксация фотопроводимости с двумя временными параметрами [7]. Однако недостаточно изучена стационарная прыжковая фотопроводимость в широкозонных полупроводниках, а также процесс релаксации при таком механизме проводимости. Поэтому необходимы дальнейшие исследования механизмов транспорта и релаксации фотовозбужденных носителей заряда.

В настоящей работе исследована фотопроводимость слабопроводящих пленок ZnO:Li , полученных электронно-лучевым напылением, на постоянном и переменном токах с монохроматическим световым возбуждением. Предложен механизм транспорта и релаксации фотовозбужденных носителей в зависимости от энергии возбуждающих фотонов.

2. Эксперимент

Легированные литием пленки ZnO были получены методом электронно-лучевого вакуумного напыления на подложках из сапфира с ориентацией (0001) [8]. Используемый метод обеспечивает получение пленок с дефицитом кислорода, поэтому они подвергались послеростовому отжигу на воздухе для насыщения их кислородом, что приводит к уменьшению кислородных вакансий и, как следствие, к уменьшению донорных центров. В результате были получены компенсированные полупроводники, содержащие как донорные, так и акцепторные центры [9].

Рентгеновские измерения показали преимущественную ориентацию полученных пленок вдоль оси (0002), перпендикулярной плоскости подложки. В качестве омических контактов использовались алюминиевые электроды, полученные методом вакуумного термического напыления. Для исключения фотохимических

процессов на поверхности пленок их покрывали защитным слоем MgF_2 [10]. Измерения фото- и темновой проводимости осуществлялись на планарной структуре $Al|ZnO:Li|Al$. Фотопроводимость измерялась при постоянном и переменном напряжениях смещения. Регистрация фототока осуществлялась с помощью синхронно-фазового усилителя. Измерения на постоянном и переменном токе проводились при напряженности электрического поля 10 В/см. При измерении спектральной зависимости фотопроводимости планарные структуры освещались немодулированным монохроматическим излучением в спектральном диапазоне 4.6-2.5 эВ (270-500 нм) с использованием галогенной лампы (100 Вт) и дифракционного монохроматора МДР-4. Измерение времени релаксации фотопроводимости проводилось модулированным оптическим излучением при постоянном напряжении смещения. Калибровка системы по интенсивности осуществлялась UV-Si фотодиодом. Регистрация электрического сигнала и управление моно-хроматором осуществлялись с использованием DAC-системы 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.

3. Результаты и их обсуждение

В результате отжига на воздухе (450°C, 60 мин) темновая проводимость пленок $ZnO:Li$ уменьшалась от 0.33 до 2.1×10^{-6} (Ом·см)⁻¹, холловская подвижность увеличивалась от 12 до 80 см²/В с и концентрация электронов уменьшалась от 1.7×10^{17} до 1.6×10^{11} см⁻³. Темновая проводимость пленок MgF_2 составляла 4.5×10^{-13} (Ом·см)⁻¹ и изменения проводимости под действием УФ в них не наблюдалось, т.е. пленки MgF_2 не оказывают влияния на фотоэлектрические измерения. Ширина запрещенной зоны E_g пленок $ZnO:Li$ была оценена в предположении прямозонных переходов между валентной зоной и зоной проводимости по формуле $(\alpha hv)^2 = A(hv - E_g)$ и составляла $E_g = 3.29$ эВ.

На рис.1 приведена зависимость темновой и фотопроводимости от частоты ω переменного электрического поля для пленок $ZnO:Li$. Зависимость темновой проводимости пленок (кривая 1) имеет возрастающий нелинейный характер и аппроксимируется формулой (2) с параметром $s = 0.79$, т.е. темновая проводимость осуществляется за счет прыжкового механизма 3 транспорта носителей вблизи уровня Ферми по примесной зоне проводимости. Фотопроводимость исследуемых пленок при освещении монохроматическим светом с энергией фотонов 3.1 эВ (кривая 2) и 3.3 эВ (кривая 3), равной или незначительно уступающей энергии запрещенной зоны E_g (на ширину урбаховского края), имеет похожий характер и может быть описана формулой (2) с параметрами, соответственно, $s = 0.44$ и $s = 0.27$. Величина s меняется с изменением энергии возбуждающих фотонов, и существенно отличается от теоретического предела 0.8 [5]. Фотопроводимость при энергии возбуждающих фотонов, равной или незначительно превышающей энергию запрещенной зоны E_g , осуществляется по зоне проводимости за счет прыжкового механизма 2. Из рисунка видно, что частотная зависимость фотопроводимости при

возбуждении фотонами с энергией 3.87 эВ, существенно превышающей ширину запрещенной зоны (кривая 4), имеет линейный характер. Эта зависимость аппроксимируется формулой (1), что соответствует транспорту носителей по механизму 1. Спада частотной зависимости не наблюдается, т.к. время релаксации носителей τ в этих пленках $\approx 10^{-9}$ с.

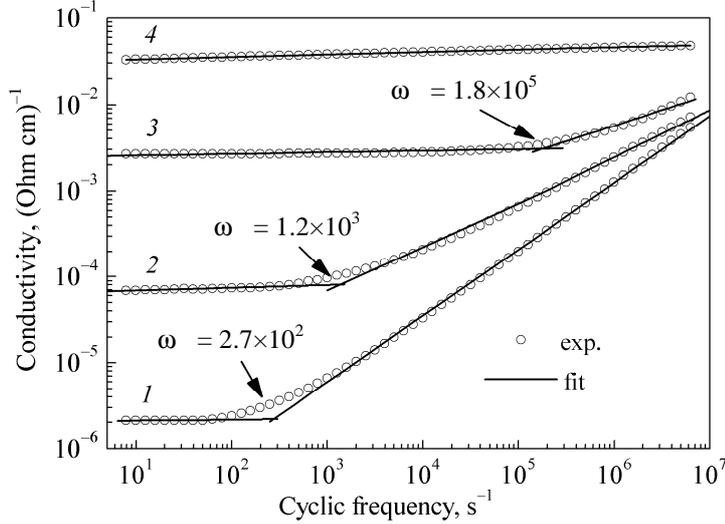


Рис.1. Частотная зависимость темновой (1) и фотопроводимости пленок ZnO:Li при энергии фотона 3.1 эВ (2); 3.3 эВ (3); 3.87 эВ (4).

Полученные нами экспериментальные результаты можно интерпретировать на основе модели Поллака и Эллиота [11,12], разработанной для описания прыжковой проводимости на переменном токе. Как видно из рис.1, при определенной частоте, указанной стрелкой, начинается увеличение проводимости. Эта частота изгиба зависит от энергии возбуждающего излучения и не зависит от его интенсивности. Из этой модели следует, что, если длина прыжка носителей заряда на переменном токе меньше длины прыжка на постоянном токе (низкие частоты), то начинается увеличение проводимости с увеличением частоты. Исходя из этого, можно оценить длину прыжка на переменном и постоянном токах из экспериментальных измерений частоты изгиба. Для случая проводимости на постоянном токе длина прыжка r_0 определяется выражением [11,12]

$$r_0 = (3/4)[3/2\pi\alpha N(E_F)k_B T]^{1/4}, \quad (3)$$

где $N(E_F)$ (плотность состояний вблизи уровня Ферми, k_B (постоянная Больцмана, T (температура и α^{-1} (величина, обратная длине локализации. Последнюю величину мы оцениваем как половину эффективного боровского радиуса ($0.5a^*$))

$$a^* = a_B \epsilon (m/m^*),$$

где $a_b = 0.0529$ нм. Поскольку для пленок ZnO эффективная масса электрона $m^* = 0.35m$ и диэлектрическая проницаемость среды $\epsilon = 8.5$, то получаем значения $a^* = 1.29 \times 10^{-7}$ см и $\alpha^{-1} \approx 6.4 \times 10^{-8}$ см для исследуемых пленок.

Для случая проводимости на переменном токе длина прыжка r_ω описывается выражением [11,12]

$$r_\omega = \frac{1}{2\alpha} \ln \left(\frac{v_{ph}}{\omega} \right), \quad (4)$$

где v_{ph} (частота оптического фонона). Таким образом, для темновой проводимости при комнатной температуре ($k_B T = 0.0259$ эВ), когда частота оптического фонона $v_{ph} \approx 6.2 \times 10^{12} \text{ с}^{-1} = 0.0259$ эВ, переход от проводимости на постоянном токе к проводимости на переменном токе (рис.1) происходит при частоте $\omega_{(dark)} = 2.7 \times 10^2 \text{ с}^{-1}$. Это означает, что в нашем случае длина прыжка $r_\omega = 9,97$ нм. Для фотопроводимости частота перехода составляет $\omega(3.1 \text{ эВ}) \approx 1.2 \times 10^3 \text{ с}^{-1}$ и $\omega(3.3 \text{ эВ}) \approx 1.8 \times 10^5 \text{ с}^{-1}$, поэтому длина прыжка для фотовозбужденных носителей составляет 9.31 нм и 7.21 нм, соответственно. Плотность состояний на уровне Ферми $N(E_F)$, определяемая с помощью выражения (4) при условии $r_\omega = r_0$, составляет $\sim 10^{19} \text{ см}^{-3} \text{ эВ}^{-1}$ для темновых носителей и $10^{16} \div 10^{18} \text{ см}^{-3} \text{ эВ}^{-1}$ для фотовозбужденных носителей.

В этой модели для парных центров при проводимости на переменном токе параметр s и высота потенциального барьера W , разделяющего эти пары, связаны соотношением

$$W = 6k_B T / (1 - s). \quad (5)$$

Для халькогенидов величина W приблизительно равна ширине запрещенной зоны [13]. Параметр s для темновой проводимости пленок ZnO:Li, согласно нашим данным, равен 0.79, поэтому из выражения (5) получаем $W = 0.7$ эВ и согласно [14], ширина примесной зоны оценивается $0.8 \div 1$ эВ. Для пленок ZnO, в которых транспорт темновых носителей осуществляется по локализованным состояниям примесной зоны (механизм 3), величина W приблизительно равна ширине примесной зоны. Для фотовозбужденных электронов, транспорт которых осуществляется, согласно механизму 2, в локализованные состояния на дне зоны проводимости, величина W обусловлена разбросом уровня энергии в прямоугольных ямах локализованных состояний, т.е. шириной урбаховского края. Для фотовозбужденных электронов параметр s , согласно проведенным измерениям, находится в диапазоне $0.27 \div 0.44$ в зависимости от энергии возбуждающего фотона. Из выражения (5) для W фотовозбужденных электронов получаем диапазон значений $0.219 \div 0.268$ эВ. Ранее проведенные измерения показали, что разброс уровня энергии в прямоугольных ямах локализованных состояний на дне зоны проводимости, т.е. ширина урбаховского края для тех же пленок, составляет ~ 0.120 эВ [15].

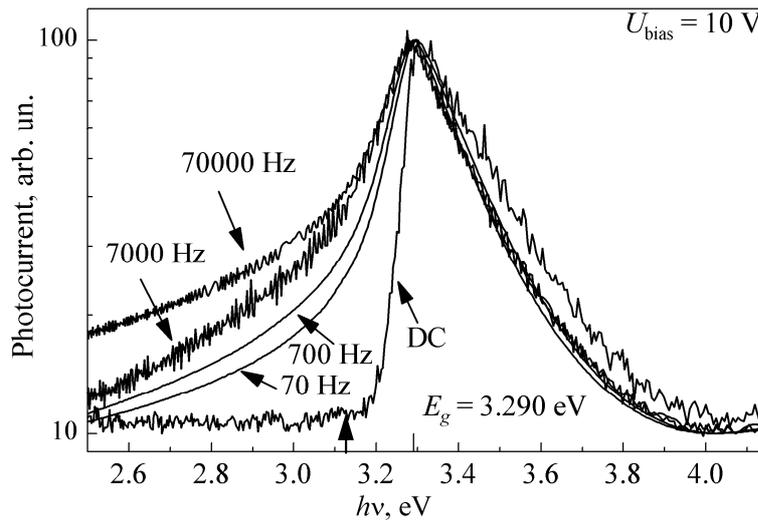


Рис.2. Нормализованная спектральная чувствительность фотопроводимости пленок ZnO:Li на постоянном и переменном токе при различных частотах напряжения смещения ($U_{\text{bias}}=10$ В). Стрелкой указана ширина запрещенной зоны.

На рис.2 приведена нормализованная спектральная зависимость фотопроводимости в спектральном диапазоне 2.5(4.1 эВ при различных частотах переменного электрического поля. Максимум чувствительности лежит вблизи края поглощения полупроводника. Стрелкой показана энергия запрещенной зоны $E_g = 3.29$ эВ. При измерениях на постоянном токе происходит быстрый спад фототока, обусловленный красной границей фотоэффекта, при энергии возбуждающего фотона меньше ширины запрещенной зоны. При измерениях на переменном токе этот спад более пологий, причем с увеличением частоты крутизна спада уменьшается. Предположив, что фотоны с энергией немного меньше ширины запрещенной зоны возбуждают электроны в локализованные состояния на дне зоны проводимости, которые не дают вклада в проводимость на постоянном токе и могут давать вклад в проводимость на переменном токе, можно объяснить уменьшение крутизны спада фотопроводимости на переменном токе с увеличением частоты.

На рис.3а приведена кинетика нарастания и спада тока фотопроводимости планарной структуры Al|ZnO:Li|Al при постоянных значениях напряжения смещения $U_{\text{bias}} = 10$ В и интенсивности УФ излучения $I_{\text{UV}} = 150$ мВт/см². Кинетика нарастания тока фотопроводимости в пленках ZnO:Li

имеет экспоненциальный характер и аппроксимируется функцией

$$I_{\text{ph}} = A_1(1 - \exp(-t/\tau_1)). \quad (6)$$

Спад, обусловленный двумя временными компонентами, которые можно разделить на быструю (τ_{fast}) и медленную (τ_{slow}), аппроксимируется функцией

$$I_{\text{dark}} = A_1(\exp(-t/\tau_{\text{fast}})) + A_2(\exp(-t/\tau_{\text{slow}})). \quad (7)$$

Две временные компоненты свидетельствуют о различных механизмах релаксации: первого, обусловленного концентрацией делокализованных фотоэлектронов, и второго, обусловленного энергией локализованных фотоэлектронов. Аналогичные зависимости спада тока фотопроводимости с двумя временными параметрами наблюдались и в работе [16].

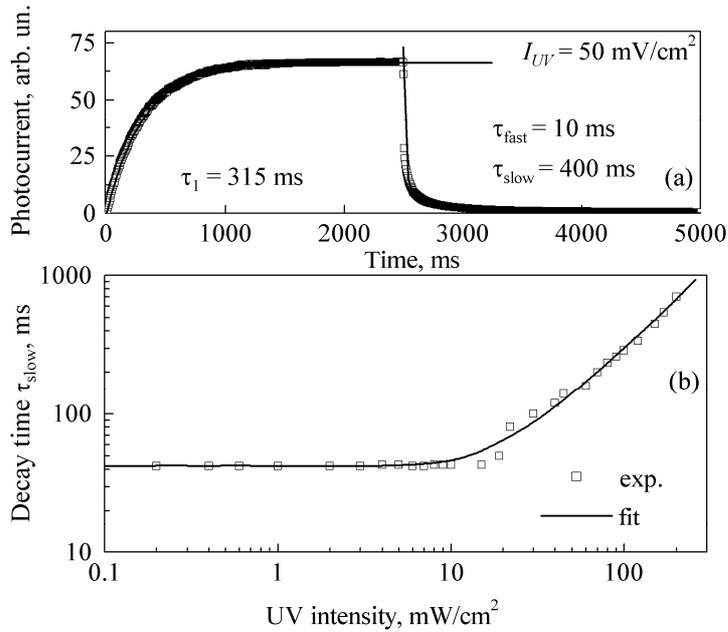
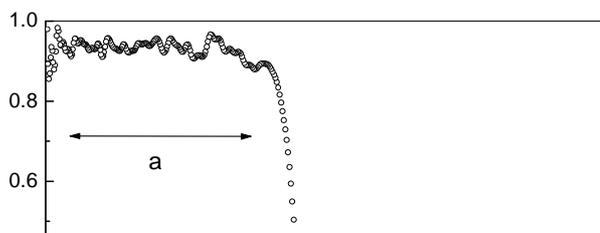


Рис.3. а) Кинетика нарастания и спада тока фотопроводимости, б) зависимость медленной компоненты времени спада фотопроводимости от интенсивности возбуждающего излучения.

На рис.3б приведена экспериментальная зависимость медленной компоненты времени релаксации, полученная аппроксимацией кинетики спада по формуле (7), от интенсивности возбуждающего излучения. В этом случае использовались фотоны с энергией $3.4 \div 3.8$ эВ, вызывающие обусловленный делокализованными электронами дрейфовый механизм фотопроводимости. Медленная компонента времени релаксации (τ_{slow}) изменялась в диапазоне $40 \div 1000$ мс в зависимости от интенсивности возбуждающего излучения. Аналогичные зависимости времени релаксации от интенсивности наблюдались в работе [16]. Как видно из приведенной зависимости, с увеличением интенсивности, т.е. с увеличением концентрации фотовозбужденных электронов, происходит увеличение времени релаксации, определяемое прямой рекомбинацией электронов с дырками на центрах с большим сечением рекомбинации. Время релаксации остается неизменным при низких интенсивностях возбуждающего излучения, т.е. при малой концентрации



фотовозбужденных электронов в зоне проводимости. При малых интенсивностях медленная компонента определяется релаксацией электронов, обладающих малым сечением захвата, на центры с большим сечением захвата [17,18].

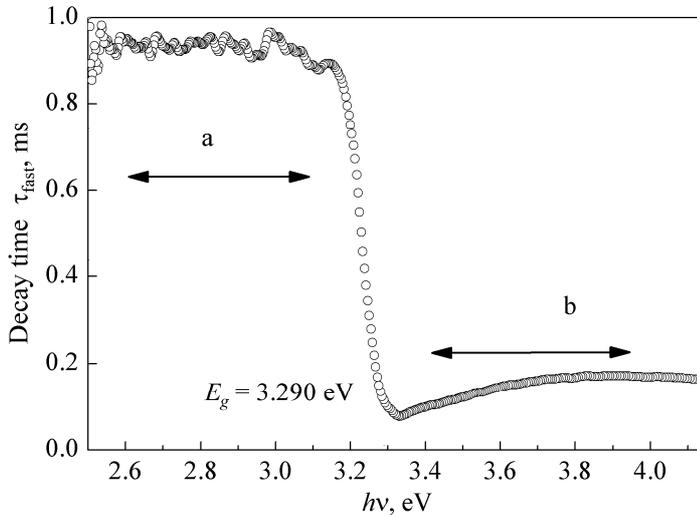


Рис.4. Зависимость быстрой компоненты времени спада фотопроводимости от энергии возбуждающего излучения.

На рис.4 представлена зависимость быстрой компоненты времени релаксации фотопроводимости от энергии фотона возбуждающего излучения. Как видно из рисунка, существует два времени релаксации: для фотоэлектронов с прыжковым механизмом транспорта носителей, возбужденных в локализованные состояния вблизи дна зоны проводимости (область а, $\tau_{fast} \approx 0.93$ мс), и для фотоэлектронов с дрейфовым механизмом проводимости (область б, $\tau_{fast} \approx 0.13$ мс). При возбуждении фотоэлектронов фотонами с энергией $h\nu > E_g$ (область б) релаксация обусловлена переходом делокализованных электронов, обладающих малым сечением захвата, на центры с большим сечением захвата (глубокие ловушки, обусловленные ионами лития в ZnO [19]). Этот механизм релаксации наиболее быстрый. При возбуждении фотоэлектронов фотонами с энергией $h\nu < E_g$ (область а) релаксация определяется переходом локализованных электронов, обладающих большим сечением захвата (т.к. электроны находятся в узких квантовых ямах), на центры с большим сечением захвата (глубокие ловушки). Этот механизм релаксации более медленный, чем предыдущий [18].

4. Заключение

В результате исследований темновой и фотопроводимости в зависимости от частоты переменного напряжения смещения выявлено, что темновая проводимость в пленках ZnO:Li осуществляется прыжковым механизмом транспорта носителей, а фотопроводимость осуществляется дрейфовым механизмом транспорта носителей, если энергия фотона возбуждающего излучения существенно больше (на ширину урбаховского края) запрещенной зоны, и прыжковым механизмом транспорта заряда, если энергия фотона меньше или равна ширине запрещенной зоны. Выявлено изменение длины прыжка в зависимости от энергии возбуждающего фотона, а также изменение времени релаксации фотопроводимости от энергии фотона возбуждающего излучения, т.е. от механизма транспорта фотовозбужденных носителей. При прыжковой фотопроводимости время релаксации существенно выше, чем при дрейфовой фотопроводимости.

Работа выполнена при частичной поддержке фонда ANSEF, грант No PS-condmatex-1137. Авторы выражают благодарность Ю.П. Власову за проведение магнитоэлектрических измерений.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Y.Liu, C.R.Gorla.** J. Electronic Materials, **29**, 69 (2000).
2. **W.Yang, R.D.Vispute.** Appl. Phys. Lett., **78**, 2787 (2001).
3. **S.A.Studenikin, M.Cocivera.** J. Appl. Phys., **91**, 5060 (2002)
4. **N.R.Aghamalyan, R.K.Hovsepyan, A.R.Poghosyan, V.G.Lazaryan.** Proc. SPIE, **5560**, 235 (2004).
5. **Н.Мотт, Э.Дэвис.** Электронные процессы в некристаллических веществах. М., Мир, 1982.
6. **В.Ф.Гантмахер.** Электроны в неупорядоченных средах. М., Физматлит, 2005.
7. **Е.М.Гершензон, Ф.М.Исмагилов, Л.Б.Литвак-Горская, А.П.Мельников.** ЖЭТФ, **100**, 1029 (1991).
8. **N.R.Aghamalyan, I.A.Ghambaryan, E.Kh.Goulanian, R.K.Hovsepyan, R.B.Kostanyan, S.I.Petrosyan, E.S.Vardanyan, A.F.Zerrouk.** Semicon. Sci. and Technol., **18**, 525, (2003).
9. **Н.Р.Агамалян, Р.К.Овсепян, С.И.Петросян.** Изв. НАН Армении, Физика, **43**, 274 (2008).
10. **Н.Р.Агамалян, Р.К.Овсепян.** Изв. НАН Армении, Физика, **43**, 143 (2008)
11. **M.Pollak.** Phys. Rev., **122**, 1742 (1961).
12. **S.R.Elliott.** Phil. Mag B, **37**, 553 (1978).
13. **S.R.Elliott, E.A.Davis, G.D.Pitt.** Solid State Commun., **22**, 481 (1977).
14. **N.R.Aghamalyan, R.K.Hovsepyan, A.R.Poghosyan, B. von Roedern, E.S.Vardanyan.** Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, **9**, 1418 (2007).
15. **N.R.Aghamalyan, E.A.Kafadaryan, R.K.Hovsepyan.** Effect of lithium and gallium impurities on opto-electrical properties of ZnO films. Chapter in book "Trends in Semiconductor Science". Nova Science Publishers, New York, 2005, pp.81-110.
16. **P.Sharma, K.Sreenivas, K.V.Rao.** J. Appl. Phys., **93**, 3963 (2003).
17. **Р.Бьюб.** Фотопроводимость твердых тел. М., Мир, 1962.
18. **D.V.Lang.** J. Appl. Phys., **45**, 3023 (1974)
19. **O.Lopatiuk, I.Chernyak.** Appl. Phys. Let., **87**, 214110 (2005).

ZnO:Li ԹԱՂԱՆԹՆԵՐԻ ՖՈՏՈՀԱՂՈՐԴԱԿԱՆՈՒԹՅԱՆ ԹՈՒՉՔԱՅԻՆ ԵՎ
ԴՐԵՅՖԱՅԻՆ ՄԵԽԱՆԻԶՄՆԵՐԸ

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

Ուսումնասիրված են ZnO:Li թաղանթների մթնային (չլուսավորված) և ֆոտոհաղորդակա-
նության մեխանիզմները: Ըստ ստացված արդյունքների, մթնային (չլուսավորված)
հաղորդակա-նությունը բացատրվում է թռիչքային կամ դրեյֆային մեխանիզմներով, իսկ
ֆոտոհաղորդակա-նությունը, կախված կլանված ֆոտոնի էներգիայից թռիչքային կամ
դրեյֆային մեխանիզմներով: Արգելված գոտուց մեծ էներգիայով ֆոտոնների դեպքում
գործում է լիցքակիրների տեղափոխման դրեյֆային մեխանիզմը, իսկ արգելված գոտուց
փոքր էներգիայով ֆոտոնների դեպքում՝ թռիչքային մեխանիզմը:

HOPPING AND DRIFT MECHANISMS
OF PHOTOCANDUCTIVITY IN ZnO:Li FILMS

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

The mechanisms of dark- and photoconductivity of ZnO:Li films are investigated. The
obtained results are interpreted on the basis of the hopping mechanism of charge carriers transport
for the dark conductivity and the hopping or drift mechanism for the photoconductivity depending
on the energy of an exciting photon. For photons with the energy more than the forbidden band gap
the drift mechanism of carriers transport takes place, while for photons with the energy less than
the forbidden band gap the hopping mechanism takes place.