УДК 535.215.9

ПРОВОДИМОСТЬ ГРАНУЛИРОВАННЫХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ ШИРОКОЗОННЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ ZnO

Р.К. ОВСЕПЯН^{*}, А.Р. ПОГОСЯН, Э.Е. ЭЛБАКЯН

Институт физических исследований НАН Армении, Аштарак, Армения

*e-mail: ruben@ipr.sci.am

(Поступила в редакцию 23 июля 2014 г.)

Проведены экспериментальные исследования гранулированных структур – случайно расположенных мелких областей, гранул или кристаллитов, имеющих различную проводимость и находящихся в прямом контакте, на основе пленок ZnO. Рассмотрено влияние донорного комплекса, состоящего из кислородной вакансии и междоузельного атома цинка, донорной примеси Ga, а также акцепторной примеси Li на структурную проводимость пленок. Исследованы особенности проводимости в слаболегированных широкозонных полупроводниках с водородоподобными примесями. Рассмотрено влияние размера гранул и структуры кристаллитов на кинетику проводимости. Разработана новая методика определения плотности тока в зависимости от координат для тонких проводящих пленок. Полученные экспериментальные результаты интерпретированы на основе теории перколяции.

1. Введение

Гранулированные полупроводниковые структуры, состоящие из частиц нанометрового размера, могут служить основой для создания приборов наноэлектроники [1], новых типов твердотельных фотокатализаторов [2], компонент для прозрачной электроники и прозрачных дисплеев [3]. Электрические свойства таких структур в значительной мере зависят от размеров проводящих наночастиц и от плотности (объемной или поверхностной) их упаковки. Если средняя плотность частиц мала, то статическая проводимость такой среды будет весьма низкой. В другом предельном случае при большой плотности, когда значительное число частиц соприкасается друг с другом [4], в структуре могут образовываться достаточно протяженные проводящие кластеры [5], и проводимость такой структуры будет иметь сложный характер, обусловленный проводимостью полупроводника и переходного слоя между наночастицами. Наибольший интерес представляют структуры с промежуточной плотностью, такие, в которых среднее расстояние между частицами порядка их размера, т.е. порядка нескольких нанометров. В этом случае проводимость среды обусловлена туннелированием электронов через зазоры между частицами.

Вероятность туннелирования зависит от размеров гранул, высоты, ширины и формы туннельных барьеров, температуры среды [6]. Проводимость полупроводниковых гранулированных структур в туннельном режиме существенно зависит от таких факторов структурного и энергетического беспорядка, как разброс размеров частиц, корреляции их взаимного расположения, наличие случайного потенциала на частицах [6]. Перечисленные параметры могут варьироваться в зависимости от технологии их получения, что усложняет задачу описания проводимости таких сред.

В настоящей работе объектом исследования служили гранулированные структуры оксида цинка (ZnO), полученные методом электронно-лучевого вакуумного напыления на подложках сапфира [7]. Пленки ZnO относятся к широкозонным полупроводникам. Важным достоинством этих пленок является возможность управления их свойствами и типом проводимости введением донорной или акцепторной примеси [7-9]. Так, примесь Ga в пленках ZnO действует как донор, увеличивая проводимость без ухудшения оптической прозрачности [7,10], в то время как примесь Li значительно увеличивает удельное сопротивление [11,12].

Гранулированным будем называть материал, состоящий из случайно расположенных мелких областей (гранул или кластеров) с существенно различной проводимостью. Случайный потенциал в таком материале обязательно имеет характерные длины, значительно большие межатомных расстояний, вплоть до макроскопических [13,14]. В настоящей работе интерес представляли начальные стадии формирования пленок, во время которых в центрах конденсации происходят процессы формирования, роста и слияния зародышей. До тех пор, пока такие зародыши еще не сливаются друг с другом, пленка не является сплошной, а состоит из отдельных наночастиц. В процессе напыления зародыши увеличиваются в размерах и, сливаясь, образуют сначала перколяционную структуру с множеством непрерывных токовых каналов в плоскости пленки. Число токовых путей и проводимость пленки определяются в первую очередь степенью заполнения второго слоя. Попавшие на подложку атомы, обладающие тепловой энергией и движущиеся вдоль поверхности, сначала собираются в маленькие, случайно разбросанные капельки, образуя отдельные локализованные кластеры, (назовем это пленкой в состоянии 1). При дальнейшем напылении капельки растут и, соприкасаясь, сливаются в капли большего диаметра, происходит увеличение размера кластера (пленка в состоянии 2). Затем области приобретают форму габитуса кристалла и получаются пленки, имеющие сквозное просачивание с неоднородной проводимостью (пленка в состоянии 3).

По-видимому, при увеличении площади контакта капель с подложкой в их центре возникают участки с сильным сцеплением. При слиянии таких укрупненных капель эти участки играют роль центров пиннинга для перемещающейся массы вещества, понижая симметрию образующихся областей. Наконец, на последней стадии образуются сплошные пленки, когда относительная площадь зазоров между областями мала и делокализованные электроны могут туннелировать через зазоры (пленка в состоянии 4). Увеличение толщины

86

пленки приводит к повышению проводимости из-за роста количества токовых каналов, а затем происходит слияние в сплошную пленку с однородной проводимостью.

В данной работе изучались особенности проводимости гранулированных пленок ZnO:Ga и ZnO:Li. Предложен принципиально новый метод измерения локальной плотности тока в пленах при перколяционной проводимости.

2. Эксперимент

Легированные литием и галлием пленки ZnO были получены методом электронно-лучевого вакуумного напыления на сапфировых подложках с ориентацией (0001), что обеспечивает получение ориентированных пленок с осью [0001] перпендикулярно плоскости подложки [15]. Этот метод напыления приводит к созданию пленок с дефицитом кислорода, поэтому они дополнительно отжигались на воздухе для насыщения кислородом. Такой отжиг приводит к уменьшению кислородных вакансий и, как следствие, к уменьшению донорных центров. В результате были получены гранулированные пленки оксида цинка, содержащие как донорные, так и акцепторные центры.

В качестве омических контактов использовались алюминиевые электроды, полученные методом вакуумного термического напыления. Для исключения фотохимических процессов на поверхности пленки покрывали защитным слоем MgF₂. Измерения фото- и темновой проводимости осуществлялись с использованием планарной структуры Al/ZnO:Li/Al или Al/ZnO:Ga/Al.

Для локальных измерений плотности тока была разработана установка, блок-схема которой представлена на рис.1. Через планарную структуру Al/ZnO:Ga/Al или Al/ZnO:Li/Al пропускали электрический ток с частотой 175 Гц. Величина локального тока измерялась с использованием магнитных головок типа MIG от жестких дисков ST-251, которые работали в режиме трансформатора тока. Если токовый канал находится в положении *1* (рис.16), сигнал на выходе трансформатора отсутствует. Если же токовый канал расположен в положении 2, т.е. в зоне воздушного зазора магнитной головки, то токовый сигнал на выходе трансформатора пропорционален величине локального тока в области воздушного зазора. Регистрация сигнала от магнитной головки осуществлялась с помощью синхронного нановольтметра.

Сканирование образца проводилось параллельно или перпендикулярно линии тока (на рисунке указано стрелками A и B), механическое перемещение головки осуществлялось с использованием привода Z612 фирмы THORLABS. Управление экспериментом проводилось с помощью DAQ-системы фирмы National Instruments. Было разработано математическое обеспечение и созданы виртуальные инструменты для измерения характеристик пленок.

Для проверки предложенной схемы измерений были изготовлены тестовые проводящие структуры в виде одномерных и двумерных решеток на подложке из стекла. Проводники из серебра наносились термическим способом с



Рис.1. (а) Блок-схема установки для локальных измерений плотности тока. *1* – планарная структура A/ZnO:Ga/Al или Al/ZnO:Li/Al, 2 – металлические электроды, *3* – магнитная головка типа MIG, работающая в режиме (b) трансформатора тока.

использованием трафаретов, толщина слоя составляла ~200 нм, а ширина и расстояние между ними – 31 мкм. Тем самым были изготовлены одномерные проводящие сетки с шагом 62 мкм или пространственной частотой 16.1 лин/мм. На рис.2 представлены результаты тестирования, из которых видно, что токи регистрируются в каждом проводнике, а на Фурье-образе токового сигнала виден пик на пространственной частоте A = 15.92 лин/мм. Для вычисления Фурье-образа использовался алгоритм быстрого преобразования Фурье (FFT).

Для изучения морфологии пленок ZnO, кристаллического качества и размеров кристаллитов применяли сканирующий электронный микроскоп Vega 5130MM и рентгеновский дифрактометр ДРОН (излучение CuK α с λ = 0.1542 нм). Средний размер кристаллитов в пленках определялся по ширине профиля дифракционного пика по формуле Шеррера. Было обнаружено, что размер гранул увеличивается от 20 нм до 80 нм при увеличении толщины пленки от 100 до 800 нм.



Рис.2. (а) Зависимость тока от пространственной координаты и (b) Фурье-образ пространственного распределения тока при сканировании тестовой структуры.



Рис.3. (а) Зависимость тока от пространственной координаты для пленок ZnO:Ga с толщиной 126 нм в состоянии 3 (начало процесса просачивания) при сканировании перпендикулярно к линии тока. (b) Фурье образ пространственного распределения тока.

3. Результаты и обсуждение

На рис.За представлена зависимость величины тока от пространственной координаты при сканировании перпендикулярно линии тока для пленок ZnO:Ga в состоянии 3 (начало процесса просачивания). На рис.Зb приведен Фурье-образ пространственной зависимости тока. Как видно из рисунков, величина тока имеет большие пространственные флуктуации (на рисунке указаны средняя величина

тока $I_{\rm m}$ и стандартное среднеквадратичное отклонение $I_{\rm SD}$). На Фурье-образе выделяется пик, соответствующий пространственной частоте 12.7 лин/мм. Это означает, что перколяционные гранулы (кластеры проводимости) имеют в этом направлении характерный размер 78.7 мкм.

На рис.4а представлена зависимость величины тока от пространственной координаты при параллельном сканировании вдоль линии тока для тех же пленок, а на рис.4b приведен соответствующий Фурье-образ пространственной зависимости тока. Как видно из рисунков, величина тока имеет пространственные флуктуации такого же порядка, что и при измерении перпендикулярно линиям тока (на рисунке также указаны средняя величина I_m и стандартное среднеквадратичное отклонение I_{SD}). На Фурье-образе выделяется пик, обусловленный пространственной частотой 55 лин/мм, что соответствует 18.1 мкм. Эти измерения показывают, что перколяционные гранулы проводимости в пленках ZnO:Ga в состоянии 3 имеют характерный размер 78×18.1 мкм².



Рис.4. (а) Зависимость тока от пространственной координаты для пленок ZnO:Ga в состоянии 3 (начало процесса просачивания) при сканировании параллельно к линиям тока. (b) Фурье-образ пространственного распределения тока.

На рис.5 приведены такие же зависимости для пленок ZnO:Ga, но в состоянии 4 при сканировании перпендикулярно к линиям тока. Видно, что величина пространственных флуктуаций уменьшается, изменяется также Фурьеобраз пространственной зависимости тока – появляются два характерных размера. На Фурье-образе выделяются два пика: А = 120 лин/мм и B = 335 лин/мм. При сканировании вдоль линии тока наблюдается один характерный размер B = 335 лин/мм. Один из характерных размеров 335лин/мм, который соответствует размеру гранул 2.98 мкм, наблюдается и в изображениях, полученных с помощью сканирующего электронного микроскопа.



Рис.5. (а) Зависимость тока от пространственной координаты для пленок ZnO:Ga с толщиной 320 нм в состоянии 4 при сканировании перпендикулярно к линиям тока. (b) Фурье-образ пространственно-го распределения плотности тока.

На рис.6 представлены такие же зависимости для пленок ZnO:Ga в состоянии 4, но, по сравнению с пленкой на рис.5, толщина пленки здесь существенно больше (800 нм). Видно, что величина пространственных флуктуаций продолжает уменьшаться, изменяются также соответствующие размеры пространственной частоты: А = 94 лин/мм и B = 140 лин/мм.



Рис.6. (а) Зависимость тока от пространственной координаты для пленок ZnO:Ga в состоянии 4 с толщиной 800 нм при сканировании перпендикулярно к линиям тока. (b) Фурье образ пространственного распределения плотности тока.



Рис.7. Зависимость среднеквадратичного отклонения пространственных флуктуаций тока от толщины пленок ZnO:Ga.

В области перколяционной проводимости наблюдается зависимость величины пространственных флуктуаций от толщины плёнки. На рис.7 представлена зависимость среднеквадратичного отклонения (I_{SD}) пространственных флуктуаций от толщины пленки. Как видно из рисунка, величина пространственных флуктуаций резко уменьшается в области толщин 300–500 нм.

Микрофотографии пленок, полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа, были использованы для определения размеров формирующих пленку наночастиц. В качестве размера выбирался диаметр окружности, в которую вписывалось изображение частицы. На основании полученных данных строились гистограммы статистического распределения частиц по размерам и зависимость концентрации гранул от размера. Полученные зависимости аппроксимировались функцией Гаусса. На рис.8 представлены гистограммы распределения гранул по размерам в пленках ZnO:Ga, построенные по



Рис.8. Распределение гранул по размерам для пленок ZnO:Ga с толщинами: (а) 120 нм и (b) 550 нм.

результатам статистического анализа изображений электронного микроскопа для пленок толщинами 120 нм (а) и 550 нм (b). С увеличением толщины плёнки видно небольшое смещение максимума распределения. Как отмечалось выше, при исследовании пространственных флуктуаций тока наблюдается характерная пространственная частота 335 лин/мм, соответствующая размеру гранул 3 мкм. Из гистограмм видно, что в пленке с толщиной 550 нм наблюдается высокая концентрация гранул такого размера.

Проводились также исследования гранулированных пленок ZnO с акцепторной примесью лития. В таких пленках присутствуют как акцепторные, так и донорные центры, обусловленные междоузельными ионами цинка и кислородными вакансиями. На рис.9а приведена зависимость тока от пространственной координаты при сканировании перпендикулярно к линиям тока для пленок ZnO:Li в состоянии 3 (начало процесса просачивания). На рис.9b приведен Фурье-образ пространственной зависимости тока. Как видно из рисунка, плотность тока имеет достаточно большие пространственные флуктуации, а Фурье-образ не имеет выделенных пиков. Это означает, что для пленок ZnO:Li перколяционные кластеры не имеют характерного размера. Необходимо отметить, что эти пленки обладают гораздо большим сопротивлением, чем беспримесные и с примесью Ga.



Рис.9. (а) Зависимость тока от пространственной координаты для пленок ZnO:Li в состоянии 3. (b) Фурье-образ пространственного распределения тока.

При освещении этой пленки УФ излучением с энергией фотонов 3.2 эВ наряду с темновым током появляется и фототок. Учитывая, что суммарный фототок намного превышает темновой ток, мы предполагаем, что в этом случае пространственное распределение обусловлено именно фототоком.



Рис.10. (а) Зависимость фототока от пространственной координаты для пленок ZnO:Li в состоянии 3. (b) Фурье образ пространственно-го распределения фототока.

На рис.10 приведены зависимости фототока для пленок ZnO:Li в состоянии 3. Видно, что при освещении появляются кластеры с характерным размером. Если для темнового тока перколяционный кластер не имеет характерного размера, то при освещении и доминировании фототока на той же пленке наблюдается появление периодической структуры, и на Фурье-образе выделяется пик, обусловленный новой пространственной частотой 127 лин/мм. Это означает, что перколяционные кластеры фототока имеют характерный размер 7.8 мкм.

4. Заключение

В настоящей работе предложен и экспериментально реализован принципиально новый метод измерения локальной плотности тока, который позволяет диагностировать одномерную электропроводимость в тонких пленках и определять размер кластера проводимости в гранулированных пленках. Проведенные измерения размера гранул с использованием сканирующего электронного микроскопа показали, что размеры гранул пленок ZnO:Ga и размер кластера проводимости не коррелируют по величине. Темновая и фотопроводимости одних и тех же пленок ZnO:Li имеют разную структуру кластера проводимости: если для темновых токов перколяционные кластеры не имеют характерного размера, то для фототока перколяционные кластеры имеют характерный размер 10–100 мкм.

Работа выполнена в рамках государственного финансирования Республики Армения и гранта ANSEF № 3635.

ЛИТЕРАТУРА

- 1. A. Mnyusiwalla, A.S. Daar, P.A. Singer. Nanotechnology, 14, R9 (2003).
- 2. R.H. Chen, K.K. Likharev. Appl. Phys. Lett., 72, 61 (1998).
- 3. K. Deppert, L. Samuelson. Appl. Phys. Lett., 68, 1409 (1996).
- 4. Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос. Электронные свойства легированных полупроводников. М., Наука, 1979.
- 5. B. Abeles, P. Sheng, M.D. Coutts, Y. Arie. Adv. Phys., 24, 407 (1975).
- 6. E. Guevas, M. Ortuno, J. Ruiz. Phys. Rev. Lett., 71, 1871 (1993).
- 7. N.R. Aghamalyan, R.K. Hovsepyan, A.R. Poghosyan, B. von Roedern, E.S. Vardanyan. J. Optoel. Advan. Materials, 9, 1418 (2007).
- 8. Y. Liu, C.R. Gorla. J. Electronic Materials, 29, 69 (2000).
- 9. W. Yang, R.D. Vispute. Appl. Phys. Lett., 78, 2787 (2001).
- 10. Н.Р. Агамалян, Т.А. Асланян, Э.С. Варданян, Е.А. Кафадарян, Р.К. Овсепян, С.И. Петросян, А.Р. Погосян. Изв. НАН Армении, Физика, 47, 417 (2012).
- 11. S.A. Studenikin, M. Cocivera. J. Appl. Phys., 91, 5060 (2002).
- N.R. Aghamalyan, R.K. Hovsepyan, A.R. Poghosyan, V.G. Lazaryan. Proc. SPIE, 5560, 235 (2004).
- 13. R.H. Chen, K.K. Likharev. Appl. Phys. Lett., 72, 61 (1998).
- 14. В.Ф. Гантмахер. Электроны в неупорядоченных средах. М., Физматлит, 2005.

ZnO LU3ՆԳՈՏԻԱԿԱՆ ԿԻՍԱՀԱՂՈՐԴԻՉՆԵՐԻ ՎՐԱ ՀԻՄՆՎԱԾ ԳՐԱՆՈՒԼԱծՎԱԾ ԿԱՌՈՒծՎԱԾՔՆԵՐԻ ՀԱՂՈՐԴԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆԸ

Ռ.Կ. ՀՈՎՍԵՓՅԱՆ, Ա.Ռ. ՊՈՂՈՍՅԱՆ, Է.Ե.ԷԼԲԱԿՅԱՆ

Կատարված են փորձարարական հետազոտություններ ZnO կիսահաղորդիչների վրա հիմնված գրանուլացված կառուցվածքների։ Հետազոտվել են ակցեպտորային կամ դոնորային կոմպլեկսների և խարնուրդների (Li կամ Ga) ազդեցությունը կրիստալիտների կառուցվածքային հաղորդականության վրա։ Հետազոտված է նաև գրանուլաների չափսերի և կրիստալիտների կառուցվածքի ազդեցությունը հաղորդականության կինետիկայի վրա։ Մշակված է նոր մեթոդ որոշելու համար հոսանքի կախվածությունը կոորդինատներից բարակ թաղանթներում։ Փորձարարական արդյունքները բացատրվում են պերկոլյացիոն տեսության հիման վրա։

CONDUCTIVITY OF THE GRANULAR STRUCTURES BASED ON WIDE-BAND ZnO SEMICONDUCTORS

R.K. HOVSEPYAN, A.R. POGHOSYAN, E.Y.ELBAKYAN

The experimental investigations of granular structures based on ZnO thin films have been carried out. The influence of acceptor or donor complex, caused by oxygen vacancy and interstitial zinc atom, and impurities (Li or Ga) on the crystallite structure conductivity has been investigated. The effect of granule size and crystallite structure on conductivity kinetics was studied. The new method for determination of current density depending on coordinates in thin conducting film was developed. The experimental results are interpreted on the basis of percolation theory.