

УДК 535.215

ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЛЕГИРОВАННЫХ Ga И Li ПЛЕНОК ZnO

Э.Е. ЭЛБАКЯН

Институт физических исследований НАН Армении, Аштарак, Армения

e-mail: elbak.elbakyan@gmail.com

(Поступила в редакцию 20 мая 2015 г.)

Проведены исследования фотоэлектрических характеристик прозрачных пленок ZnO. Показана возможность управления проводимостью введением примеси. Отношение проводимостей пленок, легированных донорной и акцепторной примесями, достигает значений 10^9 . Показано, что при легировании Li, обеспечивающем значительное уменьшение темновой проводимости без изменения типа проводимости, можно достичь существенного увеличения отношения фото-проводимости к темновой проводимости. Это явление может быть использовано при разработке твердотельных фотодетекторов УФ диапазона.

1. Введение

В настоящее время одними из самых перспективных тонкопленочных покрытий являются прозрачные проводящие пленки на основе оксидов металлов (цинка, олова, индия). Прозрачные проводящие оксиды (ТСО) принадлежат к классу полупроводников с широкой запрещенной зоной и находят широкое применение в производстве элементов прозрачной электроники, например, прозрачных дисплеев, прозрачных электродов, в теплосберегающих технологиях, в частности, *i* стеклах. Легирование оксидов металлов различными химическими элементами, создающими акцепторные и донорные центры в пленках, позволяет управлять электрофизическими свойствами полученных пленок [1]. Оксид цинка рассматривается как наилучшая альтернатива дорогостоящим покрытиям из оксида индия–олова. Наибольшее распространение получило легирование оксида цинка галлием в качестве донорной примеси или литием в качестве акцепторной примеси [2]. Технология электронно-лучевого напыления обеспечивает получение ТСО на основе ZnO с низким удельным сопротивлением [3]. При этом недостаточно исследовано влияние концентрации и типа примеси на оптические и электрические свойства пленок, полученных электронно-лучевым методом, что ограничивает область их возможного применения.

В настоящей работе исследованы легированные пленки оксида цинка, проведены измерения оптических и электрических свойств полученных пленок.

2. Эксперимент

Легированные литием пленки ZnO получены методом электронно-лучевого вакуумного напыления на подложках из сапфира [4,5]. Для напыления синтезировались мишени с концентрацией примесей: Li (0.5, 0.6, 0.8, и 5 ат%) и Ga (0.7 и 2 ат%). Примесь Li создавала акцепторные центры и соответственно уменьшала проводимость, а примесь Ga создавала донорные центры и соответственно повышала проводимость. Метод вакуумного электронно-лучевого напыления приводит к получению пленок с дефицитом кислорода, поэтому они подвергались послеростовому отжигу на воздухе для насыщения их кислородом. Это способствует уменьшению кислородных вакансий и, как следствие, уменьшению донорных центров. В результате были получены пленки оксида цинка, содержащие как донорные, так и акцепторные центры.

Эксперименты показали [4,5], что оптимальной для получения качественных пленок для оптического применения является скорость роста в пределах 0.8–1 Å/с при энергии электронного пучка ~6–8 КэВ. При напылении температура подложки поддерживалась в диапазоне $250 \pm 5^\circ\text{C}$. Подложки имели кристаллографическую ориентацию (001), что приводит к получению пленок ZnO с кристаллографической осью [001], перпендикулярной плоскости подложки.

Проводимость пленок измерялась по стандартной четырехзондовой методике с использованием измерителя RCL E7-8 (частота измерения 1000 Гц). На постоянном токе сопротивление измерялось с использованием источника тока и вольтметра В7-21А. Для пленок с высоким сопротивлением использовался тераомметр Е6-13А, измерения осуществлялись двухзондовым методом. Измерения проводимости и фотопроводимости проводились на планарных структурах Al/ZnO:Li/Al и Al/ZnO:Ga/Al. Оптические спектры пропускания измерялись на спектрофотометре М-40.

3. Результаты и их обсуждение

Проводимость пленок ZnO:Li и ZnO:Ga измерялась на постоянном и переменном токе. Проводимость на постоянном токе контролировалась для решения задачи о возможности применения пленок ZnO:Ga в качестве проводящих электродов в устройствах. Данные о проводимости важны и для изучения структуры дефектов пленках.

В табл.1 приведены результаты измерения проводимости пленок ZnO с примесями Li и Ga. Видно, что лучшая проводимость у пленок с примесью Ga (2%), причем, что очень важно для практических применений, пленки с примесью Ga сохраняют высокую проводимость и после отжига [6]. Пленки, полученные электронно-лучевым методом, обладают дефицитом кислорода. Комплекс кислородная вакансия–смещенный атом цинка является донорным центром. Ионы Ga^{2+} также являются донорными центрами, поэтому в пленках ZnO:Ga

Табл.1. Характеристики легированных пленок ZnO

N	Примесь, ат%	Отжиг пленки				Толщина, нм	Проводимость (Ом см), на частотах	
		отожж., неотожж.	T°C	мин	среда		0 Гц	1000 Гц
1	Ga, 2	неотожж.	—	—	—	345	2.9×10^3	0.8×10^3
2	Ga, 0.7	неотожж.	—	—	—	77	0.9×10^3	0.4×10^2
3	Ga, 2	отожж.	350	60	возд.	350	0.77×10^3	0.6×10^3
4	Li, 5	отожж.	350	60	возд.	170	5.8	2×10^{-1}
5	Li, 5	неотожж.	—	—	—	150	1.5	
6	Li, 0.5	отожж.	350	300	возд.	210	6.8×10^{-3}	1×10^{-3}
7	Li, 0.6	неотожж.	—	—	—	630	1.5×10^{-3}	
8	Li, 0.6	отожж.	350	60	возд.	630	0.8×10^{-6}	
9	Li, 0.8	отожж.	350	60	возд.	550	0.5×10^{-6}	

наблюдается только электронная проводимость с двумя типами донорных центров. В пленках, легированных Li, одновременно существуют два типа центров: акцепторный центр, обусловленный ионами Li, и донорный центр, обусловленный кислородными вакансиями и смещенными атомами цинка.

Пленки с минимальной проводимостью – это компенсированные полупроводники. Увеличение концентрации Li выше некоторого порогового значения ведет к увеличению проводимости за счет изменения типа проводимости от электронного к дырочному. Лучшие диэлектрические свойства с минимальной

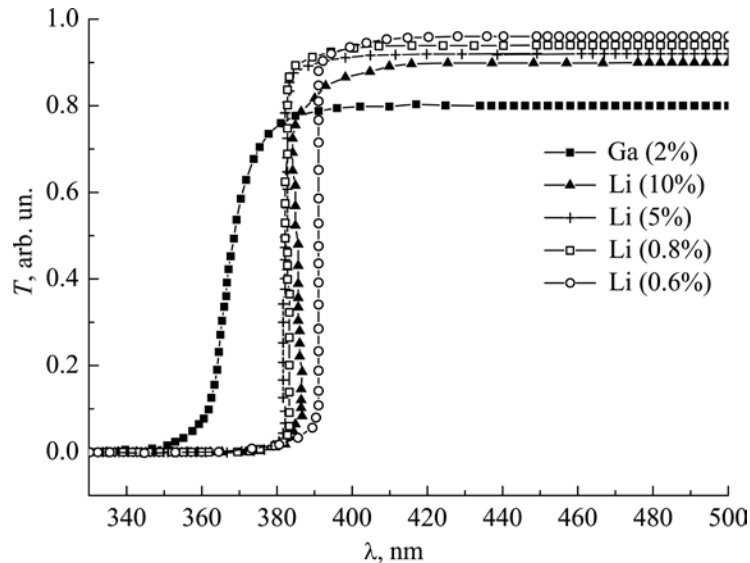


Рис.1. Зависимость пропускания T от длины волны λ для пленок ZnO, легированных Li и Ga.

проводимостью наблюдаются у пленок ZnO с примесью лития 0.5–0.8 ат% и отожженных на воздухе. Использование пленок с примесями Ga и Li для создания сэндвича или планарных структур из проводящего и непроводящего слоев позволяет достичь отношения проводимостей $\sigma_{\text{ZnO:Ga}}/\sigma_{\text{ZnO:Li}} \approx 10^9$, что важно при создании элементов прозрачной электроники.

Измерены спектры пропускания и фотопроводимости с целью определения области прозрачности пленок ZnO с высокой и низкой удельной проводимостью и влияния оптического излучения на проводимость пленок и характеристик оптических переходов, формирующих длинноволновый край фундаментального поглощения [7]. На рис.1 представлены зависимости пропускания T от длины волны λ для пленок ZnO, легированных Li и Ga. Как видно, все пленки прозрачны в видимом диапазоне и имеют высокое пропускание. Сравнивая спектры пропускания, можно сказать, что введение Ga (2 ат%) в качестве легирующей примеси сдвигает край поглощения в УФ область, этот сдвиг обусловлен эффектом Бурштейна–Мосса, т.е. отсутствием поглощения света в полупроводнике в УФ области из-за увеличения концентрации электронов в зоне проводимости.

На рис.2а приведена электрическая схема измерения кинетики тока фотопроводимости, а на рис.2b представлена структурная схема измерения фотопроводимости. Образец для измерения представляет собой планарную структуру Al/ZnO:Li/Al или Al/ZnO:Ga/Al на подложке из сапфира. Размеры освещенного объема пленки $V = ldw$, где длина $l = 20$ мм – расстояние между омическими

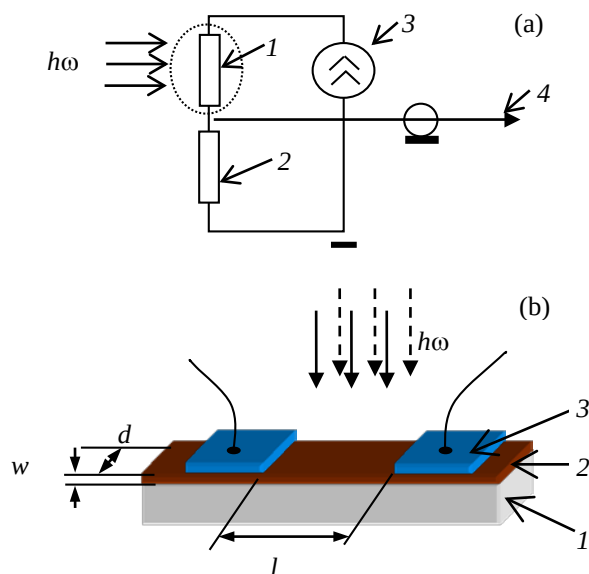


Рис.2. (а) Электрическая схема измерения кинетики тока фотопроводимости: 1 – гетероструктура, 2 – эталонный резистор, 3 – генератор напряжения, 4 – выход на регистрацию. (б) Схема освещения фоторезистора на основе пленки ZnO: 1 – подложка сапфир, 2 – пленка ZnO, 3 – омические электроды (Al).

электродами, совпадающее с направлением приложенного электрического поля, $d \approx 20$ мм – ширина освещенного участка пленки ZnO и $w \approx 0.1\text{--}1$ мкм – толщина этой пленки.

Ток, проходящий через гетероструктуру 1, измерялся по падению напряжения на эталонном резисторе 2, включенном в схему последовательно с гетероструктурой фоторезистора (рис.2а). Напряжение смещения, приложенное к образцу, $U_0 = 50$ В. Измерения на эталонном резисторе проводились с помощью электронной платы National Instruments (NI). Управление платой NI и передача данных центральному процессору компьютера осуществлялись с помощью пакета программ LabVIEW 7.0. Источником света служила лампа накаливания 8 Вт с цветовой температурой 6000К и фильтром УФ-1, спектральный диапазон при этом составлял 360–410 нм.

На рис.3 приведены вольтамперные характеристики (ВАХ) планарной структуры Al/ZnO:Li/Al с освещением (1) и без освещения (2). Как видно из рисунка, ВАХ для темновой и фотопроводимости имеют линейную зависимость, что обусловлено омическим характером перехода ZnO:Li/Al.

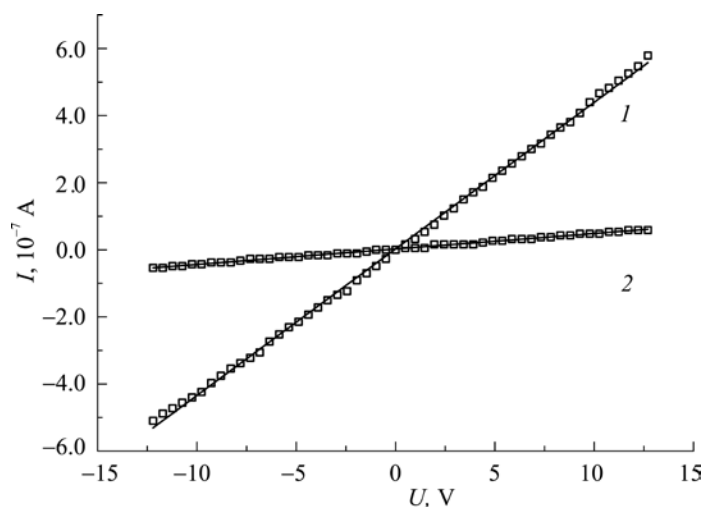


Рис.3. ВАХ пленки ZnO:Li: 1 – с освещением, 2 – без освещения.

На рис.4 приведены спектральные зависимости тока фотопроводимости J_{ph} и пропускания T для пленки ZnO:Li (0.8 ат%). Видно, что спектр фотопроводимости имеет пик на ~ 370 нм (3.34 эВ), обусловленный возбуждением электронов из валентной зоны в зону проводимости, который ненамного превышает ширину запрещенной зоны пленки ZnO:Li (0.8 ат%) $E_g \sim 3.30$ эВ. Согласно спектральным исследованиям, примесь Li в пленках оксида цинка не создаёт дополнительных уровней в запрещенной зоне. При отсутствии примесного уровня в полупроводнике кривая спектрального распределения фотопроводимости имеет лишь один максимум. Длинноволновый спад фототока обусловлен уменьшением поглощения пленки. Наблюдается не только длинноволновый ($h\omega < E_g$), но

и коротковолновый спад фотопроводимости ($h\omega > E_g$). Коротковолновый спад объясняется тем, что при энергиях кванта света намного превышающих ширину запрещенной зоны $h\omega \gg E_g$ поглощение света велико и весь свет поглощается в тонкой приповерхностной области полупроводника. В этой области время жизни и подвижность носителей из-за локализованных поверхностных (таммовских) состояний ниже, чем в объеме, соответственно меньше и величина фототока [8].

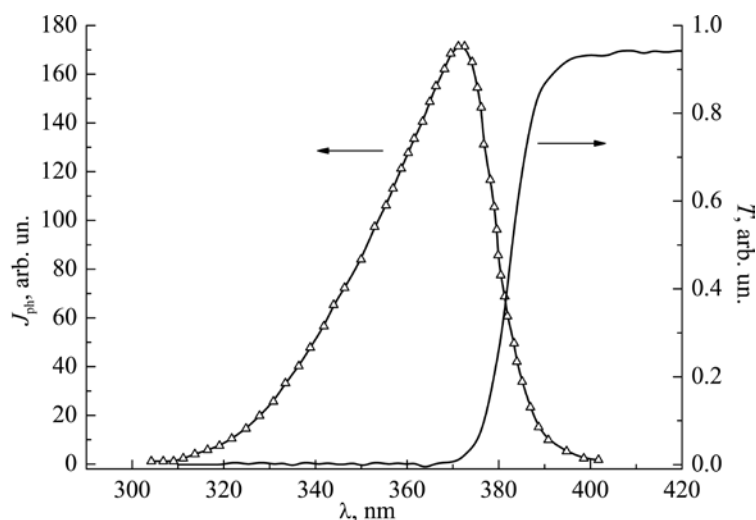


Рис.4. Спектральная зависимость фототока J_{ph} и пропускания T пленки ZnO:Li.

Использование полупроводниковых пленок ZnO в качестве фотодетекторов УФ диапазона осложняется тем, что при освещении пленок в них одновременно протекают два процесса [7]. Эти процессы в некоторой степени можно считать независимыми. Они имеют разные времена релаксации – быструю и медленную компоненты. Для измерения времени нарастания и спада медленной и быстрой компонент фототока использовалась стандартная схема измерения (рис.2а) с использованием цифрового осциллографа. В зависимости от концентрации Li и послеростового отжига время быстрой компоненты составляет 10–100 мкс. Причем, время нарастания и спада соответствующей компоненты фотопроводимости приблизительно одинаково [9]. На рис.5 приведены зависимости нарастания и спада медленной компоненты фототока. Исследования процессов, вызывающих медленное изменение фотопроводимости, показали, что большие времена релаксации могут быть связаны с замороженной (задержанной) фотопроводимостью [10]. Наличие нескольких состояний у донорного центра, обусловленного междоузельным ионом цинка, приводит к формированию серии примесных уровней, к стабилизации положения уровня Ферми и к появлению долговременных процессов релаксации электронных перераспределений, к термодинамически равновесному состоянию. В исходных неотожженных пленках

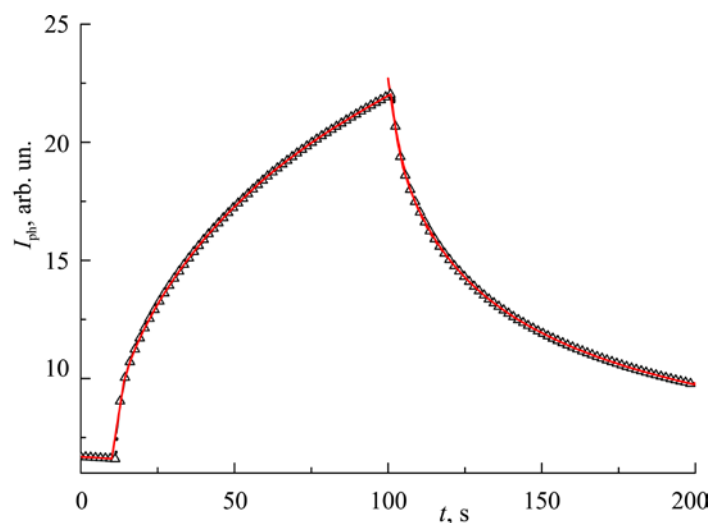


Рис.5. Кинетика нарастания и спада медленной компоненты тока фотопроводимости пленки ZnO:Li.

наблюдается сильная замороженная проводимость и замороженная фотоемкость, связанные с присутствием электронных ловушек с высоким барьером для захвата электронов. Этими ловушками обусловлен уровень в запрещенной зоне, находящийся ниже зоны проводимости на энергию ~ 120 мэВ. Отжиг на воздухе ведет к уменьшению энергии этих ловушек до 50 мэВ, что приводит к уменьшению замороженной фотопроводимости.

В зависимости от послеростового отжига для пленок с концентрацией Li 0.8 ат% время релаксации замороженной фотопроводимости 40–100 с.

Проведены также измерения фотопроводимости пленок ZnO:Ga (2 ат%) с использованием планарной структуры Al/ZnO:Ga/Al и измерителя RCL E7-8. Проведенные эксперименты показали, что с точностью до 0.001 от темновой проводимости σ_{dark} при освещении светом с интенсивностью 1 Вт см^{-2} изменение фотопроводимости не наблюдалось.

4. Заключение

Показано, что примесное управление проводимостью пленок эффективно как на постоянном токе, так и на частоте 1000 Гц. Отношение проводимостей $\sigma_{\text{ZnO:Ga}}/\sigma_{\text{ZnO:Li}}$ пленок, легированных акцепторной и донорной примесью, достигает значений 10^9 . Показано, что при легировании Li, обеспечивающем значительное уменьшение темновой проводимости, можно достичь существенного увеличения отношения фотопроводимости к темновой проводимости. Пленки, легированные донорной примесью Ga, при воздействии излучения с интенсивностью 1 Вт см^{-2} не изменяют электрические характеристики.

ЛИТЕРАТУРА

1. **J.F. Wagner, D.A. Keszler, R.E. Presley.** Transparent Electronics. New York, Springer, 2008.
2. **N.R. Aghamalyan, E.A. Kafadaryan, R.K. Hovsepyan.** Trends in Semiconductor Science. New York, Nova Science Publishers, 2005, pp. 81–110.
3. **S.A. Studenikin, N. Golego, M. Cocivera.** J. Appl. Phys., **83**, 2104 (1998).
4. **N.R. Aghamalyan, I.A. Gambaryan, E.Kh. Goulanian, R.K. Hovsepyan, R.B. Kostanyan, S.I. Petrosyan, E.S. Vardanyan. A.F. Zerrouk.** Semicon. Sci. Technol., **18**, 525 (2003).
5. **Н.Р. Агамян, Р.К. Овсепян, С.И. Петросян.** Изв. НАН Армении, Физика, **45**, 407 (2010).
6. **Н.Р. Агамян, Р.К. Овсепян.** Изв. НАН Армении, Физика, **43**, 143 (2008).
7. **N.R. Aghamalyan, E.A. Kafadaryan, R.K. Hovsepyan, S.I. Petrosyan.** Semicond. Sci. Technol., **20**, 80 (2005).
8. **С. Дэвисон, Дж. Левин.** Поверхностные (таммовские) состояния. Москва, Мир, 1973.
9. **N.R. Aghamalyan, R.K. Hovsepyan, A.R. Poghosyan, V.G. Lazaryan.** Proc. SPIE, **5560**, 235 (2004).
10. **Б.А. Волков, Л.И. Рябова, Д.Р. Хохлов.** УФН, **172**, 875 (2015).

Li-ով ԵՎ Ga-ով ԼԵԳԻՐԱՅՎԱԾ ZnO ԹԱՂԱՆԹՆԵՐԻ
ՖՈՏՈԷԼԵԿՏՐԱԿԱՆ ՀԱՏՎՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Է.Ե. ԷԼԲԱԿՅԱՆ

Իրականացվել է թափանցիկ ZnO թաղանթների էլեկտրական և ֆոտոէլեկտրական հատկությունների հետազոտություններ: Ցույց է տրվել, որ լեգիրացնելով խառնուրդներ կարելի է ղեկավարել հաղորդականությունը: Լեգիրացված դոնորային կամ ակցեպտորային խառնուրդներով թաղանթների հաղորդականությունների հարաբերության արժեքները հասնում են մինչև 10^9 : Ցույց է տրվել, որ լեգիրացված Li-ի խառնուրդով թաղանթների համար մթության ժամանակ ապահովվում է հաղորդականության էական նվազեցում առանց հաղորդականության տեսակի փոփոխության և կարելի է հասնել ֆոտոհաղորդականության և հաղորդականության հարաբերությունների զգալի աճի: Այս արդյունքները կարող են օգտագործվել ՈՒՄ տիրույթի պինդմարմնային ֆոտոդետեկտորների պատրաստման համար:

PHOTOELECTRIC PROPERTIES OF Ga- AND Li-DOPED ZnO FILMS

E.Y. ELBAKYAN

The research of photoelectric characteristics of transparent ZnO films was done. The possibility of controlling the conductivity by introduction of impurities is presented. The ratio of conductivity of the films doped with donor and acceptor impurities reaches values of 10^9 . It is shown that in the films doped with Li impurity, which provides a significant reduction in the dark conductivity without changing the conductivity type, it is possible to achieve a significant increase in the ratio of photoconductivity to the dark conductivity. This phenomenon can be used for the development of solid state photodetectors in UV range.