

ВЛИЯНИЕ ОТЖИГА НА ВОЛЬТАМПЕРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СТРУКТУРЫ Ag/GaZnO/FTO

Н.Р. АГАМАЛЯН^{1,2}, А.К. ПАПИКЯН², Р.К. ОВСЕПЯН^{1,2},
С.И. ПЕТРОСЯН^{1,2}, Г.Р. БАДАЛЯН¹, И.А. ГАМБАРЯН¹,
Е.А. КАФАДАРЯН^{1,2*}

¹Институт физических исследований НАН Армении, Аштарак, Армения

²Российско–Армянский университет, Ереван, Армения

*e-mail: ekafadaryan@gmail.com

(Поступила в редакцию 30 августа 2019 г.)

С помощью метода электронно-лучевого напыления получены проводящие пленки легированного галлием (1.6 ат%) оксида цинка (GZO). В качестве верхнего и нижнего электродов использовали соответственно серебро (Ag) и стеклянные подложки, покрытые оксидом олова, легированного фтором (FTO). Пленки отжигали при 350°C на воздухе в течение 1 часа. Вольтамперные характеристики (ВАХ) Ag/GZO/FTO структуры выявили линейное поведение. Отжиг всей структуры Ag/GZO/FTO при тех же условиях приводит к изменению ВАХ от омического поведения к диодному с барьером Шоттки. С помощью теории термоэлектронной эмиссии, методов Чонга и Норда проанализированы ВАХ прямого смещения и определены коэффициент идеальности, высота барьера Шоттки и последовательное сопротивление.

1. Введение

Прозрачные проводящие пленки оксида цинка (ZnO) используются для получения плоскпанельных дисплеев, электрохромных окон, электрооптических устройств, светодиодов, газовых датчиков и солнечных элементов благодаря легкости формирования наноструктур [1, 2], радиационной стойкости [3, 4], большой энергии связи (60 мэВ) экситона [5], биосовместимости, нетоксичности и дешевизны. Для получения пленок ZnO *n*-типа с низким удельным сопротивлением в качестве легирующей примеси используются элементы III группы, такие как Al, Ga и In [6, 7], среди которых Ga является менее реакционноспособным и более устойчивым к окислению. Пленки ZnO, легированные галлием (GZO), изучаются как экспериментально, так и теоретически [8–10], и низкое удельное сопротивление пленок GZO объясняется оптимальным сочетанием концентрации свободных носителей и подвижности [8, 9]. Во многих случаях свойства устройств на основе ZnO зависят от межграницных процессов, связанных с

формированием контакта [10]. Реализация высококачественных омических контактов и барьеров Шоттки зависит от морфологии поверхности пленки, поверхностного загрязнения, поверхностных состояний [11, 12] и поверхностных зарядов [13–15]. Механизм протекания тока в омических контактах к ZnO подробно не изучался, но на основании того, что сопротивление контакта к сильно легированным пленкам *n*-ZnO обычно не зависит от температуры, предполагается туннельный механизм проводимости [16]. В случае контактов с барьером Шоттки механизм проводимости в основном объясняется эмиссией Шоттки, полевой эмиссией с ловушек, туннелированием Фаулера–Нордгейма и за счёт теплового возбуждения носителей заряда с ловушечных уровней [17]. Параметры барьера Шоттки, такие как коэффициент идеальности, высота барьера, последовательное сопротивление, хорошо исследованы на наноструктурах и пленках ZnO, в частности, Ag/ZnO/FTO, Au/*n*-ZnO/*n*-Si/AuSb и наностержнях ZnO [11–21]. Однако условия формирования контактов к пленкам GZO и исследование их вольтамперных характеристик (ВАХ) изучены недостаточно. Целью настоящей работы является получение гетероструктур на основе GZO и исследование ВАХ структур Ag/GZO/FTO, подвергнутых температурному отжигу.

2. Методика эксперимента

Пленки ZnO легированные 1.6 ат% Ga (GZO) наносили методом электронно-лучевого напыления на прозрачные стеклянные подложки, покрытые оксидом олова, легированного 20% фтором (FTO), служащим в качестве нижнего электрода, сопротивление которого составляло 16 $\Omega/\square$. Метод электронно-лучевого напыления обеспечивает получение пленок с дефицитом кислорода, поэтому они подвергались дополнительному отжигу на воздухе для насыщения их кислородом, что приводит к уменьшению кислородных вакансий и, как следствие, к уменьшению донорных центров. В результате получают полупроводниковые пленки, содержащие два типа донорных центров, первый тип обусловлен примесью Ga, второй – кислородной вакансией и междоузельным атомом цинка. Пленки отжигали при 350°C в течение 1 часа на воздухе, что привело к уменьшению концентрации донорных центров, обусловленных вакансиями кислорода, и улучшило качество кристаллов. Серебряные (Ag) электроды толщиной 100 нм и площадью 0.342 мм² наносились на пленки GZO при комнатной температуре путем термического испарения. Затем готовая структура Ag/GZO/FTO трижды последовательно отжигалась при 350°C на воздухе в течение 1 часа. ВАХ (*I–V*) неотожженной, однократно, двукратно и трехкратно отожженной Ag/GZO/FTO структуры измерялись при комнатной температуре с использованием генератора (Agilent 33500B) и цифровых мультиметров (UNI-T T61C). Морфологию поверхности и элементный состав образцов исследовали

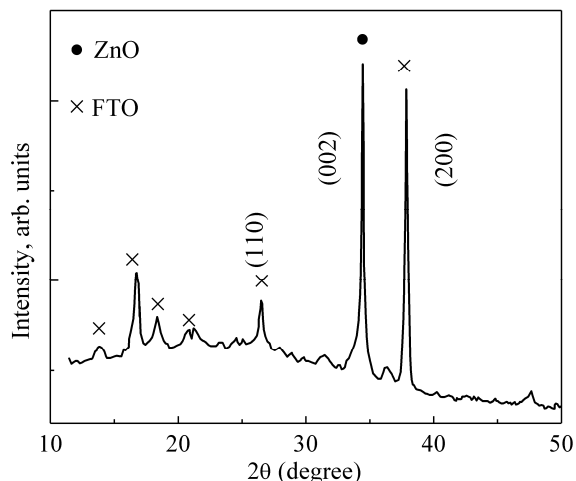


Рис.1. Дифрактограмма трехкратно отожженной структуры GZO/FTO/стекло.

сканирующим электронным микроскопом (СЭМ) VEGA TS-5130MM с системой рентгеновского энергодисперсионного микроанализа INCA Energy 300 (ЭДС). Рентгеновские дифрактограммы снимались в геометрии Брэгга–Брентано на установке Дрон-4 с излучением $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$). Толщина пленки (540 нм) измерена с помощью метода оптической интерференции, СЭМ и профилометром Ambios XP-1 (рис.1).

3. Результаты и обсуждение

Согласно данным рентгеновского дифракционного анализа, в спектрах пленок, подвергнутых отжигу, имеется практически один пик при $2\theta = 34.46^\circ$, полная ширина на уровне половинной амплитуды (FWHM) пика равна 0.34 нм. Это свидетельствует о том, что после отжига получены ориентированные текстурированные пленки GZO со структурой гексагонального вюрцита (пространственная группа $P6_3mc$) и кристаллографической осью $[001]$, перпендикулярной плоскости подложки без других дифракционных пиков, соответствующих $\text{Zn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_4$ и Ga_2O_3 .

На рис.2 показаны ВАХ структуры Ag/GZO/FTO при приложении прямого ($V > 0$) и обратного ($V < 0$) напряжения. Как видно из рис.2, ВАХ Ag/GZO/FTO до (кривая 1) и после (кривые 2, 3 и 4) отжигов заметно отличаются. I – V зависимость до отжига имеет обычный линейный характер, т.е. омическое поведение. После первого отжига всей структуры контакт становится диодным (кривая 2, рис. 2), наблюдается экспоненциальная зависимость прямой ветви ВАХ и выпрямление обратного тока. Последующие второй (кривая 3, рис. 2) и третий (кривая 4, рис.2) отжики повышают выпрямляющий эффект. Из ВАХ

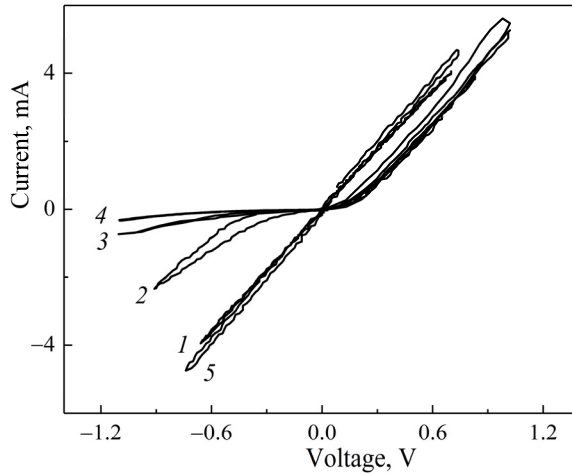


Рис.2. ВАХ структуры Ag/GZO/FTO (1 – до отжига, 2, 3 и 4 – после однократного, двукратного и трехкратного отжига всей структуры, 5 – ВАХ со свеженапыленным Ag – контактом к трехкратно отожженной пленке GZO).

видно, что после отжигов прямой ток практически остается без изменения, меняется лишь обратный ток, что связано с увеличением высоты барьера. После 3-его отжига, при напряжениях ± 0.5 В прямой ток превышает обратный более чем в 50 раз. После 4-ого отжига ВАХ практически не меняется. Важно отметить, что ВАХ структуры Ag/GZO/FTO со свеженапыленными Ag-контактами к однократно, двукратно и трехкратно отожженной пленке GZO демонстрирует четко выраженную линейную зависимость (кривая 5, рис.2). Можно сделать вывод, что наблюдаемое выпрямление на ВАХ обусловлено контактом Ag/GZO. Если предположить, что термоэлектронная эмиссия (ТЭ) является преобладающим механизмом переноса носителей заряда в структурах с барьером Шоттки, общая форма тока может быть выражена как [17]

$$I = I_0 \exp\left(\frac{qV}{nkT}\right) \left[1 - \exp\left(-\frac{qV}{kT}\right)\right], \quad (1)$$

где V – приложенное напряжение, n – коэффициент идеальности, I_0 – ток насыщения, который можно представить в виде

$$I_0 = AA^*T^2 \exp\left(-\frac{q\phi_b}{kT}\right), \quad (2)$$

q – заряд электрона, A^* – эффективная постоянная Ричардсона, равная $32 \text{ A/cm}^2\text{K}^2$ для n -типа ZnO [19], $I_0 = 5.6 \times 10^{-6} \text{ A}$, A – эффективная площадь контакта, T – температура, k – постоянная Больцмана, ϕ_b – высота барьера Шоттки при нулевом смещении. Для $V > 3kT/q$, коэффициент идеальности n , можно определить из наклона линейной зависимости $\ln(I)-V$ при прямом смещении по следующей формуле:

$$n = \frac{q}{kT} \frac{dV}{d \ln(I)}. \quad (3)$$

Высота барьера ϕ_b описывается зависимостью

$$q\phi_b = kT \ln \left(\frac{AA^*T^2}{I_0} \right), \quad (4)$$

где величина ϕ_b , вычисленная по формуле (4)б равна 0.55 eV. Коэффициент идеальности $n = 1.4$, полученный из уравнения (3) для экспоненциальной области $0.3 > V > 3kT/q$, начинает расти ($n \gg 1$) в области напряжений выше 0.3 В. Высокое значение n указывает на то, что наблюдаемый ток по величине меньше ожидаемого термоэмиссионного тока, что может быть обусловлено падением напряжения на последовательном сопротивлении R_s , имеющемся в диодной структуре. Рассмотрим более реалистичную модель с использованием функций Чонга [14], включающих последовательное сопротивление R_s , которое представляет собой сумму сопротивлений подложки, пленки GZO и контактов. Функции Чонга можно записать следующим образом:

$$\frac{dV}{d \ln(I)} = n \frac{kT}{q} + R_s I, \quad (5)$$

$$H(I) = V - \left(\frac{nkT}{q} \right) \ln \left(\frac{I}{AA^*T^2} \right), \quad (6)$$

$$H(I) = n\phi_b + IR_s. \quad (7)$$

На рис.3 построены зависимости $dV/d \ln(I)$ и $H(I)$. Проведя аппроксимацию зависимости $dV/d \ln(I)$ прямой, получим $n = 1.38$ (nkT/q соответствует точке

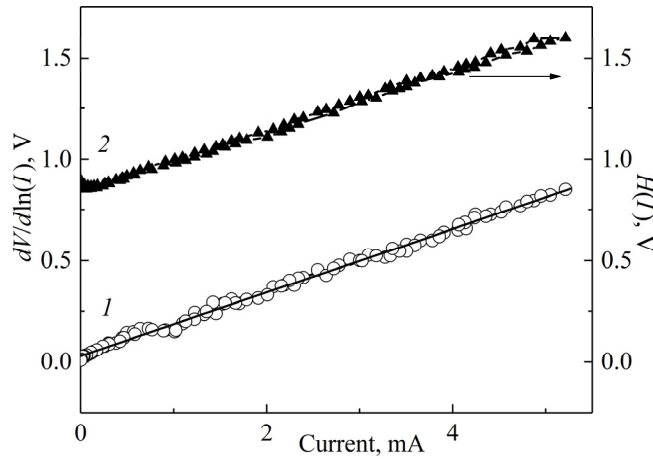


Рис.3. Зависимость $dV/d \ln(I)$ для определения коэффициента идеальности и последовательного сопротивления (1), функция $H(I)$ для определения высоты барьера (2).

пересечения с осью ординат) и $R_s = 152 \Omega$ (угол наклона прямой). Высоту барьера $\phi_b = 0.564$ эВ определили из зависимости $H(I)$ на рис.3. Коэффициент идеальности и высота барьера, полученные методом Чонга, согласуются с результатами ТЭ. Преимуществом метода Чонга является определение последовательного сопротивления, которое дает дополнительные сведения о структуре Ag/GZO/FTO наряду с высотой барьера и коэффициентом идеальности. Для оценки последовательного сопротивления и высоты барьера используется также метод Норде [15], который разработан для случая, когда влияние последовательного сопротивления на ВАХ вносит значительную ошибку в определении высоты барьера более простыми методами [15]. Для определения R_s и ϕ_b строится функция $F(V)$ в виде

$$F(V) = \frac{V}{\gamma} - \frac{kT}{q} \ln \left(\frac{I(V)}{AA^*T^2} \right), \quad (8)$$

где γ произвольный параметр $\gamma > n$, который выбирается как целое число, равное 2 для Ag/GZO диода [18,19]. Зависимость $F(V)$ трехкратно отоженной структуры представлена на рис.4. Если влияние последовательного сопротивления велико во всем диапазоне напряжений, то используется поиск минимума функции $F(V)$, который достигается при некоторых значениях напряжения и тока. Высота барьера определяется выражением:

$$\phi_b = F(V_0) + \frac{V_0}{\gamma} - \frac{kT}{q}, \quad (9)$$

где $F(V_0)$ – минимальная точка функции $F(V)$, V_0 – соответствующее напряжение.

В этом случае значение последовательного сопротивления диода Ag/GZO/FTO может быть рассчитано по следующему соотношению:

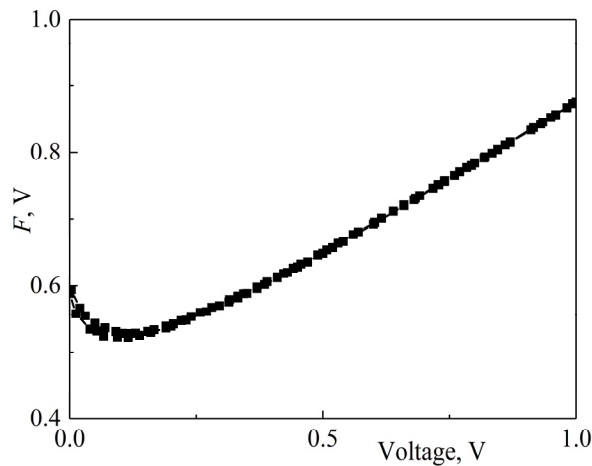


Рис.4. Зависимость функции Норде F от напряжения V .

$$R_s = \frac{kT(\gamma - n)}{qI}. \quad (10)$$

Из формул (9) и (10) получены соответственно $\phi_b = 0.542$ эВ and $R_s = 209$ Ω . Параметры барьера Шоттки, рассчитанные разными методами при комнатной температуре, представлены в таблице. Причина разброса высоты барьера связана со сложностью определения границ протяженности логарифмического участка ВАХ.

Коэффициент идеальности (n), высота барьера Шоттки (ϕ_b) и последовательное сопротивление (R_s), рассчитанные разными методами

Метод расчета	n	ϕ_b , эВ	R_s , Ω
ТЭ	1.4 ($0.3 > V > 3kT/q$)	0.55	
Чонг	1.38	0.564	152
Норде		0.542	209

Механизм проводимости Ag/GZO/FTO структуры можно определить посредством линейной аппроксимации I – V характеристики, используя механизмы проводимости Фаулера–Нордгейма ($I/V^2 \sim \exp(-1/V)$), Пула–Френкеля ($I/V \sim \exp(V^{1/2})$), Шоттки эмиссии ($I \sim \exp(V^{1/2})$) и ТОПЗ, т.е. токов, ограниченных пространственным зарядом ($I \sim V^n$, n – наклон линии) [17]. Результат линейной аппроксимации положительной ветви ВАХ на рис.5 объясняется инжекцией электронов из катода и механизмом ТОПЗ. При низких приложенных напряжениях ($V < 0.03$ В) ВАХ следует закону Ома ($n = 1$), из которого следует, что плотность тепловых свободных носителей заряда больше инжектированных. Когда приложенное напряжение превышает 0.07 В, ток увеличивается из-за инжекции

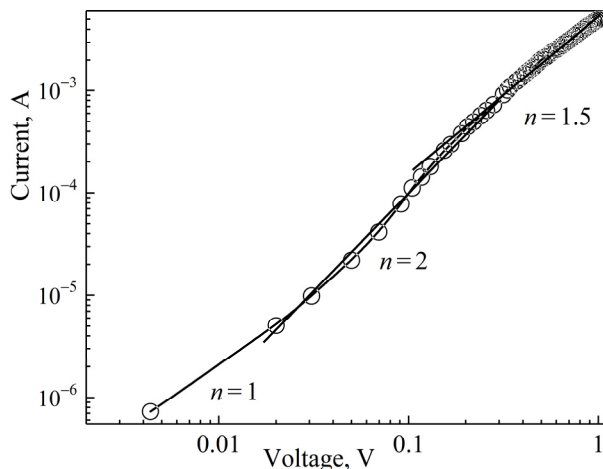


Рис.5. Прямая ветвь ВАХ ($\log I$ – $\log V$) структуры Ag/GZO/FTO в логарифмическом масштабе.

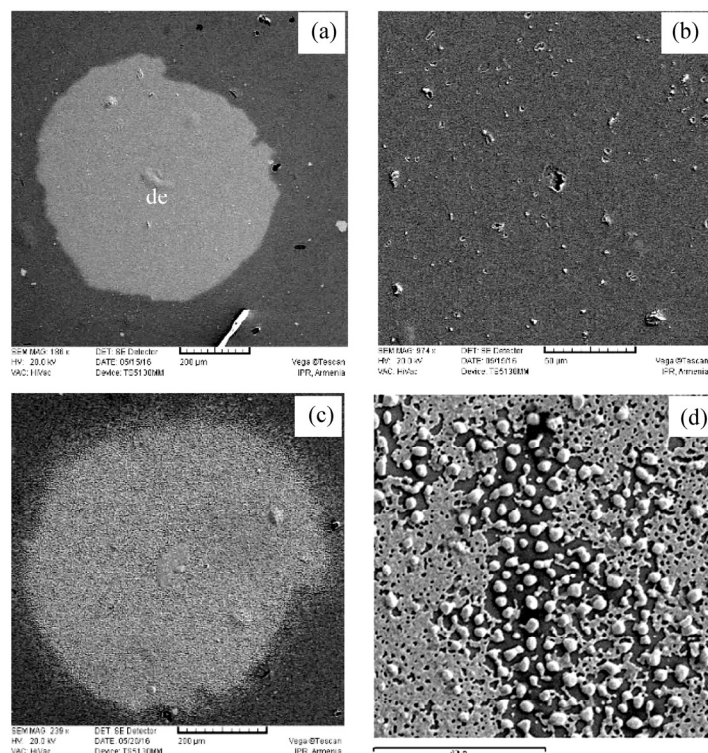


Рис.6. Микрофотографии неотожженного (а, b) и трижды отожденного (с, d) Ag электрода при 350°C в течение 1 часа на воздухе.

носителей заряда из контакта по закону Чайлда ($I \sim V^2$), когда соотношение между концентрациями свободных и захваченных неглубокими ловушками носителей заряда почти не зависит от приложенного напряжения [22]. При более высоких напряжениях (> 0.34 В) превалирует омическая проводимость ($n = 1.5$).

На рис.6 представлены микрофотографии Ag-электрода до и после отжига. Как видно из рис.6а,б поверхность неотожженного Ag-электрода гладкая и плотная, тогда как отжиг приводит к образованию микропор (рис.6с,д). Механизм перехода ВАХ от омического поведения к барьеру Шоттки в Ag/GZO/FTO полностью не выяснен и требует дальнейшего изучения. Существуют по меньшей мере две причины повышения высоты барьера с увеличением числа отжигов. Первая причина – это влияние сил электрического изображения на форму и высоту потенциального барьера [23, 24]. Вторая причина – это наличие между металлом и полупроводником промежуточного диэлектрического слоя, приводящее к падению напряжения. Можно предположить, что на границе раздела Ag/GZO под действием нагрева образуются Ag–O или Ag–Ga–Zn связи [25, 26], приводящие к возникновению межграничного слоя, обедненного электронами, что равноценно увеличению омического сопротивления контакта.

4. Заключение

Создана структура Ag/GZO/FTO, ВАХ которой имеет линейное омическое поведение. Отжиг структуры при 350°C на воздухе в течение 1 часа приводит к изменению поведения ВАХ от линейного к диодному. С помощью теории термоэлектронной эмиссии, методов Чонга и Норде определены высота барьера, коэффициент идеальности и последовательное сопротивление Ag/GZO/FTO, которые хорошо согласуются между собой. Показано, что основной механизм проводимости структуры является ТОПЗ.

Работа выполнена при финансовой поддержке РАУ за счет средств субсидий Министерства Образования и Науки Российской Федерации.

ЛИТЕРАТУРА

1. D.C. Look. *Mat. Sci. Eng. B*, **80**, 383 (2001).
2. A. Bedia, F.Z. Bedia, B.S. Benyoucef, S. Hamzaoui. *Physics. Procedia*, **55**, 53 (2014).
3. F. Tuomisto, K. Saarinen, D.C. Look, G.C. Farlow. *Phys. Rev. B*, **72**, 085206 (2005).
4. N. Aghamalyan, R. Hovsepyan, I. Gambaryan, Y. Kafadaryan, S. Petrosyan, G. Badalyan, A. Shirinyan. *J. Contemp. Phys. (Armenian Ac. Sci.)*, **45**, 33 (2010).
5. L.J. Brillson, Y. Lu. *J. Appl. Phys.*, **109**, 121301 (2011).
6. R.-H. Horng, K.-C. Shen, C.-Y. Yin, C.-Y. Huang, D.-S. Wu. *Opt. Express*, **21**, 14452 (2013).
7. A.R. Babar, P.R. Deshamukh, R.J. Deokate, D. Haranath, C.H. Bhosale, K.Y. Rajpure. *J. Phys. D Appl. Phys.*, **41**, 135404 (2008).
8. V. Bhosle, J.T. Prater, F. Yang, D. Burk, S.R. Forrest, J. Narayan. *J. Appl. Phys.*, **102**, 023501 (2007).
9. Р.К. Овсепян, Н.Р. Агамалян, Е.А. Кафадарян, Г.Г. Мнацаканян, А.А. Аракелян, С.И. Петросян, Г.Р. Бадалян. *Известия НАН Армении, Физика*, **53**, 477 (2018).
10. B. Singh, S. Ghosh. *J. Electron. Mater.*, **44**, 2663 (2015).
11. J.K. Sheu, K.W. Shu, M.L. Lee, C.J. Tun, G.C. Chi. *J. Electrochem. Soc.*, **154**, H521 (2007).
12. J. Werner, K. Ploog, H.J. Queiser. *Phys. Rev. Lett.*, **57**, 1080 (1986).
13. J.T. Lue. *Solid-State Electron.*, **23**, 263 (1980).
14. S.K. Cheung, N.W. Cheung. *Appl. Phys. Lett.*, **49**, 85 (1986).
15. H. Norde. *J. Appl. Phys.*, **50**, 5052 (1979).
16. Т.В. Бланк, Ю.А. Гольдберг. *Физика и техника полупроводников*, **41**, 1281 (2007).
17. S.M. Sze, K.K. Ng. *Physics of Semiconductor Devices*, Wiley-Interscience, 3 edition, 2006.
18. J.Y. Werner. *Appl. Phys. A*, **47**, 291 (1988).
19. S. Aydogan, K. Cinar, H. Asil, C. Coskun, A. Türüt. *J. Alloys Compd.*, **476**, 913 (2009).
20. X. Zhang, F. Hai, T. Zhang, C. Jia, X. Sun, L. Ding, W. Zhang. *Microelectron. Eng.*, **93**, 5 (2012).
21. I. Hussain, M.Y. Soomro, N. Bano, O. Nur, M. Willander. *J. Appl. Phys.*, **113**, 234509 (2013).

22. **M.A. Lampert.** Phys. Rev., **103**, 1648 (1956).
23. **P. Chattopadhyay, A. Banerjee.** Int. J. Electron., **99**, 1051 (2012).
24. **Y. Jiao, A. Hellman, Y. Fang, S. Gao, M. Käll.** Sci. Rep., **5**, 11374 (2015).
25. **V. Cosovic, D. Minic, D. Manasijevic, M. Premovic, I. Dervisevic, D. Zivkovic.** J. Alloys Compd., **632**, 783 (2015).
26. **D.K. Schroder.** Semiconductor Material and Device Characterization, John Wiley & Sons, Inc., 2006.

**ՇԻԿԱՄՇԱԿՄԱՆ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ Ag/GaZnO/FTO ԿԱՌՈՒՑՎԱԾՔԻ
ՎՈԼՏ–ԱՄՊԵՐԱՅԻՆ ԲՆՈՒԹԱԳՐԻ ՎՐԱ**

**Ն.Ր. ԱՂԱՄԱԼՅԱՆ, Ա.Կ. ՊԱՊԻԿՅԱՆ, Ռ.Կ. ՀՈՎՍԵՊՅԱՆ, Ս.Ի. ՊԵՏՐՈՍՅԱՆ,
Գ.Ր. ԲԱԴԱԼՅԱՆ, Ի.Ա. ԳԱՄԲԱՐՅԱՆ, Ե.Ա. ԿԱԳԱԴԱՐՅԱՆ**

Էլեկտրոնային ճառագայթային գոլորշիացման մեթոդի օգնությամբ ստացվել են լեզիրված ցինկի օքսիդի գալիումով լեզիրված (1.6 ատ%, GZO) հաղորդիչ թաղանթներ: Որպես վերին և ստորին էլեկտրոդներ օգտագործվում են համապատասխանաբար արծաթե և ապակյա տակդիր, որոնք պատված են ֆտորով լեզիրված անագի օքսիդով (FTO): Թաղանթները շիկամշակվել են 350°C ջերմաստիճանում՝ օդի մթնոլորտում 1 ժամվա ընթացքում: Ag/GZO/FTO կառուցվածքի վոլտ–ամպերային բնութագիրը (ՎԱԲ) ցուցաբերում են գծային կախվածություն: Ամբողջ Ag/GZO/FTO կառուցվածքի շիկամշակումը նույն պայմաններում հանգեցնում է ՎԱԲ վարքագծի փոփոխությանը Օհմայինից դիոդայինի Շոտկի արգելքով: Թերմոէլեկտրոնային արտանետումների տեսության միջոցով Չոնգի և Նորդի մեթոդներով վերլուծվել են ՎԱԲ ուղղակի շեղումը և որոշվել են իդեալականության գործակիցը, Շոտկիի արգելքի բարձրությունը և հաջորդական դիմադրությունը:

**EFFECT OF ANNEALING ON THE CURRENT–VOLTAGE
CHARACTERISTICS OF THE Ag/GaZnO/FTO STRUCTURE**

**N.R. AGHAMALYAN, A.K. PAPIKYAN, R.K. HOVSEPYAN, S.I. PETROSYAN,
G.R. BADALYAN, I.A. GAMBARYAN, Y.A. KAFADARYAN**

Using the method of electron beam evaporation, conductive films of gallium doped (1.6 at%) zinc oxide (GZO) were obtained. As the upper and lower electrodes, silver and glass substrates coated with tin oxide doped with fluorine (FTO) were used, respectively. The films were annealed at 350°C in air for 1 hour. The current–voltage (I – V) characteristics of the Ag/GZO/FTO structure revealed linear behavior. Annealing the entire structure of Ag/GZO/FTO under the same conditions leads to a change in the behavior of the I – V characteristic from ohmic to diode with a Schottky barrier. Using the theory of thermionic emission, the methods of Cheung and Norde, the I – V characteristics of forward bias are analyzed and the values of ideality factor, Schottky barrier height, and series resistance are determined.