

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ПРОВОДИМОСТИ НА ПЕРЕМЕННОМ ТОКЕ В ЛЕГИРОВАННЫХ ЛИТИЕМ ПЛЕНКАХ ОКСИДА ЦИНКА

Р.К. ОВСЕПЯН^{1,2*}, Н.Р. АГАМАЛЯН¹, А.А. АРАКЕЛЯН¹,
Т.А. ВАРТАНЯН³, Е.А. КАФАДАРЯН^{1,2}, В.Г. ЛАЗАРЯН¹,
Г.Г. МНАЦАКАНЯН¹, С. И. ПЕТРОСЯН¹, А.Р. ПОГОСЯН¹

¹Институт физических исследований НАН Армении, Аштарак, Армения

²Российско–Армянский университет, Ереван, Армения

³Национальный исследовательский университет информационных технологий,
механики и оптики, Санкт-Петербург, Россия

*e-mail: ruben.hovsepyan@gmail.com

(Поступила в редакцию 1 апреля 2025 г.)

Механизмы транспорта носителей заряда для переменного тока определены в пленках оксида цинка (ZnO) с примесью Li, которая создает акцепторные и донорные центры. Проведено сравнительное изучение применимости двух моделей – квантово-механического туннелирования (QMT) и коррелированных барьерных прыжков (CBH) – для интерпретации экспериментальных данных по электропроводности на переменном токе. На основе анализа температурной зависимости проводимости на различных частотах сделан выбор в пользу модели CBH. Изучена зависимость энергии термической активации проводимости от концентрации легирующей примеси Li в пленках ZnO. Установлено, что правило Мейера–Нельделя, связывающее предэкспоненциальный множитель в температурной зависимости проводимости на переменном токе с энергией активации, выполняется для компенсированных полупроводников, в которых одновременно существуют донорные и акцепторные центры.

1. Введение

Пленки оксида цинка (ZnO), являющиеся альтернативой широко используемым пленкам оксида индия-олова (ITO), привлекли значительный интерес как прозрачный проводящий электрод. Благодаря своей прямой запрещенной зоне (3.37 эВ) и большой энергии связи экситона 40 мэВ [1] пленки ZnO имеют большой потенциал для использования в различных областях, включая газовые датчики, светоизлучающие диоды, УФ-лазеры и устройства на поверхностных акустических волнах. Электрические свойства пленок ZnO могут быть изменены путем легирования литием, алюминием и серебром [2]. Несмотря на большое количество публикаций по изучению влияния различных примесей на физические свойства пленок ZnO [3], зависимость энергии активации в металл-оксидных полупроводниках изучена слабо. Наблюдаемое при комнатной температуре поведение проводимости объясняется прыжковым механизмом, однако примени-

мость правила Мейера–Нельделя [4] к температурной зависимости проводимости пленок ZnO на переменном токе не установлена.

Известно, что легирование литием приводит к созданию акцепторных состояний ниже зоны проводимости и электрическое поведение пленок ZnO определяется концентрацией примеси лития. Процессы генерации и рекомбинации делокализованных носителей заряда в полупроводниках с квантовыми точками лежат в основе функционирования нового поколения приборов, таких как лазеры и фотодетекторы, принцип действия которых основан на квантовых эффектах в системах низкой размерности. Такие эффекты описываются уравнением Майера–Нельделя [5].

Таким образом, представляет интерес изучение проводимости на переменном токе и применение правила Майера–Нельделя для объяснения полученных результатов по температурной зависимости проводимости в пленках ZnO. В настоящей работе исследованы механизмы проводимости в компенсированных полупроводниках оксида цинка с акцепторными и донорными центрами в частотном диапазоне от 80 до 240 МГц и температурном диапазоне 100–400 К.

2. Экспериментальная часть

Легированные литием и номинально чистые пленки ZnO были получены методом электронно-лучевого вакуумного напыления на подложках из сапфира с ориентацией (001) [1]. Используемый метод обеспечивает получение пленок с дефицитом кислорода, поэтому они подвергались послеростовому отжигу на воздухе для насыщения кислородом. Это приводит к уменьшению кислородных вакансий и, как следствие, к уменьшению донорных центров. В результате были получены компенсированные полупроводники, содержащие как донорные центры, обусловленные кислородными вакансиями, так и акцепторные центры, обусловленные ионами лития [6]. Общее изменение проводимости, обусловленное изменением концентрации делокализованных носителей, можно объяснить замещением ионов Zn^{2+} ионами Li^+ с созданием дополнительных локализованных состояний для электрона на дне зоны проводимости, что приводит к уменьшению дрейфовой проводимости [7].

XRD-измерения показали формирование гексагональной структуры ZnO и ZnO:Li и преимущественную ориентацию полученных пленок вдоль оси (002), 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 диэлектрика MgF_2 [8]. Проводимость измерялась с использованием переменного напряжения смещения при напряженности электрического поля 10 В/см. Регистрация тока осуществлялась с помощью селективного усилителя. Регистрация электрического сигнала и управление экспериментом осуществлялись с использованием DAQ системы фирмы National Instruments. Разработано математическое обеспечение и созданы виртуальные инструменты для измерения электрических характеристик пленок.

3. Результаты и их обсуждение

3.1. Частотная зависимость проводимости

Основными механизмами транспорта носителей заряда в полупроводниках являются дрейфовый механизм (дрейфовое перемещение носителей заряда под воздействием электрического поля) и прыжковый механизм перемещения носителей заряда по локализованным состояниям (проводимость осуществляется за счет прыжков носителей заряда из одного локализованного состояния в другое). Зависимость проводимости от частоты электрического поля описывается соотношением Мотта. Для всех исследованных пленок зависимость проводимости от частоты мы аппроксимируем выражением

$$\sigma_{ac}(\omega) = \sigma_{dc} + A\omega^s, \quad (1)$$

где A – константа, σ_{dc} – проводимость на постоянном токе, $\omega = 2\pi f$ – угловая частота внешнего напряжения смещения, s – показатель степени. Такой вид частотной зависимости характерен для многих широкозонных полупроводников и молекулярных материалов [9]. Существует несколько моделей для объяснения такого поведения. Модели квантово-механического туннелирования (QMT – quantum mechanical tunnelling) и коррелированных барьерных прыжков (CBH – correlated barrier hopping) широко используются для оценки частотной зависимости проводимости. Более детально прыжковая модель поляронной проводимости описана в работах [10–13, 14]. В модели QMT предполагается движение носителей заряда между двумя локализованными состояниями вблизи уровня Ферми. Согласно модели QMT, частотная зависимость проводимости должна подчиняться уравнению

$$\sigma_{ac}(\omega) = \frac{2}{3} \pi e^2 k T N_F \beta^{-5} \omega \left(\ln \frac{v_0}{\omega} \right)^4, \quad (2)$$

где e – заряд электрона, N_F – плотность локализованных состояний на уровне Ферми, β – обратная длина локализации волновой функции и v_0 – характерная частота фонона полярона. Согласно модели QMT, показатель s должен быть независимым от температуры и с постоянным значением около 0.8.

На рис. 1а представлена зависимость проводимости от частоты для пленок ZnO номинально чистых и легированных акцепторной примесью Li (0.5; 0.6; 0.8; 1 ат%). На подложку напылялись пленка оксида цинка и омические электроды (рис. 1б). Вся поверхность пленки оксида цинка и омические электроды покрывались пленкой фторида магния толщиной 400 нм. Учитывая низкую проводимость пленки MgF_2 $\sigma_{dc} = 10^{-16} \text{ (Ом}\times\text{см)}^{-1}$, покрытие образца этой пленкой не приводило к изменению результатов измерения сопротивления.

Модель CBH предполагает, что перенос заряда происходит посредством прыжка полярона через потенциальный барьер, разделяющий локализованные состояния. В модели CBH частотная зависимость определяется как

$$\sigma_{ac}(\omega) = \frac{\pi^2}{24} (N_F)^2 \varepsilon \left(\frac{8q}{\varepsilon E_g} \right)^6 \frac{\omega^s}{\tau_0}, \quad (3)$$

где E_g – оптическая ширина запрещенной зоны и ε – диэлектрическая проницаемость материала. Модель CBH определяет зависящий от температуры параметр s , который задается как

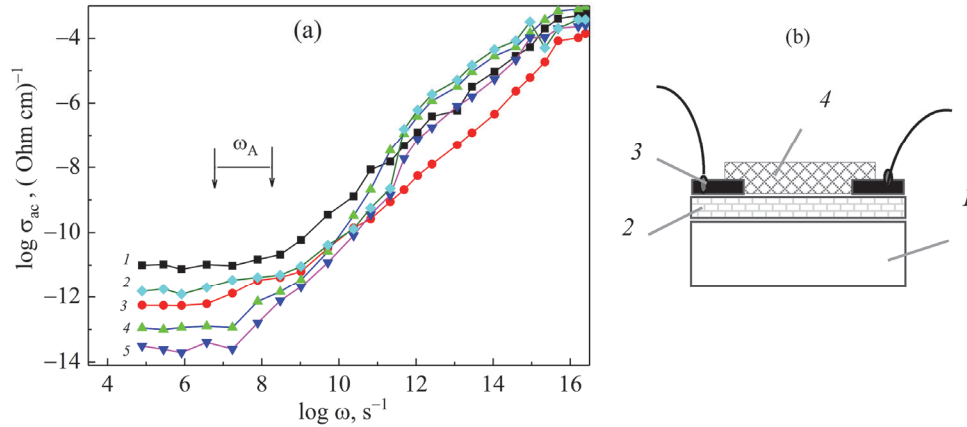


Рис.1. (а) Зависимость проводимости от частоты для чистых и легированных акцепторной примесью Li пленок ZnO (1 – ZnO, 2 – Li 0.5, 3 – Li 0.6, 4 – Li 0.8, 5 – Li 1 ат%), Стрелками обозначена частота кроссовера ω_A . (b) Схема для измерения проводимости: 1 – подложка из сапфира, 2 – пленка ZnO:Li, 3 – металлические электроды, 4 – защитное покрытие MgF₂.

$$s = \frac{6kT}{E_0 + kT \ln(\omega\tau_0)}, \quad (4)$$

где E_0 – высота барьера, k – постоянная Больцмана, τ_0 – характерное время релаксации полярона в локализованном состоянии. Прямых измерений характерного времени релаксации τ_0 для пленок ZnO нет, однако существуют измерения времени термализации свободных экситонов в структурах с квантовыми ямами для пленок ZnSe; эти измерения показали время термализации 20–100 пс. Термализация происходит путем испускания одного LO-фонона [14, 15]. Мы используем величину $\tau_0 \approx 1/\nu_0 (20\text{--}100) \times 10^{-12}$ с для расчета параметра s по формуле (4).

Точки кроссовера частоты, при которых происходит смена механизма переноса заряда и где происходит переход от независимости проводимости от частоты к степенной зависимости проводимости $\log(\sigma)$ от частоты $\log(\omega)$. Как показали измерения, частота точки кроссовера зависит от концентрации примеси лития и расположена в диапазоне $\omega_A = 1400\text{--}4630 \text{ c}^{-1}$. Чтобы определить, какой механизм более подходит для наблюдаемой частотной зависимости $\log(\sigma)$ от $\log(\omega)$, экспериментальные зависимости аппроксимировались согласно выражению (4). Параметры s были вычислены из кривых на частотах выше точки кроссовера [16–18], точка кроссовера для исследуемых образцов находилась в частотном диапазоне от $\omega_A = 1.036 \times 10^6$ до $\omega_A = 177.24 \times 10^6 \text{ c}^{-1}$ (рис.1).

Изменения параметра s с температурой для всех исследованных пленок представлены на рис.2, из которого видно, что s уменьшается с ростом температуры. Учитывая полученный результат, можно сделать вывод, что модель QMT не подходит для моделирования проводимости на переменном токе в чистых и легированных литием пленках ZnO, так как модель QMT не описывает зависимость параметра s от температуры; в этой модели s является постоянной величиной. Уменьшение параметра s с ростом температуры подтверждает, что проводимость переменного тока в исследованных пленках подчиняется модели СВН.

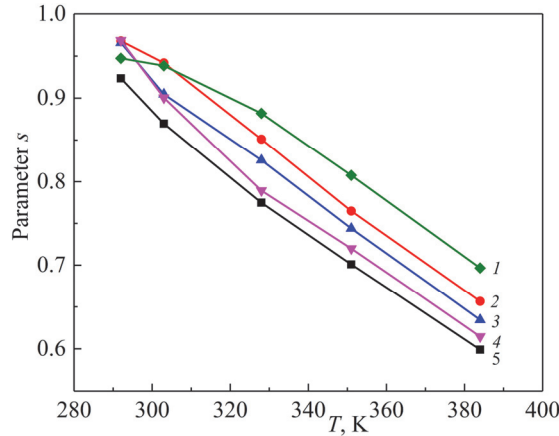


Рис.2. Температурная зависимость параметра s для пленок $\text{ZnO:Li:}I - \text{ZnO}$, 2 – Li 0.5, 3 – Li 0.6, 4 – Li 0.8, 5 – Li 1 ат%.

3.2. Температурная зависимость проводимости. Правило Мейера–Нельделя

В модели СВН зависимость проводимости σ от температуры T определяется термически активированными процессами перескока носителей заряда через барьер и описывается как

$$\sigma(T) = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_A}{kT}\right), \quad (5)$$

где константа σ_0 – предэкспоненциальный множитель, E_A – термическая энергия активации, не зависящая от температуры. Мейер и Нельдель [19, 20] обнаружили, что термическая энергия активации изменяется и ее можно соотнести с предэкспоненциальным множителем $\sigma_0(T)$ как

$$\sigma_0(T) = \sigma_{00} \exp\left(-\frac{W_{MN}}{kT_{MN}}\right), \quad (6)$$

где σ_{00} – константа, а W_{MN} – характеристическая температура Мейера–Нельделя. Этот тип зависимости наблюдался во многих термически активированных процессах [19, 20] и известен как уравнение Мейера–Нельделя. Сочетая уравнения (5) и (6), получим

$$\sigma_0 = \sigma_{00} \exp\left(-\frac{W_{MN}}{kT_{MN}}\right) \exp\left(-\frac{E_A}{kT}\right). \quad (7)$$

Применимость правила Мейера–Нельделя к измеренным данным по проводимости переменного тока была изучена путем определения термической энергии активации E_A . Для этой цели изменения проводимости на переменном токе на различных фиксированных частотах были построены на основе уравнения Аррениуса. На рис.3 представлены зависимости проводимости на фиксированных частотах от обратной температуры для пленки ZnO:Li (0.8 ат%); эта пленка имеет минимальную проводимость. Эти зависимости показывают, что перенос заряда происходит через процесс, который имеет единую энергию активации в указанном диапазоне температур. Полученные результаты свидетельствуют, что уравнение (5) можно использовать для представления температурной зависимости проводимости на переменном токе для исследованных образцов.

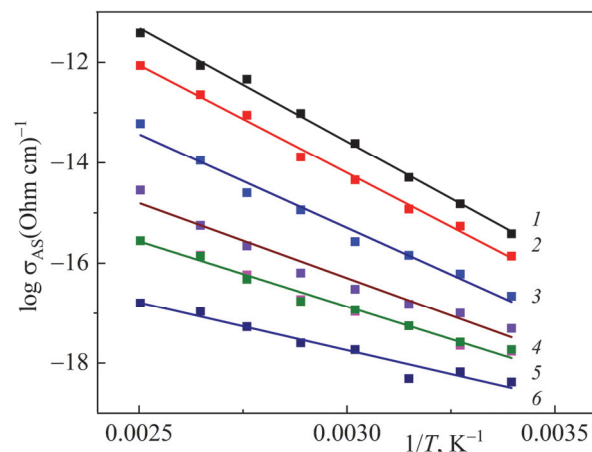


Рис.3. Зависимости проводимости пленки ZnO:Li (0.8 ат%) с минимальной проводимостью, измеренные на различных частотах переменного тока: 1 – 14×10^6 ; 2 – 10×10^6 ; 3 – 1×10^6 ; 4 – 500; 5 – 300; 6 – 80 Hz.

Методом аппроксимации экспериментальной зависимости проводимости от температуры с помощью уравнения (5) вычислялись значения энергии активации E_A и предэкспоненциального множителя σ_0 , полученные из наклона и пересечения кривых с осью абсцисс.

Зависимости полученных значений предэкспоненциального множителя σ_0 от характеристической температуры W_{MN} в модели Мейера–Нельделя показаны на рис.4. Линейная зависимость между предэкспоненциальным множителем и термической энергией активации переменного тока для образцов пленок ZnO, легированных Li с концентрациями 0.8, 0.5 и 0.6%, очевидна.

Множество работ посвящено исследованию различных моделей для объяснения правила Мейера–Нельделя. В частности, разработанная в работе [21] модель описывает температурные зависимости, подчиняющиеся правилу Мейера–

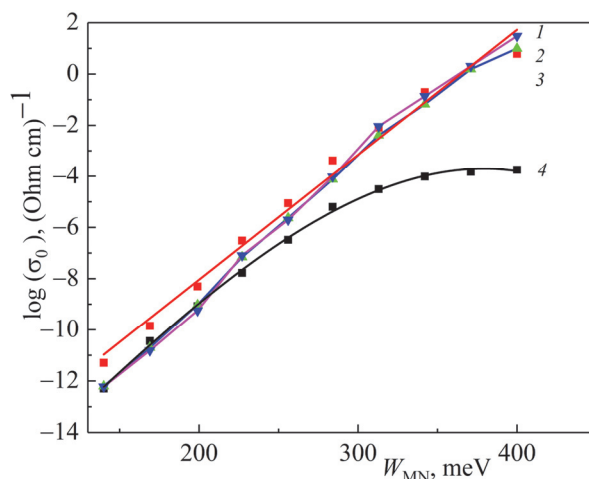


Рис.4. Зависимости предэкспоненциального множителя σ_0 от характеристической температуры W_{MN} в модели Мейера–Нельделя: 1 – ZnO; 2 – Li 0.5%; 3 – Li 0.6%; 4 – Li 0.8 ат%.

Нельделя. Анализ работы [22] показал, что аппроксимация экспериментальных результатов уравнением (5), то есть постоянной величиной σ_0 , невозможна. Поэтому аппроксимацию осуществляли согласно выражению (7), что предполагает переменную величину σ_0 . Величины изменения энергии активации демонстрируют, что аппроксимация компенсируется тем же изменением логарифма предэкспоненциального множителя из-за эффекта кинетической компенсации.

Согласно работам [23–25], происхождение правила Мейера–Нельделя в полукристаллических или аморфных полупроводниках обусловлено дальнедействующим электростатическим случайным потенциалом или экспоненциальным краем зонных состояний. Другая модель, предложенная в работе [25], предполагает, что электроны и поляроны туннелируют через межатомные барьеры и величина энергии туннелирования равна энергии активации. Здесь следует отметить, что основным недостатком вышеупомянутых моделей является то, что эти модели не могут дать универсального объяснения уравнения Мейера–Нельделя во всех полупроводниках. Таким образом, единое общее уравнение Мейера–Нельделя для всех материальных систем неприменимо. Уравнение Мейера–Нельделя описывает модель СВН, в которой перенос заряда в полупроводниках осуществляется за счет термически возбужденных электронов.

Выполнение правила Мейера–Нельделя для полученных экспериментальных данных по проводимости на переменном токе в легированных литием образцах можно объяснить экспоненциальным распределением энергетических уровней ловушек. Наличие дефектов, таких как вакансии кислорода и собственные дефекты с экспоненциальным распределением энергии, которые выступают в роли центров захвата носителей заряда, вероятно, является причиной наблюдаемой зависимости проводимости от частоты переменного тока в легированных образцах (рис.1).

Также известно, что распределение плотности состояний может быть несимметричным относительно центра зоны из-за размытия локализованных состояний на краях зоны и наличия дефектных состояний в щели. Поэтому основной вклад в экспериментально полученный предэкспоненциальный параметр вносят сдвиг уровня Ферми и температурно-зависимый сдвиг края зоны проводимости и валентной зоны [26]. Когда уровень Ферми E_F лежит ниже зоны проводимости ($\sim$ нескольких kT) или близко к минимуму эффективной плотности состояний, можно наблюдать линейное поведение предэкспоненциального параметра с изменением энергией активации. С другой стороны, если уровень Ферми лежит вблизи дна зоны проводимости или спектр плотности состояний находится вблизи дна зоны проводимости, т.е. большая часть доступных энергетических состояний для носителей заряда сосредоточена около дна зоны проводимости, линейная связь между предэкспоненциальным параметром и тепловой энергией активации уменьшается [27].

Согласно работе [28], другой причиной отклонения от линейности в зависимостях $\log(\sigma_0)$ от W_{MN} является уменьшение минимума плотности состояний. В легированных акцепторной примесью образцах возникновение потенциального барьера не происходит из-за большого количества дефектных состояний. В этом

случае уровень Ферми лежит в запрещенной зоне, где плотность состояний не сильно меняется, а перенос заряда регулируется транспортом на дне зоны проводимости. В легированных акцепторной примесью пленках (компенсированных полупроводниках) ожидаются низкие значения концентрации делокализованных электронов, из-за чего также ожидается улучшение микроструктуры пленки, что приводит к делокализации состояний на дне зоны проводимости и сдвигу уровня Ферми к краю зоны. Более низкая плотность доступных делокализованных носителей и низкое значение плотности дефектов могут вызвать значительное увеличение плотности оборванных атомных связей с дефектными центрами. В этом случае уровень Ферми лежит в области плато плотности состояний, т.е. плотность состояний электронов относительно постоянна, и это вызывает наблюдаемое отклонение от линейности в зависимостях $\log \sigma_0$ от W_{MN} .

4. Заключение

Механизм транспорта носителей заряда при протекании переменного тока в пленках ZnO, легированных акцепторной примесью Li, был изучен в температурном диапазоне от 300 до 450 К и на частотах от 80 до 14×10^6 Гц. Результаты исследования показывают, что перенос заряда в этих пленках осуществляется прыжковым механизмом за счет термически возбужденных электронов. Измеренные данные по проводимости на переменном токе были проанализированы с использованием моделей квантово-механического туннелирования (QMT) и коррелированных барьерных прыжков (СВН).

Экспериментально полученные температурные зависимости проводимости на переменном токе в легированных литием пленках ZnO продемонстрировали хорошее соответствие модели коррелированных барьерных прыжков (механизм СВН). Линейная зависимость между предэкспоненциальным множителем и термической активационной энергией в пленках с акцепторной примесью подтверждает применимость правила Мейера–Нельделя.

ЛИТЕРАТУРА

1. N.R. Aghamalyan, E.Kh. Goulanian, R.K. Hovsepyan, E.S. Vardanyan, A.F. Zerrouk. *Physica status solidi (a)*, **199**, 425 (2003).
2. N.R. Aghamalyan, H.L. Ayvazyan, T.A. Vartanyan, Y.A. Kafadaryan, H.G. Mnatsakanyan, R.K. Hovsepyan, A.R. Poghosyan. *J. Contemp. Phys.*, **58**, 274 (2023).
3. A.R. Poghosyan, R.K. Hovsepyan, N.R. Aghamalyan, Y.A. Kafadaryan, H.L. Ayvazyan, H.G. Mnatsakanyan, S.I. Petrosyan, *Proceedings SPIE*, **12229**, 122290A (2022).
4. A. Dalvi, N.P. Reddy, S.C. Agarwal. *Solid State Communications*, **152**, 612 (2012).
5. А.И. Якимов, А.В. Двуреченский, А.И. Никифоров, Г.Ю. Михалев. *Письма в ЖЭТФ*, **80**, 367 (2004).
6. R.K. Hovsepyan, N.R. Aghamalyan, S.I. Petrosyan. *J. Contemp. Phys.*, **44**, 29 (2009).
7. N.R. Aghamalyan, E.A. Kafadaryan, R.K. Hovsepyan. *Trends in Semiconductor Science*, Nova Science Publishers, New York, 81–109 (2005).
8. P. Surzhikov, A.V. Chernyavskii, S.A. Ghyngazov, T.S. Frangulyan. *Russian Physics*

- Journal, **45**, 1190 (2002).
9. **N.F. Mott, E.A. Davis.** Electronic Processes in Non-Crystalline Materials. Oxford, 1979.
 10. **A.K. Jonscher.** Thin Solid Films, **1**, 36, 1976.
 11. **R.A. Street, N.F. Mott,** Phys. Rev. Lett., **35**, 1293 (1975).
 12. **N.R. Aghamalyan, H.L. Ayvazyan, T.A. Vartanyan, Y.A. Kafadaryan, R.K. Hovsepyan, A.R. Poghosyan.** J. Contemp. Phys., **58**, 274 (2023).
 13. **S.R. Elliot.** Philos. Mag. B, **37**, 553 (1978).
 14. **P.W. Anderson.** Phys. Rev. Lett., **34**, 953 (1975).
 15. **M. Umlauff, J. Hoffmann, H. Kalt, W. Langbein.** Phys. Rev., **57**, 1391 (1998).
 16. **A.R. Sarkisian, N.R. Aghamalyan, M.N. Nersisyan, S.I. Petrosyan, A.R. Poghosyan, I.A. Ghambaryan, G.R. Badalyan, R.K. Hovsepyan, Y.A. Kafadaryan.** Applied Physics A, **130**, 207 (2024).
 17. **М.А. Ормонт, И.П. Звягин.** Физика и техника полупроводников, **49**, 449 (2015).
 18. **М.А. Ормонт.** Физика и техника полупроводников, **49**, 1314 (2015).
 19. **W. Meyer, H. Neldel.** Z. Techn. Phys B, **18**, 588 (1937).
 20. **W. Bogusz, D.E. Kony, F. Krok.** Materials Science and Engineering B, **15**, 169 (1992).
 21. **P.H. Fang.** Physics Letters A, **30**, 217 (1969).
 22. **N. Koga, J. Sestak.** Thermochemica Acta, **182**, 201 (1991).
 23. **G.G. Roberts.** J. Physics C: Solid State Physics, **4**, 167 (1971).
 24. **M.H. Cohen, E.N. Economou, C.M. Soukoulis.** J. Non-Crystalline Solids, **66**, 285 (1984).
 25. **G. Kemeny, G.B. Rosenberg.** J. Chemical Physics, **53**, 3549 (1970).
 26. **S.R. Elliott.** Physics of Amorphous Materials. London and New York, Longman Scientific & Technical, 1990.
 27. **J. Stuke.** J. Non-Crystalline Solids, **97–98**, 1 (1987).
 28. **M. Kikuchi.** J. Applied Physics, **64**, 4997 (1988).

TEMPERATURE DEPENDENCE OF AC CONDUCTIVITY IN LITHIUM-DOPED ZINC OXIDE FILMS

R.K. HOVSEPYAN, N.R. AGHAMALYAN, A.A. ARAKELYAN, T.A. VARTANYAN,
Y.A. KAFADARYAN, V.G. LAZARYAN, H.G. MNATSAKANYAN,
S.I. PETROSYAN, A.R. POGHOSYAN

The mechanisms of charge carrier transport for alternating current in zinc oxide (ZnO) films with Li impurity, which creates acceptor and donor centers, are determined. A comparative study of the applicability of two models, quantum mechanical tunneling (QMT) and correlated barrier hopping (CBH), for interpreting experimental data on alternating current electrical conductivity is carried out. Based on the analysis of the temperature dependence of conductivity at different frequencies, a choice was made in favor of the CBH model. The dependence of the thermal activation energy of conductivity on the concentration of the doping impurity Li in ZnO films is studied. It is established that the Meyer–Neldel rule, which relates the pre-exponential factor in the temperature dependence of alternating current conductivity to the activation energy, is fulfilled for compensated semiconductors in which donor and acceptor centers exist simultaneously.