

Проводимость нанокристаллического ZnO(Ga)

© Н.А. Воробьева[†], М.Н. Румянцева, П.А. Форш*, А.М. Гаськов

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова (химический факультет),
119991 Москва, Россия

* Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова (физический факультет),
119991 Москва, Россия

(Получена 23 июля 2012 г. Принята к печати 13 августа 2012 г.)

Методом соосаждения из водных растворов с последующим отжигом при 250°C были синтезированы нанокристаллические порошки оксида цинка с разным содержанием галлия — ZnO(Ga). Зависимость проводимости образцов от содержания галлия является немонотонной. Исследованы температурные зависимости проводимости. Введение небольшого количества галлия (0.33–0.50 ат%) приводит к уменьшению величины энергии активации и высоты „эффективного“ потенциального барьера между нанокристаллами по сравнению с оксидом цинка, затем происходит их увеличение с ростом содержания галлия. Полученные данные объяснены на основе модели неоднородного полупроводника с крупномасштабными флуктуациями потенциала.

1. Введение

Оксид цинка является перспективным функциональным широкозонным полупроводником, обладающим уникальными оптическими и электрическими свойствами. Материалы на основе оксида цинка находят широкое применение как оптоэлектронные преобразователи и прозрачные электроды. Особый интерес представляет возможность применения оксида цинка для создания высокочувствительных и селективных газовых сенсоров резистивного типа. Оксид цинка обладает проводимостью *n*-типа, что связано с образованием вакансий кислорода и межузельных атомов цинка, а также с неконтролируемым содержанием атомов водорода, в случае если при получении используются водородсодержащие компоненты [1–3]. Одним из способов увеличения проводимости оксида цинка является его легирование донорными примесями, как правило, элементами III группы [4]. Весьма перспективным является введение в ZnO галлия, поскольку это позволяет достичь больших значений удельной проводимости ($8 \cdot 10^3 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$) [5].

С точки зрения газовых сенсоров наибольшим потенциалом обладают нанокристаллические материалы с высокой удельной площадью поверхности, с размерами нанокристаллов от нескольких единиц до десятков нанометров [6]. Однако в литературе отсутствуют систематические исследования влияния галлия на электрофизические свойства таких образцов. В данной работе исследована проводимость образцов нанокристаллического ZnO(Ga) с различным содержанием галлия и размером кристаллитов от 5 до 12 нм и установлена корреляция между электрофизическими свойствами и составом образцов.

2. Исследованные образцы и методика эксперимента

Нанокристаллические порошки ZnO с различным содержанием галлия получали методом соосажде-

ния из водных растворов нитратов цинка $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ (1.2 М) и галлия $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ (0.2 М) с использованием NH_4HCO_3 в качестве осадителя, с последующим отжигом при 250°C в течение 24 ч. Определение катионного состава образцов проведено методами масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS, inductively coupled plasma mass spectrometry) и эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-OES, inductively coupled plasma optical emission spectrometry). Катионный состав образцов представлен в виде доли галлия от общего числа катионов: $x = ([\text{Ga}]/([\text{Ga}] + [\text{Zn}])) 100\%$.

Фазовый состав образцов исследовали методом рентгеновской дифракции на дифрактометре ДРОН-4-07 с использованием излучения $\text{CuK}\alpha$ (длина волны 1.5418 Å). Диапазон измерений от 10 до 70° 2θ с шагом 0.1°. Размер кристаллических зерен оксида цинка оценили из уширений рефлексов на дифрактограммах по формуле Шерера:

$$d_{\text{XRD}} = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta}, \quad (1)$$

где d_{XRD} — средний размер кристаллического зерна, β — ширина дифракционного максимума на половине высоты (за вычетом приборного уширения), λ — длина волны рентгеновского излучения (1.5418 Å), θ — дифракционный угол, отвечающий максимуму пика, $k = 0.9$. Расчет проводили по рефлексу ZnO (100).

Для исследования электрофизических свойств образцы наносили в виде пасты на микроэлектронный чип, представляющий собой диэлектрическую подложку из Al_2O_3 с платиновыми контактами и платиновым меандром в качестве нагревателя. Толстые пленки сушили на воздухе при 30°C в течение 48 ч, затем для полного удаления связующего (раствор α -терпинеола в этаноле) нагревали со скоростью 2.8°C/мин до 450°C и выдерживали при этой температуре в течение 3 ч.

Исследование электрофизических свойств материалов проводили в атмосфере сухого воздуха на постоянном токе в режиме стабилизированного напряжения в автоматизированной проточной ячейке, при постоянном

[†] E-mail: natali.vorobyeva@gmail.com

потоке воздуха 100 мл/мин. Для создания заданных стабильных потоков воздуха использовали электронные газовые расходомеры фирмы Bronkhorst.

3. Результаты и их обсуждение

На дифрактограммах образцов с различным содержанием галлия присутствует только одна фаза — оксид цинка (вюрцит). Зависимость размеров кристаллитов оксида цинка $d_{XRD}(ZnO)$ от содержания галлия представлена в таблице. Уменьшение размеров кристаллических зерен ZnO при увеличении содержания галлия может быть связано с сегрегацией галлия, не вошедшего в кристаллическую структуру оксида цинка, на поверхности зерен. Это обусловлено уменьшением общей свободной энергии поверхности зерен в местах сегрегации примеси, а также сокращением суммарной величины площади контакта между собственными кристаллитами ZnO. Наличие примесей на поверхности растущих кристаллитов замедляет скорость их роста в условиях изотермического отжига вследствие так называемого диффузионного торможения Смита–Зенера [7], согласно которому максимальный размер кристаллического зерна определяется объемной долей и размером частиц, сегрегированных на поверхности растущих кристаллитов.

На рис. 1 показаны зависимости проводимости G образцов от содержания галлия при температурах 30 и 500°C. Наблюдаемое изменение G при постоянной температуре T является немонотонным. Общий характер зависимости при указанных температурах сохраняется: при введении небольшого количества галлия ($x < 1.0$ ат%) происходит заметное увеличение проводимости по сравнению с чистым оксидом цинка, затем происходит уменьшение проводимости с ростом x . Линии на рисунке отражают тенденцию в изменении проводимости в зависимости от содержания галлия. Разброс экспериментальных значений электропроводности может быть связан с некоторым различием в толщине полученных пленок (на рисунке представлены значения не удельной, а полной проводимости).

Рост проводимости при $x < 1.0$ ат%, по-видимому, обусловлен увеличением концентрации свободных носителей заряда, поскольку галлий является донорной

Зависимость размера кристаллитов ZnO от содержания галлия

№ образца	x , ат% [Ga]/([Ga] + [Zn])	$d_{XRD}(ZnO)$, нм
1	0	11 ± 1
2	0.33 ± 0.03	10 ± 1
3	0.50 ± 0.05	10 ± 1
4	1.0 ± 0.1	9 ± 1
5	2.4 ± 0.2	9 ± 1
6	3.1 ± 0.2	9 ± 1
7	4.1 ± 0.3	7 ± 1
8	4.3 ± 0.3	7 ± 1
9	9.5 ± 0.6	6 ± 1

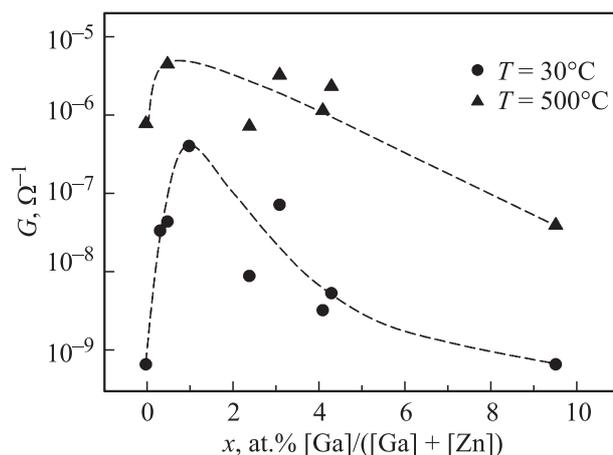


Рис. 1. Зависимости проводимости, измеренной при температурах 30 и 500°C, нанокристаллического ZnO от содержания в нем галлия.

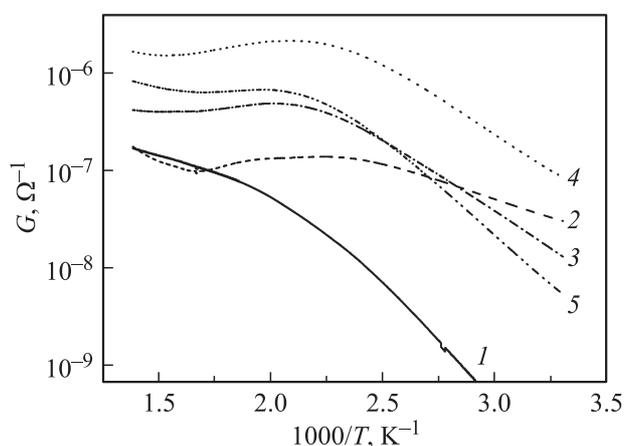
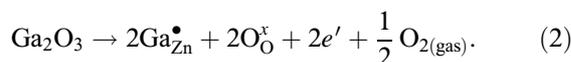


Рис. 2. Температурные зависимости проводимости нанокристаллического ZnO с различным содержанием галлия, ат% [Ga]/([Ga] + [Zn]): 1 — 0, 2 — 0.33, 3 — 2.4, 4 — 3.1, 5 — 4.3.

примесью согласно общепринятой модели: галлий занимает катионные позиции в решетке оксида цинка [4] (обозначения точечных дефектов приведены по Креггеру–Винку):



Дальнейшее уменьшение проводимости с увеличением содержания галлия при $x > 1.0$ ат% может быть связано с образованием сегрегации галлийсодержащих фаз на поверхности нанокристаллических зерен и увеличением межзеренных барьеров.

Для более детального анализа влияния галлия на электропроводность оксида цинка исследованы температурные зависимости проводимости. С целью облегчения восприятия представлены данные для части исследованных образцов (рис. 2), в остальных случаях зависимости имеют аналогичный вид. Температурные зависимости проводимости ZnO(Ga) в сухом воздухе в интервале

30–450°C имеют сложный вид. Можно выделить три участка:

- 1) увеличение проводимости на начальном этапе повышения температуры (30–200°C),
- 2) уменьшение проводимости (средний интервал температур 200–350°C),
- 3) увеличение проводимости ($T > 350^\circ\text{C}$).

Аналогичные зависимости проводимости образцов от температуры наблюдались в работах [8–13]. Уменьшение проводимости с ростом температуры в интервале температур 200–350°C может быть связано с влиянием хемосорбции кислорода [10] и десорбции паров воды с поверхности нанокристаллических зерен полупроводника [11], с наличием двух типов дефектов, определяющих проводимость материала в разных температурных интервалах [13]; с неравновесным заполнением примесных центров [14]. Объяснение данного эффекта возможно и с применением барьерной модели [14].

В температурном интервале $T = 30\text{--}140^\circ\text{C}$ проводимость ZnO и ZnO(Ga) имеет активационный характер. Из полученных данных по уравнению Аррениуса $\ln G \propto -E_a/k_B T$, где k_B — постоянная Больцмана, были рассчитаны величины энергии активации E_a . Для нелегированного нанокристаллического ZnO энергия активации составила 0.48 эВ. Такое значение E_a представляет собой величину, значительно меньшую половины ширины запрещенной зоны ZnO ($E_g = 3.4$ эВ). Объяснение полученного значения можно привести на основании модели неоднородного полупроводника с крупномасштабными флуктуациями потенциала, в котором происходит плавное искривление зон с образованием случайного потенциального рельефа [14,15]. Движение электрона в искривленной зоне возможно в том случае, если его энергия превышает некоторое критическое значение, называемое классическим уровнем протекания для электронов. Положение уровня протекания определяется характером потенциального рельефа. Электрон с энергией, превышающей уровень протекания, может пройти над „горбами“ потенциального рельефа или обойти их [15]. Определенная из температурной зависимости проводимости энергия активации является энергией активации носителей с уровня Ферми на уровень протекания. Зависимость полученных величин E_a от содержания галлия в образцах ZnO(Ga) приведена на рис. 3. При введении минимального количества галлия ($x = 0.33$ ат.%) значение энергии активации проводимости резко уменьшается до 0.14 эВ и сохраняется близким (0.16–0.19 эВ) вплоть до концентрации Ga $x = 1.0$ ат.%. При дальнейшем увеличении x наблюдается рост E_a . В рамках барьерной модели неоднородного полупроводника величина E_a определяется положением уровня Ферми и уровня протекания. При введении малых количеств галлия ($x < 1.0$ ат.%) — донорной примеси — происходит увеличение концентрации носителей заряда в соответствии с уравнением (2), что приводит к повышению уровня Ферми и, соответственно, уменьшению величины энергии активации. С ростом доли галлия

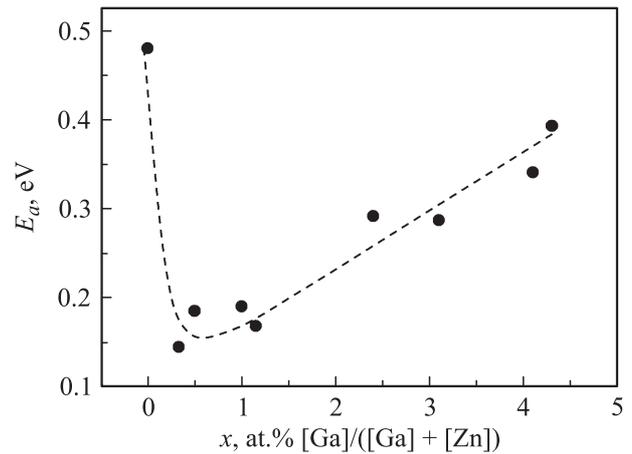


Рис. 3. Зависимость энергии активации проводимости, определенной в области температур $T = 30\text{--}140^\circ\text{C}$, нанокристаллического ZnO от содержания в нем галлия.

в катионном составе образца происходит увеличение дефектности границ зерен ZnO (о чем свидетельствует уменьшение размеров кристаллических зерен, оцененное из данных рентгеновской дифракции) и образование сегрегаций широкозонных галлийсодержащих фаз ($E_g(\text{Ga}_2\text{O}_3) = 4.8$ эВ [16], $E_g(\text{ZnGa}_2\text{O}_4) = 4.0$ эВ [17]) на поверхности нанокристаллических зерен ZnO, что приводит к изменению потенциального рельефа, повышению уровня протекания и, соответственно, росту E_a .

Одним из подходов для исследования потенциального рельефа в системе ZnO(Ga) является метод термостимулированных измерений проводимости (англ. „temperature-stimulated conductance measurements“) [18,19], который позволяет определить некую „эффективную“ величину энергетического барьера между зернами нанокристаллического ZnO(Ga). В этом методе проводимость измеряется как функция времени после резкого изменения температуры образца. Для анализа полученных данных используется модель, описанная в работе [18]. Предполагается, что в уравнении

$$G = G_0 \exp(-eV_s/k_B T), \quad (3)$$

где eV_s — потенциальный барьер между нанокристаллами; G_0 — коэффициент, учитывающий объемную проводимость материала, величина барьера и коэффициент G_0 при резком переключении температуры изменяются медленнее, чем температура полупроводника. Исходя из этого предполагается, что величина барьера $eV_s(T_f, 0)$ при конечной температуре T_f в начальный момент времени $t = 0$ при переключении температуры совпадает со значением $eV_s(T_1, \infty)$ после длительного выдерживания при исходной температуре T_1 [18]. Величина барьера при температуре T_1 может быть оценена по формуле [18]

$$\ln G_p/G_i = -eV_s(T_1, \infty)[1/k_B T_f - 1/k_B T_1], \quad (4)$$

где G_i — значение проводимости после длительного выдерживания образца при исходной температуре T_1 ; G_p — значение проводимости в момент време-

ни $t = 0$, соответствующий переключению температуры с T_1 на T_f , рассчитанное экстраполяцией полученных кинетических кривых к значению времени $t = 0$.

Для образцов ZnO и ZnO(Ga) были исследованы зависимости проводимости от времени при резком переключении температуры от 500 до 200, 220 и 240°C (рис. 4). На рис. 5 приведена зависимость $\ln G_p/G_i$ от $1/T$ для образца ZnO(Ga) ($x = 4.3$ ат%). Также на графике показана точка, соответствующая значению $\ln G_p/G_i = 0$ при $T = 500^\circ\text{C}$. Полученные значения удовлетворительно описываются линейной функцией в координатах $\ln G_p/G_i - 1/T$, соответствующих уравнению (4), что по тангенсу угла наклона прямой позволяет определить величину энергетического барьера. Зависимость полученных значений eV_s от содержания галлия в нанокристаллическом ZnO представлена на рис. 6. При вве-

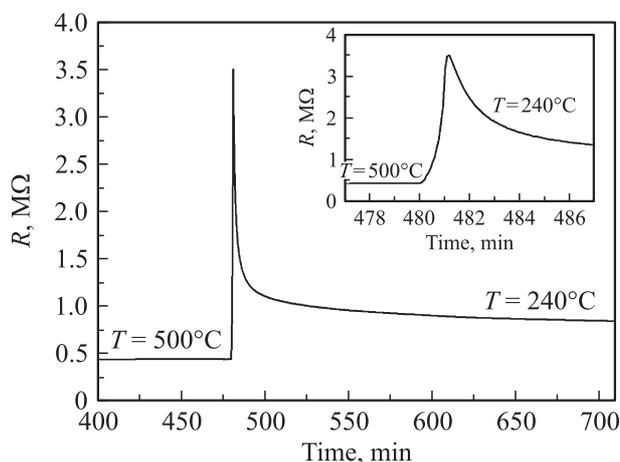


Рис. 4. Зависимость сопротивления R образца ZnO(Ga) ($x = 4.3$ ат%) от времени при переключении температуры от 500 до 240°C. На вставке — увеличенный участок графика, соответствующий переключению температуры.

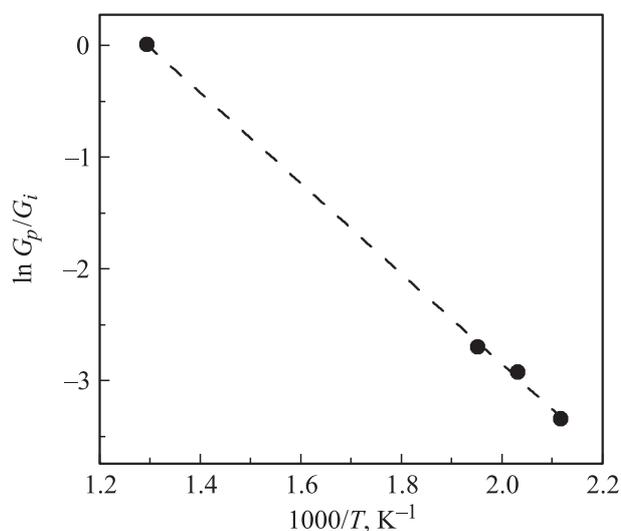


Рис. 5. Зависимость $\ln G_p/G_i$ от $1/T$ для образца ZnO(Ga) ($x = 4.3$ ат%).

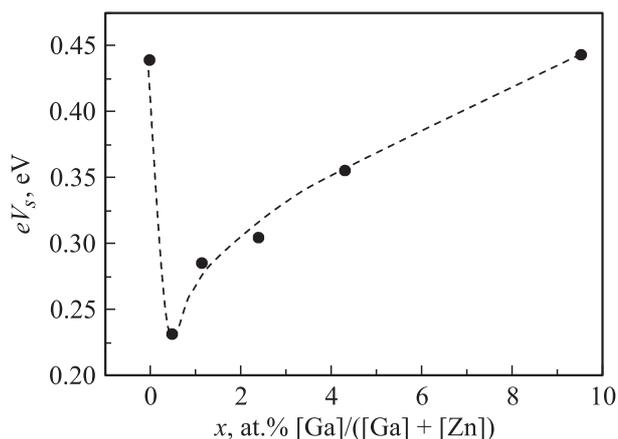


Рис. 6. Зависимость „эффективных“ величин барьера eV_s при $T = 500^\circ\text{C}$ от содержания галлия в ZnO(Ga).

дении минимального количества галлия ($x = 0.33$ ат%) наблюдается резкое уменьшение eV_s по сравнению с ZnO от 0.44 до 0.23 эВ, затем с ростом x наблюдается увеличение значений энергетического барьера.

Зависимости энергии активации проводимости, определенной из температурной зависимости проводимости (рис. 3), и величины барьера, определенной для температуры 500°C (рис. 6), от содержания галлия в образцах очень схожи. Такое изменение электрофизических свойств в зависимости от состава может быть обусловлено изменением дефектности и состава границ зерен нанокристаллического ZnO(Ga).

4. Заключение

Проведены систематические исследования влияния галлия на проводимость нанокристаллического оксида цинка. Введение галлия в ZnO позволяет увеличить электропроводность ZnO на два-три порядка. Зависимость проводимости от содержания Ga в образцах имеет немонотонный характер. Максимальная величина электропроводности получена для образца состава $x = 1.0$ ат% и размером кристаллитов 9 ± 1 нм.

Система ZnO(Ga) рассмотрена на основе модели неоднородного полупроводника с крупномасштабными флуктуациями потенциала. Величина энергии активации может определяться модуляцией зонного рельефа. Из температурных зависимостей проводимости определены энергии активации носителей с уровня Ферми на уровень протекания, из термостимулированных измерений проводимости оценены „эффективные“ величины потенциальных барьеров. Установлено, что зависимости энергии активации и „эффективной“ величины потенциальных барьеров от содержания галлия имеют схожий характер.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 12-03-00481.

Список литературы

- [1] Ü. Özgür, Ya.I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M.A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.-J. Cho, H. Morkoç. *J. Appl. Phys.*, **98**, 041 301 (2005).
- [2] A.F. Kohan, G. Ceder, D. Morgan, C.G. Van de Walle. *Phys. Rev. B*, **61**, 15 019 (2000).
- [3] C.G. Van de Walle. *Physica B*, **308-310**, 899 (2001).
- [4] K. Ellmer. In: *Handbook of transparent conductors*, ed. by D.S. Ginley, H. Hosono, D.C. Paine (N.Y., Springer, 2010) p. 19.
- [5] B.M. Ataev, A.M. Bagamadova, A.M. Djabrailov, V.V. Mamedov, R.A. Rabadanov. *Thin Sol. Films*, **260**, 19 (1995).
- [6] J.B. Baxter, C.A. Schmuttenmaer. *J. Phys. Chem. B*, **110**, 25 229 (2006).
- [7] M. Miodownik, E.A. Holm, G.N. Hassold. *Scripta Mater.*, **42**, 1173 (2000).
- [8] M.C. Carotta, A. Cervi, V. di Natale, S. Gherardi, A. Giberti, V. Guidi, D. Puzzovio, B. Vendemiati, G. Martinelli, M. Sacerdoti, D. Calestani, A. Zappettini, M. Zhaç, L. Zanotti. *Sensors Actuators B*, **137**, 164 (2009).
- [9] M. Caglar, S. Ilican, Y. Caglar, F. Yakuphanoglu. *Appl. Surf. Sci.*, **255**, 4491 (2009).
- [10] P.P. Sahay, R.K. Nath. *Sensors Actuators B*, **134**, 654 (2008).
- [11] M. Nakagawa, H. Mitsuho. *Surf. Sci.*, **175**, 157 (1986).
- [12] A. Sawalha, M. Abu-Abdeen, A. Sedky. *Physica B*, **404**, 1316 (2009).
- [13] S. Ilican, M. Caglar, Y. Caglar. *Appl. Surf. Sci.*, **256**, 7204 (2010).
- [14] М.К. Шейнкман, А.Я. Шик. *ФТП*, **10** (2), 209 (1976).
- [15] В.Л. Бонч-Бруевич, И.П. Звягин, Р. Кайпер, А.Г. Миронов, Р. Эндерлайн, Б. Эссер. *Электронная теория неупорядоченных полупроводников* (М., Наука, 1981).
- [16] E.G. Villora, K. Shimamura, Y. Yoshikawa, T. Ujiie, K. Aoki. *Appl. Phys. Lett.*, **92**, 202 120 (2008).
- [17] Z. Yan, H. Takei, H. Kawazoe. *J. Am. Ceram. Soc.*, **81** (1), 180 (1998).
- [18] P.K. Clifford, D.T. Tuma. *Sensors Actuators B*, **3**, 255 (1982/83).
- [19] V. Lantto, P. Romppainen, S. Leppävuori. *Sensors Actuators B*, **14**, 149 (1988).

Редактор Т.А. Полянская

Conductivity of nanocrystalline ZnO(Ga)

N.A. Vorobyeva, M.N. Rumyantseva, P.A. Forsh*,
A.M. Gaskov

Lomonosov Moscow State University
(Chemistry Department),
119991 Moscow, Russia

* Lomonosov Moscow State University
(Department of Physics),
119991 Moscow, Russia

Abstract Nanocrystalline powders of zinc oxide with different gallium content — ZnO(Ga) were synthesized by co-precipitation method from aqueous solution followed by thermal annealing at 250°C. The dependence of samples conductivity on the gallium content has non-monotonous character. The temperature dependence of conductivity is investigated. Addition of small amount of gallium (0.33–0.50 at.%) leads to the decrease of activation energy of conductivity and the height of „effective“ potential barrier between nanocrystals in comparison with zinc oxide, then these values increase with gallium content. The model of inhomogeneous semiconductor with large-scale fluctuations of potential was used to discuss the data.