

03,08

## Влияние кислорода и температуры подложки на электрические свойства тонких пленок ZnO, полученных ионно-лучевым напылением

© В.А. Макагонов, К.С. Габриельс, Ю.Е. Калинин, А.Ю. Лопатин, В.А. Окорочков

Воронежский государственный технический университет,  
Воронеж, Россия

E-mail: lopatin-ayu@mail.ru

Поступила в Редакцию 29 октября 2025 г.  
В окончательной редакции 7 декабря 2025 г.  
Принята к публикации 10 декабря 2025 г.

Исследовано влияние парциального давления реактивного газа (кислорода) в камере напыления и температуры подложки на электропроводность, подвижность носителей заряда и термоэдс тонких пленок оксида цинка ( $ZnO$ ), полученных методом ионно-лучевого распыления. Синтезированные пленки являются нанокристаллическими и характеризуются гексагональной кристаллической решеткой вюрцита и текстурой с преобладающей осью  $\langle 0001 \rangle$ , перпендикулярной плоскости пленки. Электронно-микроскопический анализ подтвердил формирование нанокристаллической структуры с характерной текстурой роста.

Установлено, что в исследованных образцах доминирующим механизмом переноса заряда является прыжковая проводимость с переменной длиной прыжка по локализованным состояниям вблизи уровня Ферми, что подтверждается: линейностью зависимостей  $\ln(\rho/\rho_o)(T^{-1/4})$  и  $S(T^{1/2})$ , а также низкими значениями плотности локализованных состояний на уровне Ферми  $g(E_F) \sim 10^{17} \text{ eV}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3}$ . Проведены оценки основных модельных параметров исследованных пленок: характерной температуры  $B$ , плотности состояний на уровне Ферми  $g(E_F)$ , длины прыжка и радиуса локализации. Установлено, что увеличение парциального давления кислорода в газовой смеси приводит к уменьшению  $g(E_F)$ , а повышение температуры подложки способствует росту плотности электронных состояний.

**Ключевые слова:** оксид цинка, электрические свойства, термоэдс, плотность электронных состояний.

DOI: 10.61011/FTT.2025.12.62412.304-25

### 1. Введение

Оксид цинка ( $ZnO$ ) продолжает вызывать повышенный интерес исследователей благодаря ряду существенных достоинств. Оксид цинка имеет рекордную среди бинарных полупроводников энергию связи экситона — 60 мэВ, что является предпосылкой для создания устройств, эффективно работающих при температурах до 700 °C [1], обладает широкой запрещенной зоной ( $\sim 3.37 \text{ eV}$ ) и стабильностью в агрессивных средах [2]. Кроме того,  $ZnO$  податлив к химическому травлению, безвреден и относительно недорог, что делает его привлекательным для создания самых разнообразных приборов электронной техники [3]. С практической точки зрения, оксид цинка является перспективным материалом для электродов прозрачной электроники, чувствительных слоев газовых и биологических сенсоров, катализаторов, детекторов рентгеновского и  $\gamma$ -излучений [4–6], а также других применений [7,8].

Известно, что электропроводность пленок оксида цинка существенно зависит от условий их синтеза [9]. При этом значения электропроводности, представленные в литературе, изменяются от типичных для вырожденных полупроводников с зонным механизмом проводимости до очень малых, характерных для изоляторов

с активационной или прыжковой проводимостью [10]. Это указывает на то, что при определенном уровне дефектности в пленках оксида цинка может происходить локализация подвижных носителей заряда. Вместе с тем механизмы этой локализации и параметры локализованных электронных состояний остаются малоизученными, в то время как их понимание важно для получения пленок с более высокой подвижностью электронов и разработки технологии их синтеза.

Для получения пленок оксида цинка используются различные методы: молекулярно-лучевая эпитаксия [11], магнетронное распыление [12], осаждение из газовой фазы [13], включая металлоорганику и импульсное лазерное напыление [14], а также другие [15,16]. Однако качество тонких пленок  $ZnO$ , полученных методами физического или химического осаждения, существенно зависит от параметров синтеза, включая температуру подложки, давление и состав газовой среды. Особенно важна роль кислорода, который влияет на стехиометрию материала, концентрацию дефектов и, как следствие, на его электронные и оптические характеристики [17]. Недостаток кислорода приводит к образованию вакансий кислорода ( $V_O$ ) и межузельных атомов цинка ( $Zn_i$ ), что увеличивает плотность локализованных состояний в запрещенной зоне и снижает подвижность носителей

заряда. Напротив, избыток кислорода может вызывать формирование поверхностных оксидов или вторичных фаз, нарушающих кристаллическую структуру [18]. Современные исследования показывают, что оптимизация содержания кислорода в камере синтеза позволяет улучшить структурное совершенство пленок ZnO и контролировать их электрические свойства. Например, при использовании реактивного магнетронного распыления с регулируемым потоком кислорода достигается высокая кристаллическая чистота и однородность пленок [19].

Актуальность настоящего исследования обусловлена необходимостью установления количественных закономерностей между содержанием кислорода при синтезе, температурой подложки и электронной структурой пленок ZnO. Решение этой задачи позволяет создавать материалы с заданными характеристиками для приложений в транзисторах, солнечных элементах, элементах энергонезависимой памяти (RRAM) и газовых сенсорах. Предварительные исследования показали, что для пленок оксида цинка, полученных методом ионно-лучевого распыления, несмотря на кристаллическую структуру, при температурах выше комнатной реализуется прыжковый механизм проводимости по локализованным состояниям вблизи уровня Ферми с переменной длиной прыжка. Использование уже отработанной методики позволило из результатов температурных зависимостей электропроводности экспериментально определить плотность локализованных состояний и ее изменение в зависимости от технологических параметров напыления пленок. С учетом вышесказанного, целью работы стало изучение зависимости плотности электронных состояний от температуры подложки для образцов, синтезированных при различных концентрациях кислорода, с последующим анализом механизмов формирования дефектов и их влияния на проводимость. Для достижения поставленной цели использовался метод ионно-лучевого напыления в условиях контролируемой атмосферы, а также комплексные исследования структурных и электронных свойств, включая рентгеновскую дифракцию [20].

## 2. Методика эксперимента

Для получения экспериментальных образцов использовался метод ионно-лучевого напыления, реализуемого на базе вакуумного поста УВН-2М, устройство которого подробно описано в работе [21]. В качестве подложек использовали ситалл марки СТ-50 (образцы для измерения электрических свойств и эффекта Холла) и окисленный кремний (для исследования структуры) ориентации (001). При получении тонких пленок была использована водоохлаждаемая мишень, состоящая из пластин керамики ZnO. Осаждение производилось на подогреваемую подложку, температура которой поддерживалась равной  $T_{\text{sub}} = 200, 300, 400, 500^\circ\text{C}$  для различных напылений. Газовая атмосфера в камере напыления создавалась следующим образом: предварительно

рабочий объем вакуумировался до давления остаточных газов  $10^{-7}$  Торр, затем через программно-управляемые натекатели напускались рабочий газ — аргон чистотой 99.9995 % до давления  $7 \cdot 10^{-4}$  Торр и кислород чистотой 99.9999 % в пределах от 0 до 10 % от рабочего. Подложки располагались вертикально на подложкодержателе, который перемещает их в зоны напыления или зону ионной очистки с заданной скоростью. Перед нанесением пленки производилась ионная очистка подложек в течение 5 min. Параметры работы ионных источников были: ускоряющее напряжение 2.0 kV, ток плазмы 60 mA. Скорость нанесения материала составляла  $\sim 0.5 \mu\text{m}$  в час. Толщина полученных пленок была измерена на интерферометре МИИ-4 и составляла  $\sim 0.8 \mu\text{m}$ .

Для исследования структуры и фазового состава полученных образцов применялись методики рентгеноструктурного фазового анализа (РФА) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). РФА проводили на дифрактометре Bruker D2 Phaser ( $\lambda_{\text{Cu}K\alpha 1} = 1.54 \text{ \AA}$ ) с применением программного обеспечения DIFFRAC.EVA 3.0 и базы данных ICDD PDF Release 2012 [22].

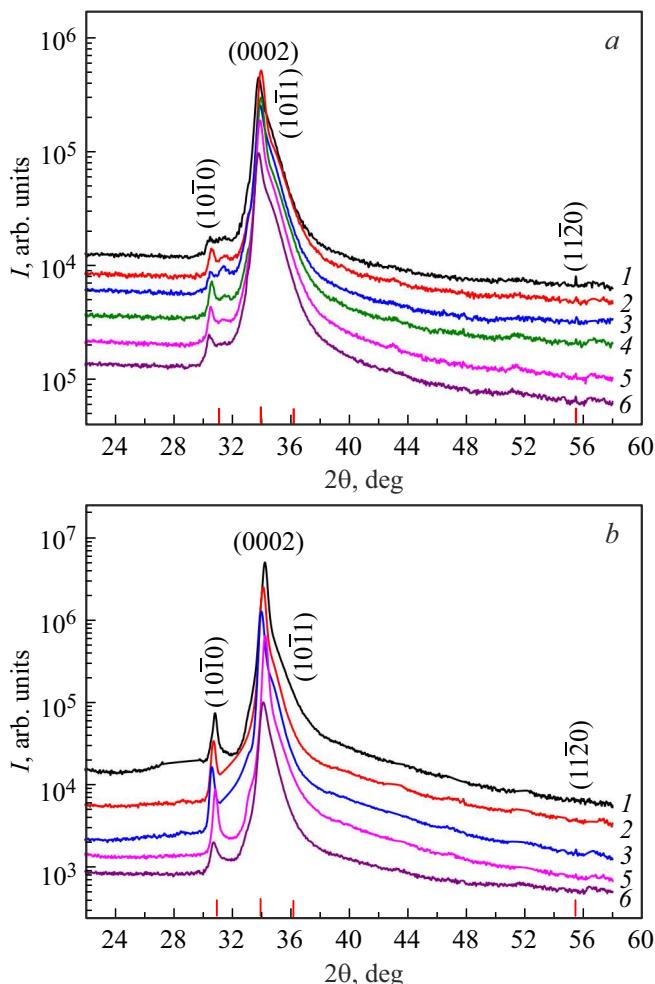
Исследование электрической проводимости и термоЭДС полученных образцов проводили дифференциальным методом на установке Netzsch SBA 458 в диапазоне температур 300–550 K [23]. Для проведения данных измерений использовались образцы прямоугольной формы со сторонами  $20 \times 4 \text{ mm}$ .

Коэффициент Холла измеряли методом Ван-дер-Пау на установке Ecopia HMS-5500. Данный измерительный комплекс позволяет в автоматическом режиме фиксировать значения подвижности, объемной и поверхностной концентрации носителей зарядов и коэффициента Холла [24]. Измерение проводилось в постоянном магнитном поле величиной 0.55 T на образцах в виде квадрата с длиной стороны 10 mm, на углы которого предварительно были нанесены омические контакты из пасты марки ПП-17.

## 3. Результаты и их обсуждение

### 3.1. Структура тонких пленок ZnO

Результаты РФА тонких пленок ZnO приведены на рис. 1. Анализ дифрактограмм показал, что для всех исследованных образцов характерна кристаллическая структура оксида цинка с гексагональной решеткой вюрцита (пространственная группа  $P63mc$ ). При добавлении кислорода до 10 % включительно пленки являются преимущественно текстурированными с осью текстуры  $\langle 0001 \rangle$ , перпендикулярной плоскости пленки, что проявляется в виде увеличения интенсивности от рефлекса (0002) относительно справочного значения карточки PDF 01-089-1397 базы данных ICDD PDF 2012. Оценка параметров элементарной ячейки дала значения  $a = 3.36 \pm 0.02 \text{ \AA}$  и  $c = 5.24 \pm 0.02 \text{ \AA}$ , практически не



**Рис. 1.** Рентгеновские дифрактограммы ( $\lambda_{\text{Cu}K\alpha 1} = 1.54 \text{ \AA}$ ) тонких пленок ZnO, осажденных на подложки при  $T_{\text{sub}} = 200^\circ\text{C}$  (a) и  $T_{\text{sub}} = 400^\circ\text{C}$  (b): 1 —  $n_{\text{O}2} = 1\%$ , 2 —  $n_{\text{O}2} = 1.2\%$ , 3 —  $n_{\text{O}2} = 1.4\%$ , 4 —  $n_{\text{O}2} = 2.4\%$ , 5 —  $n_{\text{O}2} = 5\%$ , 6 —  $n_{\text{O}2} = 10\%$ .

зависящие от температуры подложки и давления кислорода. Сравнивая полученные значения с табличными параметрами ( $a = 3.325 \text{ \AA}$  и  $c = 5.205 \text{ \AA}$ ) можно сделать вывод, что в процессе ионно-лучевого напыления на неподвижную подложку формируются тонкие пленки кристаллического ZnO с дефектной структурой, что приводит к увеличению параметров  $a$  и  $c$ . Оценка размеров кристаллитов по формуле Шеррера

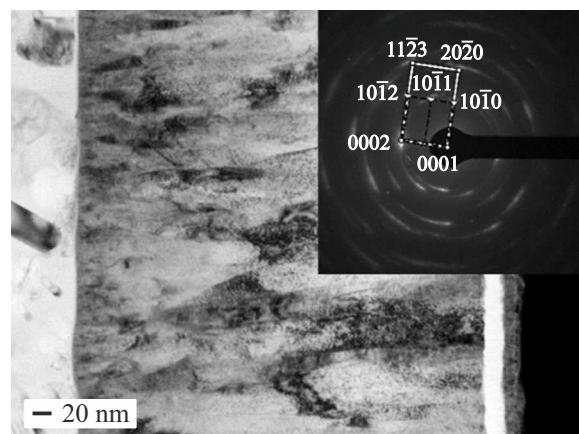
$$d = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}, \quad (1)$$

где  $d$  — средний размер кристаллов,  $K$  — безразмерный коэффициент формы частиц,  $\lambda$  — длина волны рентгеновского излучения,  $\beta$  — ширина рефлекса на полуысоте (в радианах),  $\theta$  — угол дифракции (брэгговский угол), дает достаточно большие значения  $\sim 28 \text{ nm}$ . Добавление кислорода не приводит к появлению новых

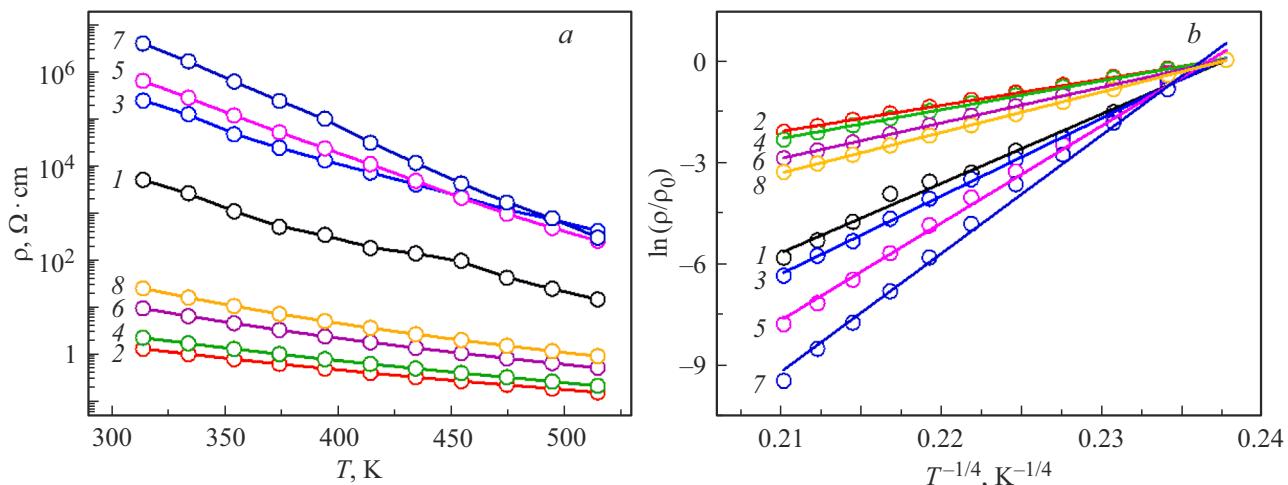
фаз или значительному изменению параметров элементарной ячейки.

Увеличение интенсивности и уменьшение уширения дифракционных пиков ZnO, наблюдаемое для дифрактограмм при  $T_{\text{sub}} = 400^\circ\text{C}$  (рис. 1, b) в сравнении с  $T_{\text{sub}} = 200^\circ\text{C}$  (рис. 1, a) свидетельствуют об улучшении структурного совершенства пленок, осажденных при повышенной температуре, и о большем, чем при  $T_{\text{sub}} = 200^\circ\text{C}$ , размере кристаллитов. Данный эффект проявляется во всем исследованном диапазоне парциальных содержаний кислорода ( $n_{\text{O}2} = 1\text{--}10\%$ ). Основной причиной наблюдаемого улучшения является термическая активация процессов на поверхности подложки: повышение температуры до  $400^\circ\text{C}$  усиливает поверхностную диффузию адсорбированных атомов и процессы перестройки решетки (рекристаллизацию), что способствует формированию более крупных кристаллитов ZnO. Для образцов, синтезированных при  $T_{\text{sub}} = 400^\circ\text{C}$ , оценки размеров кристаллитов дали значения  $\sim 38 \text{ nm}$ .

Анализ микрофотографии ПЭМ поперечного сечения тонкой пленки ZnO, полученной без добавления кислорода на подложку при  $T_{\text{sub}} = 200^\circ\text{C}$  (рис. 2) показал, что структура изученного образца является нанокристаллической и характеризуется фазой гексагонального ZnO типа вюрцита, на что указывает присутствие дугообразных рефлексов на картинах электронной дифракции (вставка на рис. 2). На основании анализа картин электронной дифракции также можно сделать вывод, что в исследованных тонких пленках присутствуют кристаллиты ZnO двух ориентаций, определяемых селективным ростом зерен с осью  $\langle 0001 \rangle$ , нормальной поверхности подложки. Взаимная ориентация зерен ZnO описывается соотношением  $(10\bar{1}0), [0001] \parallel (11\bar{2}0), [0001]$  (плоскость  $(10\bar{1}0)$  и направление  $[0001]$  одних кристаллитов параллельны плоскости  $(11\bar{2}0)$  и направлению  $[0001]$  других кристаллитов).



**Рис. 2.** ПЭМ-изображение поперечного сечения и картина дифракции электронов (на вставке) тонких пленок ZnO, полученных без добавления кислорода на подложку при  $T_{\text{sub}} = 200^\circ\text{C}$ .



**Рис. 3.** Зависимости  $\rho(T)$  (a) и  $\ln(\rho/\rho_0)(T^{-1/4})$  (b) для тонких пленок оксида цинка, напыленных при  $T_{\text{sub}} = 200^\circ\text{C}$  (1, 3, 5, 7) и  $T_{\text{sub}} = 400^\circ\text{C}$  (2, 4, 6, 8) при различном значении содержания кислорода в камере: 1, 2 —  $n_{\text{O}_2} = 0\%$ ; 3, 4 —  $n_{\text{O}_2} = 1.4\%$ ; 5, 6 —  $n_{\text{O}_2} = 5\%$ ; 7, 8 —  $n_{\text{O}_2} = 10\%$ .

Надо отметить некоторую разориентацию кристаллитов относительно оси  $\langle 0001 \rangle$ , что проявляется на электронной дифракции как дугообразное размытие рефлексов.

### 3.2. Электрические свойства тонких пленок оксида цинка

Результаты измерений зависимостей удельного электрического сопротивления от температуры синтезированных тонких пленок оксида цинка приведены на рис. 3, a. Из рис. 3, a видно, что с повышением температуры до 500 К значения удельного электрического сопротивления для всех исследованных пленок уменьшаются. При комнатной температуре величина электрического сопротивления существенно зависит от парциального давления кислорода в распылительной камере: увеличение парциального давления от 0 до 10 % приводит к росту электрического сопротивления на несколько порядков (рис. 3, a).

Для установления доминирующего механизма проводимости экспериментальные зависимости  $\rho(T)$ , представленные на рис. 3, a, были перестроены в координатах  $\ln(\rho/\rho_0)(1/T)$ ,  $\ln(\rho/\rho_0)(1/T^{1/2})$ ,  $\ln(\rho/\rho_0)(1/T^{1/4})$  (где  $\rho_0$  — электрическое сопротивление при комнатной температуре), и установлено, что в области температур 300–500 К удельное электрическое сопротивление имеет линейную зависимость в координатах  $\ln(\rho/\rho_0)(1/T^{1/4})$  (рис. 3, b). Представленные на рис. 3, b зависимости указывают на прыжковый механизм проводимости носителей заряда с переменной длиной прыжка по локализованным состояниям, лежащим в узкой полосе энергий вблизи уровня Ферми. Отметим, что для легированного железом керамического образца оксида цинка линейная зависимость  $\rho(T)$  в координатах Мотта наблюдалась в интервале температур

$20\text{ K} < T < 40\text{ K}$  [25]. В случае же тонкопленочного нелегированного образца оксида цинка с нанокристаллической структурой, полученного ионно-лучевым методом в настоящей работе, когда по границам зерен формируется высокая концентрация оборванных химических связей вследствие отсутствия стехиометрии по кислороду, прыжковый механизм проводимости реализуется при температурах выше комнатной.

Для прыжковой проводимости электронов с переменной длиной прыжка по локализованным состояниям вблизи уровня Ферми справедливо уравнение [26]:

$$\sigma = e^2 \cdot R^2 \cdot \nu_{\text{ph}} \cdot g(E_F) \cdot \exp\left(-\frac{B}{T}\right)^{1/4}, \quad (2)$$

где

$$B = \frac{21}{a^3 \cdot k_B \cdot g(E_F)}, \quad (3)$$

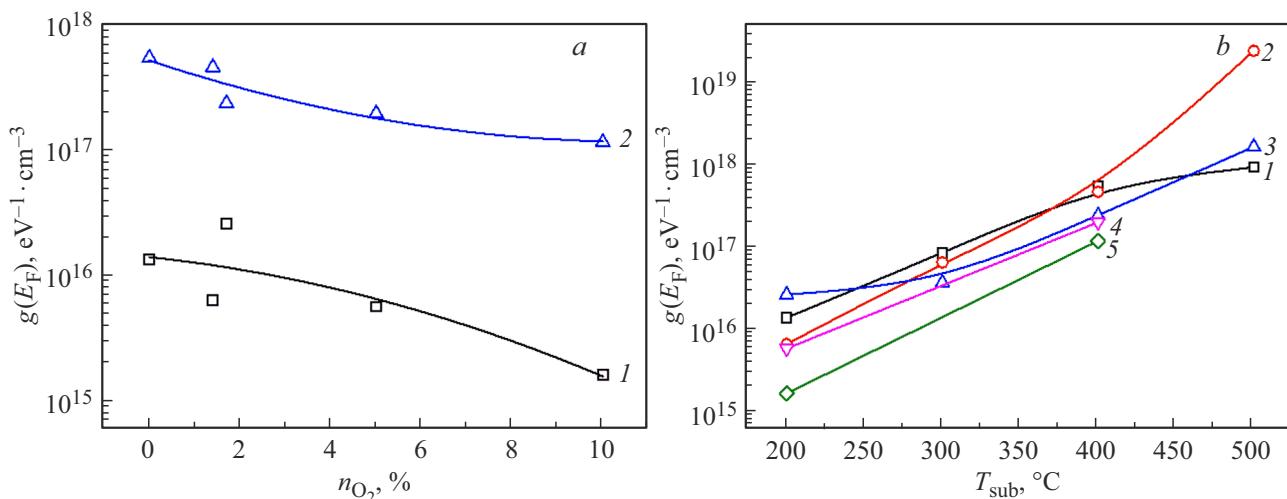
$$K = \left( \frac{3 \cdot a}{2\pi \cdot g(E_F) \cdot k_B \cdot T} \right)^{1/4}, \quad (4)$$

$e$  — заряд электрона,  $K$  — средняя длина прыжка,  $\nu_{\text{ph}}$  — фактор спектра фононов взаимодействия,  $T$  — абсолютная температура,  $g(E_F)$  — плотность состояний на уровне Ферми,  $a$  — радиус локализации волновой функции электрона,  $k_B$  — постоянная Больцмана.

Из рис. 3, b были определены значения величин  $B$  для исследованных пленок. Предполагая, что процесс переноса носителей заряда лимитируется прыжками между оборванными связями по границам кристаллитов, для оценки плотности локализованных состояний принимаем радиус локализации равным боровскому радиусу [27]:

$$a = a_B = \frac{4\pi\epsilon_0\epsilon\hbar^2}{m^*e^2}, \quad (5)$$

где  $\epsilon_0$  — электрическая постоянная,  $\epsilon = 9$  — статическая диэлектрическая проницаемость ZnO [28],  $\hbar$  —



**Рис. 4.** Зависимости  $g(E_F)$  от концентрации  $O_2$  ( $n_{O_2}$ ) в камере при напылении (a), где 1 —  $T_{sub} = 200^\circ\text{C}$ , 2 —  $T_{sub} = 400^\circ\text{C}$  и температуры подложки (b), где 1 —  $n_{O_2} = 0\%$ , 2 —  $n_{O_2} = 1.4\%$ , 3 —  $n_{O_2} = 1.7\%$ , 4 —  $n_{O_2} = 5\%$ , 5 —  $n_{O_2} = 10\%$ .

приведенная постоянная Планка,  $m^* \approx 0.24m_0$  — эффективная масса электрона для  $ZnO$  [28,29],  $m_0$  — масса покоя электрона,  $e$  — заряд электрона, что дает  $a_B = 2 \text{ nm}$ .

Тогда, применяя выражения (2)–(5), можно провести оценку параметров тонкой пленки оксида цинка согласно модели прыжковой проводимости электронов с переменной длиной прыжка по локализованным состояниям, лежащим в узкой полосе энергий вблизи уровня Ферми, плотность электронных состояний из уравнения (2), а также длину прыжка  $K$  и среднюю энергию прыжка  $W_{VRH}$  по формуле:

$$W_{VRH} \cong \frac{1}{4} k_B T \left( \frac{B^4}{T} \right)^{1/4}, \quad (6)$$

где  $k_B$  — постоянная Больцмана,  $T$  — абсолютная температура,  $B$  — параметр в уравнении (2).

По экспериментальным данным рис. 3, b из уравнения (3) были определены плотности локализованных состояний на уровне Ферми тонкопленочного оксида цинка (см. таблицу) и представлены на рис. 4 в виде зависимостей  $g(E_F)$  от парциального давления  $O_2$  в камере при напылении (рис. 4, a) и от температуры подложки (рис. 4, b). Результаты расчета других параметров также приведены в таблице.

С ростом парциального давления  $O_2$  в распылительной камере наблюдается монотонное уменьшение  $g(E_F)$  (рис. 4, a) как для  $T_{sub} = 200^\circ\text{C}$  так и для  $T_{sub} = 400^\circ\text{C}$ , что вероятно обусловлено снижением концентрации вакансий по кислороду. При этом при низких температурах подложки эффект более выражен: при  $T_{sub} = 200^\circ\text{C}$   $g(E_F)$  снижается на два порядка при увеличении парциального давления  $O_2$  в распылительной камере.

На рис. 4, b показана зависимость  $g(E_F)$  от  $T_{sub}$  при различных концентрациях  $O_2$  в камере при напылении.

Из рис. 4, a и b видно, что с увеличением температуры подложки плотность локализованных состояний на уровне Ферми растет. Это может быть связано с тем, что взаимодействие кислорода с цинком в процессе синтеза пленки происходит на поверхности подложки, а при увеличении ее температуры происходит десорбция атомов кислорода, что приводит к образованию кислородных вакансий и росту плотности локализованных состояний, связанных с ними.

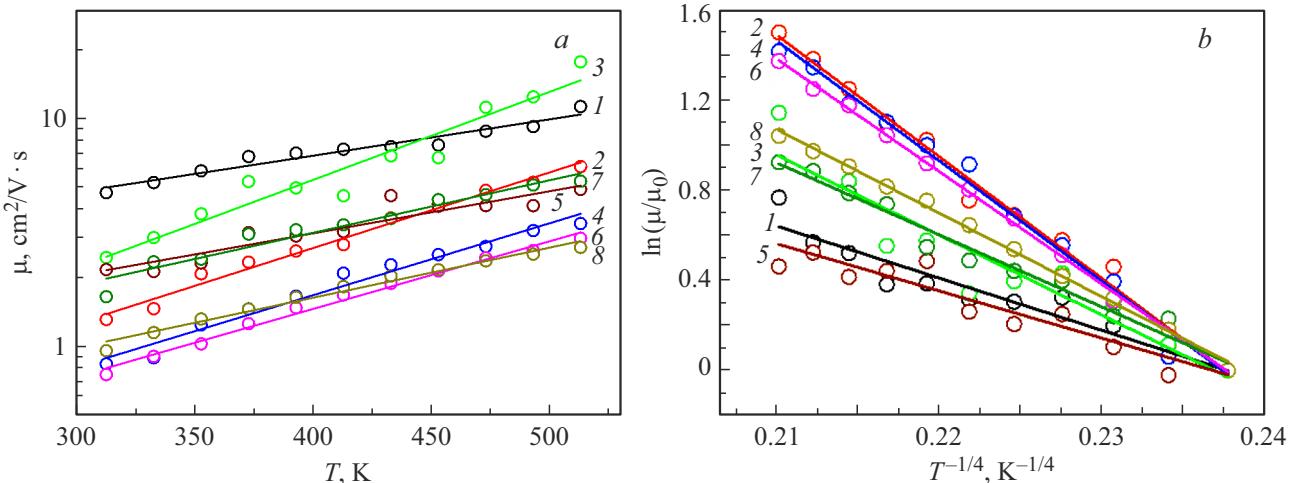
Таким образом, увеличение парциального давления кислорода в распылительной камере в процессе роста пленки оксида цинка и изменение температуры подложки позволяют изменять плотность локализованных состояний в тонких пленках оксида цинка в широких пределах (на несколько порядков величины) и управлять электрическими свойствами формируемым пленок.

Как отмечалось во введении, прыжковый механизм проводимости, реализуемый при недостатке кислорода в пленке, должен сказаться на снижении подвижности носителей заряда, для чего были исследованы температурные зависимости подвижности электронов, определяемой как произведение электрической проводимости на коэффициент Холла. На рис. 5, a показаны зависимости подвижности носителей заряда от температуры для синтезированных образцов оксида цинка. Из рис. 5, a видно, что при комнатной температуре наблюдаемые значения имеют величины, характерные для прыжковой проводимости, и с повышением температуры подвижность возрастает для всех исследованных в работе образцов. Такое поведение отличает исследуемые пленки от обычных полупроводников, в которых подвижность при температурах выше комнатной, наоборот, падает из-за усиления рассеяния на тепловых колебаниях решетки.

На рис. 5, b представлены зависимости подвижности в координатах Мотта  $\ln(\mu/\mu_0)(1/T^{1/4})$ , где  $\mu_0$  — значения подвижности носителей заряда при комнатной темпе-

Параметры тонких пленок ZnO, рассчитанные согласно модели прыжковой проводимости электронов с переменной длиной прыжка по локализованным состояниям, лежащим в узкой полосе энергий вблизи уровня Ферми

Атмосфера при напылении	$T_{\text{sub}}$ , °C	$n_{\text{O}_2}$ , %	$B^{1/4}$ , K $^{1/4}$	$g(E_F)$ , eV $^{-1} \cdot \text{cm}^{-3}$	$K$ , nm (T = 300 K)	$W_{\text{VRH}}$ , eV (T = 300 K)	$\left( \frac{\partial \ln \left( \frac{g(E_F)}{g_0} \right)}{\partial E} \right)_{E=E_F}$ , eV $^{-1}$ (T = 300 K)
Ar	200	—	204.1	$1.3 \cdot 10^{16}$	40.8	0.32	-0.024
	300	—	130.1	$8.1 \cdot 10^{16}$	26.0	0.21	—
	400	—	81.3	$5.3 \cdot 10^{17}$	16.2	0.13	-0.238
	500	—	71.4	$8.9 \cdot 10^{17}$	14.3	0.11	—
Ar+O <sub>2</sub>	200	1.4	245.5	$6.4 \cdot 10^{15}$	49.0	0.38	-0.016
	300	—	138.8	$6.2 \cdot 10^{16}$	27.7	0.22	—
	400	—	84.8	$4.5 \cdot 10^{17}$	16.9	0.13	-0.220
	500	—	31.7	$2.3 \cdot 10^{19}$	6.3	0.05	—
	200	1.7	173.6	$2.6 \cdot 10^{16}$	34.7	0.27	-0.032
	300	—	159.7	$3.6 \cdot 10^{16}$	31.9	0.24	—
	400	—	100.1	$2.3 \cdot 10^{17}$	20.0	0.25	-0.173
	500	—	61.9	$1.6 \cdot 10^{18}$	12.4	0.16	—
	200	5	253.2	$5.6 \cdot 10^{15}$	50.6	0.39	-0.023
	400	—	104.8	$1.9 \cdot 10^{17}$	20.9	0.16	-0.189
	200	10	346.1	$1.6 \cdot 10^{15}$	69.1	0.54	-0.029
	400	—	119.4	$1.1 \cdot 10^{17}$	23.9	0.19	-0.210

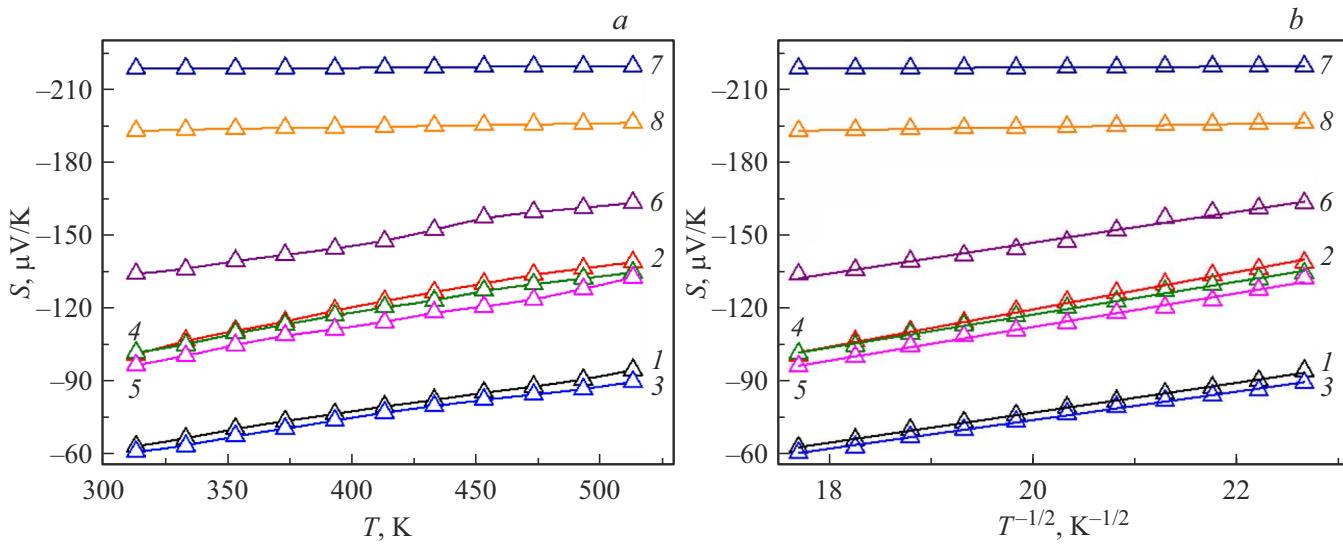


**Рис. 5.** Зависимости  $\mu(T)$  (a) и  $\ln(\mu/\mu_0)(T^{-1/4})$  (b) для тонких пленок оксида цинка, напыленных при  $T_{\text{sub}} = 200$  °C (1, 3, 5, 7) и  $T_{\text{sub}} = 400$  °C (2, 4, 6, 8) при различном содержании кислорода в камере: 1, 2 —  $n_{\text{O}_2} = 0\%$ ; 3, 4 —  $n_{\text{O}_2} = 1.4\%$ ; 5, 6 —  $n_{\text{O}_2} = 5\%$ ; 7, 8 —  $n_{\text{O}_2} = 10\%$ .

ратуре. Наблюдаемые линейные зависимости свидетельствуют о том, что подвижность увеличивается с ростом температуры по закону, характерному для прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка. Таким образом, анализ подвижности независимо и однозначно подтверждает вывод о доминировании прыжкового механизма проводимости в полученных пленках оксида цинка.

Экспериментальное изучение термоэдс в полупроводниковых пленках позволяет получить дополнительную информацию о механизмах электронного переноса, для чего в синтезируемых пленках ZnO. Были исследова-

ны температурные зависимости термоэдс, результаты измерений которых представлены на рис. 6, a. При комнатной температуре для пленок, синтезированных в атмосфере аргона, величина термоэдс относительно невелика ( $S \sim 60 \mu\text{V/K}$ ) и слабо растет с увеличением температуры (кривые 1 и 2 на рис. 6, a). Увеличение парциального давления кислорода в распылительной камере до 10 % приводит к росту термоэдс до  $S \sim 220 \mu\text{V/K}$  при комнатной температуре (кривая 7 на рис. 6, a). Отметим, что для всех синтезированных образцов знак термоэдс отрицательный, что указывает на электронный тип носителей заряда.



**Рис. 6.** Зависимости  $S(T)$  (a) и  $S(T^{1/2})$  (b) для пленок оксида цинка, напыленных при  $T_{\text{sub}} = 200^\circ\text{C}$  (1, 3, 5, 7) и  $T_{\text{sub}} = 400^\circ\text{C}$  (2, 4, 6, 8) при различном значении содержания кислорода в камере: 1, 2 —  $n_{\text{O}_2} = 0\%$ ; 3, 4 —  $n_{\text{O}_2} = 1.4\%$ ; 5, 6 —  $n_{\text{O}_2} = 5\%$ ; 7, 8 —  $n_{\text{O}_2} = 10\%$ .

Если в исследованном интервале температур имеет место прыжковый механизм проводимости с переменной длиной прыжка по локализованным состояниям, лежащим в узкой полосе энергий вблизи уровня Ферми, то для термоэдс должно быть справедливо выражение [30]:

$$S = \frac{k_B}{2e} \sqrt{BT} \left( \frac{\partial \ln\left(\frac{g(E_F)}{g_0}\right)}{\partial E} \right)_{E=E_F}, \quad (7)$$

где  $k_B$  — постоянная Больцмана,  $e$  — заряд электрона,  $T$  — абсолютная температура,  $B$  — параметр в уравнении (2),  $\left( \frac{\partial \ln\left(\frac{g(E_F)}{g_0}\right)}{\partial E} \right)_{E=E_F}$  — производная логарифма плотности локализованных состояний на уровне Ферми по энергии.

Если перестроить экспериментальные зависимости термоэдс в координатах  $S(T^{1/2})$ , то можно видеть, что измеренные образцы демонстрируют линейную зависимость (рис. 6, b). Данные зависимости являются подтверждением того, что в исследуемом интервале температур преобладает прыжковая проводимость по локализованным состояниям вблизи уровня Ферми. Учитывая полученные ранее значения  $B$  и  $S$ , можно оценить значения производной логарифма плотности локализованных состояний на уровне Ферми по энергии для различных температур. Результаты таких для исследованных образцов представлены в таблице.

В заключение отметим, что, меняя такие условия синтеза тонких пленок оксида цинка как температура подложки и парциальное давление кислорода, можно управлять концентрацией вакансий по кислороду, изменяя таким образом плотность локализованных состояний на уровне Ферми и получать заданные электрические свойства.

#### 4. Заключение

Исследованы электрофизические свойства тонких пленок оксида цинка ( $\text{ZnO}$ ), полученных методом ионно-лучевого распыления при различных значениях парциального давления кислорода в распылительной камере и температурах подложки. Синтезированные пленки являются нанокристаллическими и характеризуются гексагональной кристаллической решеткой и текстурой с преобладающей осью  $\langle 0001 \rangle$ , перпендикулярной плоскости пленки.

Анализ температурных зависимостей электрической проводимости и термоэдс показал, что преобладающим механизмом переноса заряда в исследованных образцах в области температур 300–500 К является прыжковая проводимость с переменной длиной прыжка вблизи уровня Ферми. Это подтверждается: линейностью зависимостей  $\ln(\rho/\rho_o)(T^{-1/4})$  и  $S(T^{1/2})$ , а также низкими значениями плотности состояний на уровне Ферми  $g(E_F) \sim 10^{17} \text{ eV}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3}$ , типичными для локализованных состояний. Были вычислены основные модельные параметры исследованных пленок  $\text{ZnO}$ : характерная температура  $B$ , плотность состояний на уровне Ферми  $g(E_F)$ , длина прыжка и радиус локализации. Установлено, что увеличение парциального давления кислорода в газовой смеси приводит к уменьшению  $g(E_F)$ , а повышение температуры подложки способствует росту плотности электронных состояний.

#### Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке РНФ (проект № 24-29-20099).

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] R. Ismail, M.T. Ahmadi, S. Anwar. Advanced Nanoelectronics. CRC Press, Boca Raton, FL (2013). 456 с.
- [2] Q. Zhang, F. Li, X. Chang, D. He. Mater. Manuf. Process. **29**, 789 (2014).
- [3] Л.В. Григорьев, А.А. Семенов, А.В. Михайлов. ФТП **55**, 12, 1180 (2021).
- [4] D. Tainoff, B. Masenelli, O. Boisron, G. Guiraud, P. Mélinon. J. Phys. Chem. C **112**, 33, 12623 (2008).
- [5] K. Ellmer. Transparent Conductive Zinc Oxide and Its Derivatives. Springer, N.-Y. (2010). Р. 193.
- [6] Н.В. Лянгузов. Синтезnanoструктур на основе оксида цинка и их физические свойства: автореф. канд. дисс. (Ростов н/Д, 2014).
- [7] О.А. Новодворский, Л.С. Горбатенко, В.Я. Панченко, О.Д. Храмова, Е.А. Черебыло, К. Венцель, Й.В. Барта, В.Т. Бублик, К.Д. Щербачев. ФТП **43**, 4, 439 (2009).
- [8] Н.А. Лашкова, А.И. Максимов, А.А. Рябко, А.А. Бобков, В.А. Мошников, Е.И. Теруков. ФТП **50**, 9, 1276 (2016).
- [9] S.I. Rembeza, N.N. Kosheleva, E.S. Rembeza, T.V. Svistova, A.A. Vinokurov. Lett. Mater. **10**, 4, 469 (2020).
- [10] С.И. Рембеза, Е.С. Рембеза, Т.В. Свистова, Н.Н. Кошелева. Синтез и свойства металлооксидных пленок: монография. ВГТУ, Воронеж, (2017).
- [11] Y. W.Heo, D.P. Norton, S.J. Pearton. J. Appl. Phys. **98**, 073502 (2005).
- [12] S. Besleaga, G.E. Stan, A.C. Galka, L. Ion, S. Antohe. Appl. Surf. Sci. **258**, 22, 8819 (2012).
- [13] В.С. Бураков, Н.В. Тарасенко, Е.А. Невар, М.И. Неделько. ЖТФ **81**, 2, 89 (2011).
- [14] J.L. Zhao, X.M. Li, J.M. Bian. J. Cryst. Growth **276**, 507 (2005).
- [15] D. Fang, K. Lin, T. Xue, C. Cui. J. Alloys Compd. **589**, 346 (2014).
- [16] D. Kim, H. Kim, I. Yun. Curr. Appl. Phys. **10**, 3, 459 (2010).
- [17] А.Э. Муслимов, М.Х. Рабаданов, А.М. Исмаилов. Прикл. физ. **3**, 72 (2017).
- [18] А.Р. Юсупов, А.Н. Лачинов, Л.Р. Калимуллина, Р.М. Гадиев, Д.В. Никитина. ФТП **61**, 3, 585 (2019).
- [19] В.А. Нурмухamedов, И.А. Чернышов. Актуальные проблемы гуманитарных и естественных наук **10-1**, 125 (2015).
- [20] С.А. Гриднев, Ю.Е. Калинин, А.В. Ситников, О.В. Стогней. Нелинейные явления в nano- и микро-гетерогенных системах. Бином. Лаборатория знаний, М. (2012). 352 с.
- [21] V.V. Rylkov, S.N. Nikolaev, K.Yu. Chernoglazov, V.A. Demin, M.Yu. Presnyakov. Phys. Rev. B **95**, 144202 (2017).
- [22] Ю.Е. Калинин, А.В. Ситников, В.А. Макагонов, В.А. Фошин, М.Н. Волочаев. ФТП **66**, 11, 1941 (2024).
- [23] В.А. Юрьев, А.Г. Чуйко, Ю.Е. Калинин, А.А. Гребенников, М.А. Каширин. Неорг. Материалы **60**, 8, 909 (2024).
- [24] L.J. Van der Pauw. Phil. Res. Rep. **13**, 1, 1 (1958).
- [25] А.В. Пашкевич, А.К. Федотов, Ю.В. Касюк, Л.А. Близнюк, Ю.А. Федотова, Н.А. Басов, А.С. Федотов, И.А. Свирто, Е.Н. Подденежный. Изв. выс. уч. зав. Мат. эл. техн. **21**, 3, 133 (2018).
- [26] Y. Guo, X.W. Yu, Y.X. Li. J. Appl. Phys. **98**, 053902 (2005).
- [27] В.В. Каминский, Л.Н. Васильев, М.В. Романова, С.М. Соловьев. ФТП **43**, 6, 997 (2001).
- [28] S.V. Vegesna, V.J. Bhat, D. Bürger, J. Dellith, I. Skorupa, O.G. Schmidt, H. Schmidt. Sci. Rep. **10**, 6698 (2020).
- [29] W.S. Baer. Phys. Rev. **154**, 785 (1967).
- [30] Н. Мотт, Э. Дэвис. Электронные процессы в некристаллических веществах. Мир, М. (1982). Т. 1. 473 с.

Редактор А.Н. Смирнов