

07

## Термовольтаический эффект в оксиде цинка, неоднородно легированном примесями с переменной валентностью

© И.А. Пронин<sup>1,2</sup>, И.А. Аверин<sup>1</sup>, А.С. Божинова<sup>2</sup>,  
А.Ц. Георгиева<sup>3</sup>, Д.Ц. Димитров<sup>2</sup>, А.А. Карманов<sup>1</sup>,  
В.А. Мошников<sup>4,5</sup>, К.И. Папазова<sup>2</sup>,  
Е.И. Теруков<sup>6</sup>, Н.Д. Якушова<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Пензенский государственный университет, Россия

<sup>2</sup> Софийский университет „Св. Климент Охридский“, 1164, София, Болгария

<sup>3</sup> Университет Флориды, 32611-6135, Гейнсвилл, США

<sup>4</sup> Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет „ЛЭТИ“ им. В.И. Ульянова (Ленина), Россия

<sup>5</sup> Санкт-Петербургский государственный политехнический университет, Россия

<sup>6</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: pronin\_i90@mail.ru

Поступило в Редакцию 12 мая 2015 г.

Впервые наблюдался термовольтаический эффект в оксиде цинка. Образцы представляли собой сэндвич-структуры  $ZnO/ZnO-Me$ ,  $Me = Cu, Fe$ , полученные золь-гель методом. В диапазоне 200–300°C возникала ЭДС 1–10 мВ.

За последние годы одним из самых интересных событий в области термоэлектричества являлось открытие возникновения аномальной ЭДС при нагреве полупроводниковых материалов на основе моносulfида самария  $SmS$  без внешнего градиента температур [1,2]. В настоящее время модельные представления, объясняющие природу этого эффекта, базируются на теории моттовских диэлектриков [3]. Сущность этого явления заключается в появлении энергетической щели в спектре полупроводника не за счет периодичности кристаллической структуры, а за счет сильного электрон-электронного взаимодействия. Помимо  $SmS$ , фазовый переход Мотта обнаружен в  $VO_2$ ,  $NiS$ ,  $ZnO$  и многих других.

В случае возникновения перехода Мотта неоднородное легирование приводит к появлению избытка электронов в сильнолегированной части образца, диффундирующих в другую область, и образованию противодействующего поля с соответствующей разностью потенциалов. Кроме того, фазовые переходы в локальных областях, вызванных неоднородным распределением примеси, сопровождаются изменением структуры материала. При этом изменение проводимости областей может принимать перколяционный характер. Такие модельные представления могут быть применены для оксидов с отклонением от стехиометрии, легированных примесями с переменной валентностью. Одним из них является ZnO. Авторы давно занимаются исследованием свойств легированного примесями переменной валентности оксида цинка, основные результаты представлены в [4–6].

Это явление представляется чрезвычайно интересным для развития таких направлений технической физики, как разработка мемристоров и сенсорика. При этом мемристоров с такими свойствами перспективны для создания нового поколения нейронных сетей.

Техническая реализация градиента концентрации примеси может быть осуществлена путем последовательного нанесения слоя, содержащего атомы с переменной валентностью, с последующим нанесением слоев без содержания примесей. В результате переход Мотта может возникать только в локальных областях структуры, содержащих примеси, а так как нанесенные слои электрически связаны, то это может породить термовольтаический эффект.

В данной статье представлены предварительные данные по проверке предложенных модельных представлений для сэндвич-структур ZnO/ZnO–Fe, ZnO/ZnO–Cu, ZnO/ZnO–Ga.

Оксид цинка — прямозонный полупроводник с шириной запрещенной зоны  $\Delta E_g = 3.37 \text{ eV}$  [7]. Валентная зона ZnO сформирована из  $2p$ -орбиталей кислорода, зона проводимости —  $3s$ -орбиталями катионов цинка [8]. Нелегированный кристаллический ZnO — полупроводник  $n$ -типа вне зависимости от метода его синтеза. Причина этого факта до сих пор является предметом обсуждений, однако, по всей видимости, основной вклад в него вносят собственные электрически активные дефекты. Установлено, что вакансии в подрешетке кислорода ( $V_O$ ) являются двойными глубокими донорами и служат основными поставщиками электронов в зону проводимости. На рис. 1, *a* представлена схема энергетических уровней собственных электрически активных дефектов в ZnO [9].

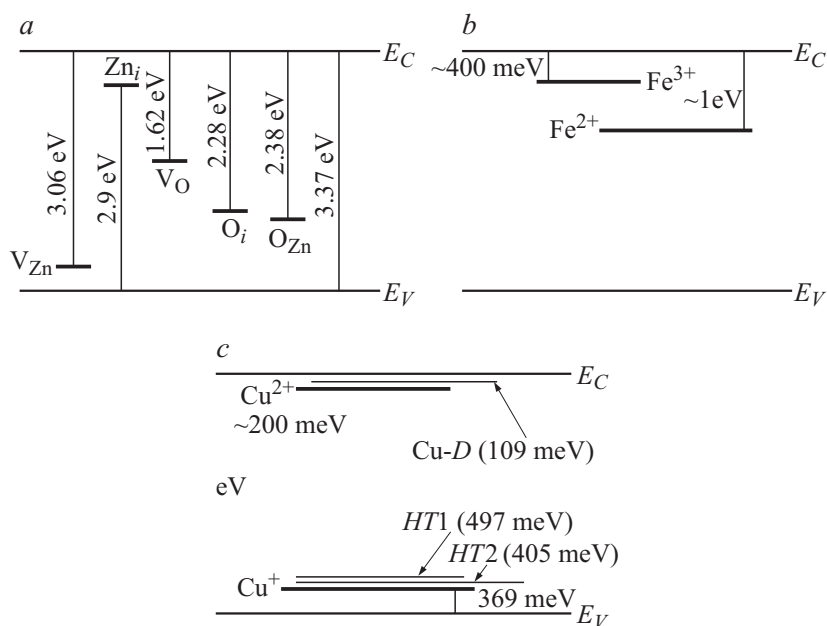
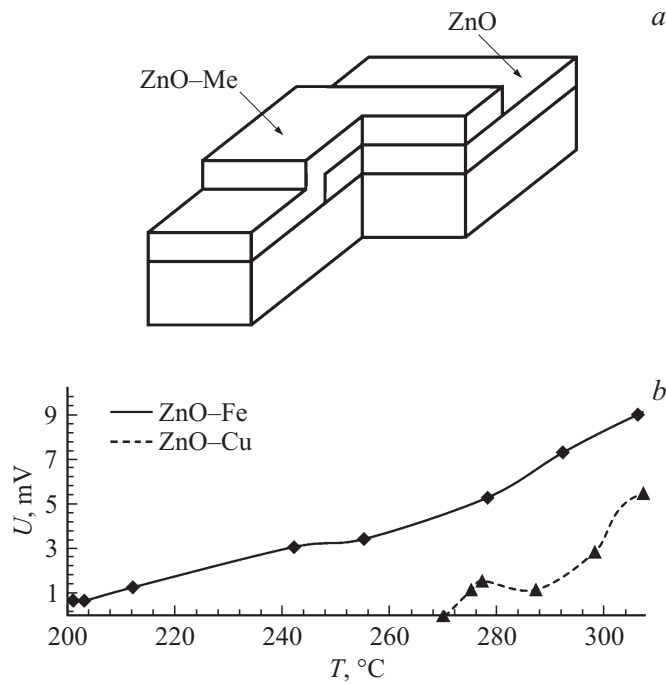


Рис. 1. Зонные структуры ZnO (a), ZnO–Fe (b), ZnO–Cu (c).

Методом золь-гель технологии были изготовлены пленочные гомо-переходы состава ZnO/ZnO–Fe, ZnO/ZnO–Cu, ZnO/ZnO–Ga с концентрацией примесей 3 at.%. Как известно, ионы железа образуют твердый раствор замещения в оксиде цинка, вытесняя цинковые катионы в междоузлия. По данным рентгеновской абсорбционной спектроскопии в оксиде цинка сосуществуют формы  $Fe^{2+}$  и  $Fe^{3+}$  [10]. Ионы  $Fe^{3+}$  являются донорной примесью с энергией ионизации  $\sim 400$  meV, энергетический уровень  $Fe^{2+}$  расположен вблизи энергии Ферми полупроводника (рис. 1, b) [11]. Медь является акцепторной примесью в оксиде цинка и также сосуществует в нем в двух состояниях —  $Cu^+$  и  $Cu^{2+}$ . При образовании твердого раствора замещения медные катионы  $Cu^+$  вытесняют  $Zn^{2+}$  в междоузлия и играют роль акцепторов с энергией ионизации 369 meV (рис. 1, c) [12]. Также небольшая часть катионов  $Cu^+$  занимает позиции в междоузлиях кристаллической решетки, играя

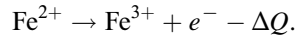


**Рис. 2.** Структура исследуемых образцов (а) и экспериментальные результаты (b).

роль донорных примесей с энергией активации  $\text{Cu}-D = 109 \text{ meV}$ . Энергии уровней ловушек захвата составляют  $HT1$  и  $HT2$  (497, 405 meV соответственно), состояние  $\text{Cu}^{2+}$  — лежит на 200 meV ниже энергии дна зоны проводимости. Ионы галлия  $\text{Ga}^{3+}$  также являются донорной примесью в оксиде цинка, однако способны принимать только одну степень окисления  $3+$ .

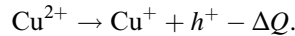
Структура исследуемых образцов представлена на рис. 2, а. На первом этапе формировался слой ZnO, занимающий  $2/3$  площади подложки, на втором этапе — слой ZnO-ME, также занимающий  $2/3$  подложки, но с противоположной стороны. Таким образом, перекрытие слоев составило  $1/3$  площади подложки. Все слои формируются золь-гель технологией методом погружения в золь (dip-coating).

В процессе нагревания системы ZnO/ZnO–Fe концентрация электронов в слоях будет возрастать за счет ионизации примесей и электрически активных дефектов, причем в верхнем слое ее значение будет больше из-за наличия донорной примеси Fe<sup>3+</sup>. При низких температурах кулоновские силы удерживают электрон, находящийся на 3d-орбитали в ионе Fe<sup>2+</sup>. Однако с ростом температуры концентрация электронов проводимости  $n$  может достичь того критического уровня, когда они смогут заэкранировать заряд иона. В этом случае происходит скачкообразный коллективный процесс, сопровождающийся поглощением теплоты  $\Delta Q$



Данный процесс может быть возможен только в том случае, если радиус экранирования Дебая  $r_D$  в процессе нагрева уменьшится до боровского радиуса примеси  $r_B$ . Приближенно оценить критическую концентрацию  $n_c$ , при которой происходит переход, можно с помощью критерия Мотта:  $n_c^{1/3} r_B = 0.02$ . Подробнее ознакомиться с закономерностями протекания перехода Мотта в легированном ZnO можно в [13]. В некотором диапазоне температур возможна ситуация, когда поглощенной теплоты  $\Delta Q$  будет достаточно, чтобы вновь охладить образец до температуры ниже критической, соответствующей переходу Мотта. В этом случае в образце возникнут сложные автоколебательные процессы, поддерживающие значение возникающей ЭДС на постоянном уровне.

Все приведенные выше рассуждения для системы ZnO–Fe могут быть успешно адаптированы для ZnO–Cu с тем отличием, что основными носителями в ней являются дырки  $h^+$ . В этом случае коллективный процесс фазового перехода будет иметь вид



На рис. 2, *b* показана температурная зависимость ЭДС, возникающей в образцах ZnO/ZnO–Fe, ZnO/ZnO–Cu. В первом случае ЭДС квазилинейно возрастет от 0 до 10 mV при изменении температуры 200–300°C. Во втором случае ЭДС изменяется в диапазоне 0–5 mV при температурах 270–300°C.

Возникновения ЭДС для серии образцов ZnO/ZnO–Ga не обнаружено, что находится в соответствии с модельными представлениями, включающими обязательное легирование материалов атомами переменной валентности.

Следует отметить, что физика исследуемого явления существенно сложнее, а процессы, протекающие в образцах, зависят от условий как проведения экспериментов, так и синтеза пленок. Вблизи порога образования перколяционного стягивающего кластера могут наблюдаться особенности поведения системы, так как кластер формируется при воздействии температуры при заданном распределении концентрации легирующих примесей. Если количество примесей уменьшить, то переход к перколяционному кластеру становится невозможным. Напротив, при больших количествах легирующей примеси не будет наблюдаться автоколебательных процессов, так как кластер не будет разрываться при малом изменении температуры. Кроме того, ZnO обладает пьезоэлектрическими свойствами и при нанесении ультратонких слоев может сказываться псевдоморфный рост на границе с подложкой, что может привести к наложению на исследуемое явление пьезоэлектрического эффекта. Также большое влияние могут оказывать процессы хемосорбции атмосферных газов, явления на гомопереходе и барьерах Шоттки „пленка–контакт“, эмиссия носителей заряда и др.

Таким образом, исследован и интерпретирован эффект возникновения электродвижущей силы в гомопереходах ZnO/ZnO–Me при нагреве и отсутствии внешних градиентов температур между контактами, с которых происходило снятие ЭДС. В настоящее время проводятся более подробные экспериментальные исследования, результаты которых будут опубликованы позднее.

Работа в СПбГЭТУ была частично поддержана в рамках соглашения № 14.584.21.0005 о предоставлении субсидии. И.А. Пронин и Н.Д. Якушова выражают благодарность Министерству образования и науки Российской Федерации за финансовую поддержку в рамках программы „Стипендия президента РФ для обучения за рубежом в 2014/2015 учебном году“. Работа выполнена при финансовой поддержке со стороны Министерства образования и науки РФ в рамках базовой части государственного задания № 2014/151 (код проекта 117).

## Список литературы

- [1] Казанин М.М., Каминский В.В., Соловьев С.М. // ЖТФ. 2000. Т. 70. В. 5. С. 136–138.
- [2] Каминский В.В., Соловьев С.М. // ФТТ. 2001. Т. 43. В. 3. С. 423–426.
- [3] Mott N.F. Metal-Insulator Transition. Taylor and Francis Ltd, 1974. 278 p.

- [4] *Pronin I.A., Dimitrov D.Tz., Krasteva L.K., Papazova K.I., Averin I.A., Chanachev A.S., Bojinova A.S., Georgieva A.Ts.* // *Sens. Actuat. A.* 2014. V. 206. P. 88–96.
- [5] *Pronin I.A., Donkova B.V., Dimitrov D.Tz., Averin I.A., Pencheva J.A., Moshnikov V.A.* // *Semiconductors.* 2014. V. 48. P. 842–847.
- [6] *Крaстeвa Л.К., Димитров Д.Ц., Папазова К.И., Николаев Н.К., Пешкова Т.В., Мошников В.А., Грачева И.Е., Карпова С.С., Канева Н.В.* // *ФТП.* 2013. Т. 47. В. 4. С. 564–569.
- [7] *Lyons J.L., Janotti A., Van de Walle C.G.* // *Semiconductors and Semimetals.* 2013. V. 88. Ch. 1. 37 p.
- [8] *Jagadish C., Pearton S.J.* *Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures: Processing, Properties, and Applications: Hardcover.* 2006. 589 p.
- [9] *Lin B., Fu Z.* // *Appl. Phys. Lett.* 2001. V. 88. P. 943–945.
- [10] *Xu L., Li X.* // *J. Cryst. Growth.* 2010. V. 312. P. 851–855.
- [11] *Chen T., Cao L., Zhang W.* et al. // *J. Appl. Phys.* 2012. V. 111. P. 123 715.
- [12] *He H., Li S., Sun L., Ye Z.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2013. V. 15. P. 7484–7487.
- [13] *Vai A.T., Kuznetsov V.L., Jain H.* et al. // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2014. V. 640. P. 1054–1062.