

Особенности оптических и фотоэлектрических свойств нанокристаллического оксида индия

© Е.А. Форш^{+*†}, П.А. Форш^{+×}, П.К. Кашкаров^{+**•}

⁺ Национальный исследовательский центр „Курчатовский институт“, 123182 Москва, Россия

^{*} Факультет нано-, био-, информационных и когнитивных технологий Московского физико-технического института, 141700 Долгопрудный, Московская обл., Россия

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

[•] Санкт-Петербургский государственный университет (физический факультет), 199034 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 17 февраля 2015 г. Принята к печати 25 февраля 2015 г.)

Исследованы спектральные зависимости коэффициента поглощения и стационарной фотопроводимости, а также изучена релаксация фотопроводимости после отключения освещения пленок нанокристаллического оксида индия (In_2O_3), синтезированных золь-гель методом. В зависимости от условий получения образцов варьировался средний размер нанокристаллов в них: наименьший средний размер нанокристаллов составлял 7–8 нм, наибольший — 39–41 нм. Из анализов оптических спектров поглощения и спектральной зависимости фотопроводимости определена оптическая ширина запрещенной зоны исследованных образцов In_2O_3 . Обнаружено, что в нанокристаллическом In_2O_3 оптическая ширина запрещенной зоны заметно меньше оптической ширины запрещенной зоны в монокристаллическом In_2O_3 . Изучены кинетики спада фотопроводимости в нанокристаллическом In_2O_3 в воздухе, вакууме и аргоне при комнатной температуре. Предложена модель, объясняющая наблюдаемый спад фотопроводимости.

1. Введение

Оксид индия (In_2O_3) — широкозонный полупроводник n -типа, характерной особенностью которого является высокая концентрация свободных электронов в сочетании с прозрачностью в видимом диапазоне электромагнитного излучения [1]. Это обеспечивает разнообразные возможности практического применения данного оксида, в частности, для создания электрографических и голографических регистрирующих сред [2], транзисторов [3], фотодетекторов [4], газовых сенсоров [5–7] и т.п. В случае нанокристаллических объектов оптические, электрические и фотоэлектрические свойства существенным образом могут отличаться от тех же свойств в объемном материале.

Известно, что в монокристаллическом In_2O_3 существует фундаментальная (2.89 эВ) и оптическая ширина запрещенной зоны (3.7 эВ) [8]. Переход из потолка валентной зоны на дно зоны проводимости является запрещенным правилами отбора, поэтому оптическая ширина запрещенной зоны в монокристаллическом In_2O_3 равна 3.7 эВ и определяется переходами с нижележащей по энергии (по сравнению с валентной зоной) зоны в зону проводимости [8]. Однако в литературе практически отсутствуют данные о величине оптической запрещенной зоны в нанокристаллическом In_2O_3 . Имеются сведения, что наноструктурирование In_2O_3 может приводить к снятию запрета оптических переходов между потолком валентной зоны и дном зоны проводимости [9]. Однако прямых измерений, из

спектральных зависимостей коэффициента поглощения, величины оптической ширины запрещенной зоны в нанокристаллическом In_2O_3 проведено не было. Судить о величине оптической ширины запрещенной зоны можно и по спектральным зависимостям фотопроводимости. В то же время детальных исследований спектральных зависимостей фотопроводимости нанокристаллического оксида индия также не осуществлялось. Более того, на данный момент отсутствует понимание механизмов, определяющих фотоэлектрические свойства нанокристаллического оксида индия. Так, например, хорошо известно, что в поликристаллическом, мезопористом и аморфном In_2O_3 наблюдается явление остаточной фотопроводимости (проводимость образца после выключения освещения долгое время не возвращается к значению, которое было до освещения) [10–12]. Авторы работ [10–12] делают вывод о влиянии кислорода на долговременной спад фотопроводимости, однако модели, объясняющей такой спад, не предложено.

В данной работе определяется значение оптической ширины запрещенной зоны нанокристаллического оксида индия с малым размером нанокристаллов, обсуждаются экспериментальные данные о явлении остаточной фотопроводимости и предлагается модель, объясняющая долговременной спад фотопроводимости в таком материале.

2. Методика эксперимента

Нанокристаллические образцы оксида индия были изготовлены золь-гель методом с последующим отжигом при различных температурах ($T = 300–700^\circ\text{C}$) в

[†] E-mail: forsh_ea@nrcki.ru

Обозначения образцов, температура отжига, средний размер нанокристаллов, площадь удельной поверхности, значение времени релаксации фотопроводимости (τ) и показателя экспоненты (β)

Образец	Температура отжига, °C	Размер нанокристаллов, нм	Удельная поверхность, м ² /г	τ , с	β
In ₂ O ₃ -300	300	7–8	100	$3.6 \cdot 10^3$	0.61
In ₂ O ₃ -500	500	15–17	35	$2.1 \cdot 10^4$	0.58
In ₂ O ₃ -700	700	39–41	10	$1.9 \cdot 10^4$	0.58

течение 24 ч (синтез образцов подробно описан в работе [13]) и нанесены на кварцевую подложку. Толщина полученных слоев составляла 1 мкм.

Структурные особенности исследуемых образцов (фазовый состав, степень дисперсности, размер нанокристаллов) изучались с помощью рентгеновской дифракции и просвечивающей электронной микроскопии. Площадь удельной поверхности образцов оценивали методом низкотемпературной адсорбции азота, расчеты проводили по модели Брунауэра-Эммета-Теллера [14].

Измерения пропускания и отражения видимого и ультрафиолетового излучения проводились на спектрометре Lambda 35 фирмы Perkin Elmer в спектральном интервале 190–1100 нм, с разрешением 1 нм.

Для исследований фотоэлектрических характеристик на верхнюю поверхность пленок с помощью вакуумного универсального поста ВУП-5 напылялись золотые контакты, расстояние между которыми равнялось 0,5 мм. Измерения спектральной зависимости фотопроводимости осуществлялись путем освещения образцов In₂O₃ монохроматическим светом в диапазоне 300–700 нм с использованием мощной ксеноновой лампы и монохроматора. Интенсивность падающего на образец света составляла 70 мВт/см². Для измерения зависимостей нарастания и спада фотопроводимости нанокристаллического In₂O₃ образцы помещались в азотный криостат, который позволял проводить измерения как при атмосферном давлении, так и в вакууме при давлении $\sim 10^{-4}$ Торр. Образец освещали с помощью УФ-светодиода с длиной волны 380–385 нм. Интенсивность падающего на образец света при этом равнялась 5 мВт/см². Фототок, возникающий в образце в результате поглощения в нем света регистрировался пикоамперметром Keithley 6487. Величина фотопроводимости (σ_{ph}) определялась как разность проводимостей образца при освещении (σ_{ill}) и темновой проводимости (σ_d), т. е.

$$\sigma_{ph} = \sigma_{ill} - \sigma_d.$$

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Анализ данных рентгеновской дифракции и просвечивающей электронной микроскопии образцов, отожженных при различных температурах, показал, что все образцы характеризуются кубической модификацией кристаллического оксида индия. При этом размеры нанокристаллов тем больше, чем выше температура отжига образца.

Обозначения образцов, температуры отжига, при которых они получены, и результаты определенных методом рентгеновской дифракции размеров нанокристаллов и рассчитанные значения удельной поверхности образцов приведены в таблице.

Для нахождения оптической ширины запрещенной зоны были измерены спектры пропускания и отражения нанокристаллического оксида индия, затем, используя формулу [15]

$$\alpha = -\frac{\ln [T/(1 - R)^2]}{h}, \quad (1)$$

где T — пропускание, R — отражение, h — толщина пленки нанокристаллического In₂O₃, были рассчитаны спектры поглощения.

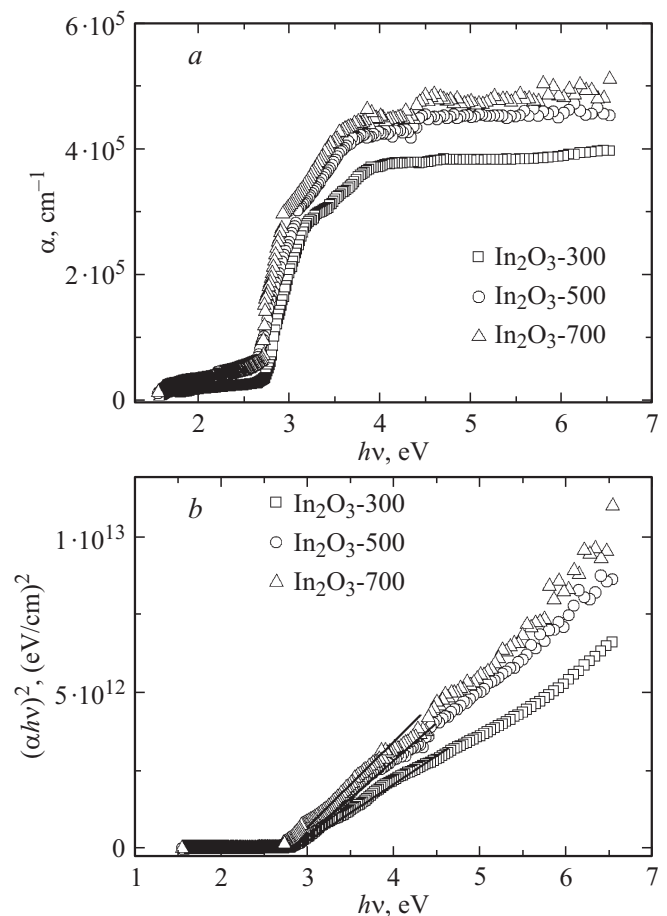


Рис. 1. Спектры коэффициента поглощения (а) и зависимость $(\alpha h\nu)^2$ от энергии фотонов (б) нанокристаллического оксида индия.

Спектры поглощения исследованных образцов нанокристаллического In_2O_3 изображены на рис. 1, а. На рис. 1, б эти зависимости перестроены в координатах $(ahv)^2$ от $h\nu$. Известно, что линейная зависимость $(ahv)^2$ от $h\nu$, которая и наблюдается для всех исследованных в работе образцов в области $h\nu > 2.8$ эВ, характерна для прямых разрешенных межзонных переходов в полупроводниках (см., например, [15]). С помощью экстраполяции кривых к оси абсцисс можно определить оптическую ширину запрещенной зоны. Для исследованных в работе образцов нанокристаллического оксида индия оптическая ширина запрещенной зоны получилась равной ~ 2.8 эВ. Данное значение близко к значению фундаментальной ширины запрещенной зоны в монокристаллическом In_2O_3 . Таким образом, по-видимому, наноструктурирование In_2O_3 снимает запрет на оптические переходы с потолка валентной зоны на дно зоны проводимости. Кроме того, заметим, что в области энергий кванта $h\nu < 2.8$ эВ (см. рис. 1) наблюдается отличное от нуля значение коэффициента поглощения. Это может быть связано с наличием в запрещенной зоне нанокристаллического In_2O_3 распределенных по энергии локализованных состояний. В качестве таких состояний могут выступать локализованные состояния на поверхности нанокристаллов.

На рис. 2 представлены спектральные зависимости фотопроводимости всех исследованных образцов нанокристаллического оксида индия. Поскольку абсолютные значения фотопроводимости различных образцов отличались на несколько порядков, то для более наглядного представления на рис. 2 приведены зависимости относительной фотопроводимости: для каждого образца фотопроводимость нормировалась на величину фотопроводимости при $h\nu = 3.2$ эВ. При энергии фотонов порядка 2.8 эВ (как было определено выше, при энергии, равной оптической ширине запрещенной зоны) начинается резкий рост фотопроводимости. С увеличением энергии фотонов фотопроводимость быстро достигает максимума (при энергиях 3.2–3.3 эВ, в зависимости от размеров нанокристаллов), а затем начинает уменьшаться. Уменьшение фотопроводимости может объясняться малыми временами жизни неравновесных носителей заряда в приповерхностном слое полупроводника (где преимущественно поглощаются фотоны с энергией больше ширины запрещенной зоны) за счет сильной поверхностной рекомбинации.

Как следует из спектральных зависимостей фотопроводимости (см. рис. 2), максимум фотопроводимости наблюдается при освещении светом с энергией квантов 3.2 эВ. Поэтому дальнейшее изучение фотопроводимости было проведено при освещении УФ диодом с максимумом длины волны 385 нм (3.2 эВ). При включении света проводимость материалов за 10 с возрастала более чем на 3 порядка и затем постепенно продолжала увеличиваться со временем. При выключении света проводимость сначала уменьшалась, однако к своему первоначальному состоянию за несколько часов так и

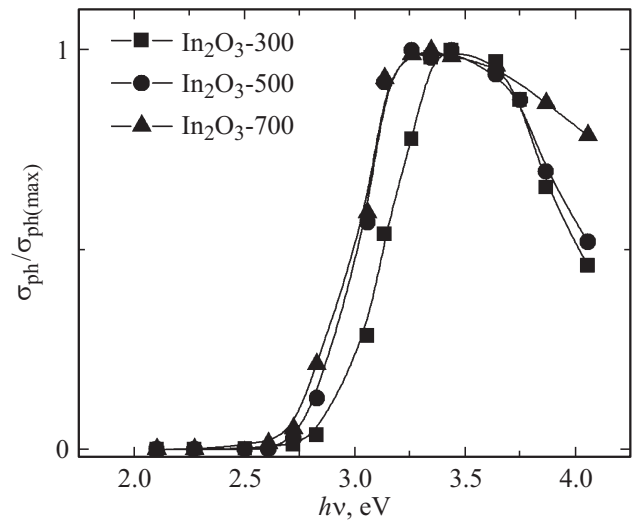


Рис. 2. Спектральная зависимость фотопроводимости нанокристаллического оксида индия.

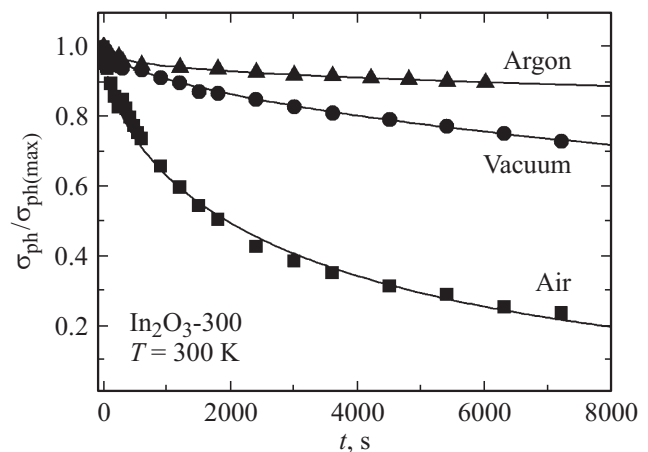


Рис. 3. Кинетика спада фотопроводимости образца In_2O_3 -300 на воздухе, в вакууме и аргоне при комнатной температуре.

не вернулась (т.е. наблюдалась остаточная фотопроводимость). Причем при возрастании размера нанокристаллов величина остаточной фотопроводимости увеличивалась.

Релаксация фотопроводимости после выключения света исследовалась на воздухе, в вакууме и аргоне. На рис. 3 в качестве примера показана кинетика спада фотопроводимости для образца In_2O_3 -300. Для других образцов наблюдалась аналогичная картина, различия были лишь в значениях времен релаксации. Видно, что спад фотопроводимости в вакууме и аргоне происходит значительно медленнее, чем на воздухе. Это может указывать на то, что в наблюдаемом явлении долговременного спада фотопроводимости определяющую роль играют молекулы кислорода.

Полученные кинетики спада фотопроводимости для исследованных образцов могут быть аппроксимированы

экспонентой, растянутой во времени:

$$\sigma_{ph} = \sigma_0 \exp [-(t/\tau)^\beta], \quad (2)$$

где σ_0 — предэкспоненциальный множитель, τ — „эффективное“ время релаксации фотопроводимости, β — показатель экспоненты. Значения параметров τ и β для спада на воздухе представлены в таблице. Видно, что значение параметра τ сильно зависит от размера нанокристаллов и возрастает с их увеличением. При этом значение параметра β практически одинаково для всех образцов и составляет ~ 0.6 .

В неупорядоченных структурах экспоненциальную релаксацию, растянутую во времени, связывают с атомной диффузией, зависящей от времени. В частности, структурную релаксацию в аморфном гидрогенизированном кремнии связывают с диффузией атомов водорода, зависящей от времени по степенному закону [16,17]. Мы полагаем, что аналогично тому, как это имеет место в аморфном кремнии, в нашем случае от времени по степенному закону может зависеть диффузия атомов кислорода. Кислород диффундирует по поверхности пленки, перемещаясь прыжками по поверхностным состояниям. В качестве одной из возможных моделей, объясняющих фотоэлектрические особенности исследуемого материала, можно предложить следующую. Известно, что на границах нанокристаллов оксида индия находятся ионы O_2^- [18]. При освещении образцов генерируемые дырки захватываются на O_2^- , в результате чего O_2^- переходит в нейтральное состояние. В таком нейтральном состоянии O_2 легко десорбируется с поверхности нанокристаллов. В результате этого после прекращения освещения остаются неравновесные электроны, что увеличивает концентрацию носителей заряда. Поскольку после выключения диода происходит обратный процесс адсорбции кислорода (в воздухе), проводимость образцов начинает падать. Очевидно, что в случае вакуума и аргона остаточная фотопроводимость должна заметно увеличиться, поскольку обратного процесса адсорбции кислорода на поверхность нанокристаллов происходить не будет (слетающий с нанокристаллов кислород будет откачиваться, в случае вакуума, или продуваться аргоном, в случае аргоновой атмосферы).

Для небольших отклонений концентрации электронов от равновесия (Δn) можно записать [19]:

$$\frac{d\Delta n}{dt} = -v(t)\Delta n, \quad (3)$$

где $v(t)$ — скорость достижения равновесного состояния. Согласно используемой в аморфном кремнии модели, скорость $v(t)$ должна быть пропорциональна скорости перемещения кислорода D/a^2 , где a — длина прыжка, D — коэффициент диффузии кислорода. Результаты исследований [17] показывают, что

$$D = D_0(\omega_0 t)^{-\alpha},$$

где ω_0 — частота прыжка, а α — дисперсионный параметр. Тогда скорость достижения равновесного состояния

$$v(t) = \frac{D_0}{a^2} (\omega_0 t)^{-\alpha}. \quad (4)$$

Интегрируя уравнение (3) с учетом равенства (4), получим

$$\Delta n = n_0 \exp [-(t/\tau)^\beta],$$

где n_0 — концентрация неравновесных электронов в момент выключения освещения, $\beta = 1 - \alpha$.

Принимая во внимание, что

$$\Delta\sigma_{ph} = e\Delta n\mu_e,$$

где μ_e — подвижность электронов, получим

$$\Delta\sigma_{ph} = \sigma_0 \exp [-(t/\tau)^\beta].$$

Здесь $\sigma_0 = en_0\mu_e$.

Следуя аналогии дисперсионного транспорта заряженных частиц, мы предполагаем, что дисперсионная диффузия атомов кислорода является результатом распределения по энергиям локализованных состояний, по которым и осуществляет движение кислород. Если локализованные состояния сильно различаются по энергиям, то проникновение кислорода в пленку будет происходить медленнее.

4. Заключение

Таким образом, в работе исследованы оптические и фотоэлектрические свойства нанокристаллического оксида индия с различными размерами нанокристаллов (7–40 нм). Результаты проведенных исследований указывают на то, что наноструктурирование оксида индия приводит к изменению оптической ширины запрещенной зоны: для нанокристаллических образцов оксида индия со средними размерами нанокристаллов 7–40 нм оптическая ширина запрещенной зоны равна 2.8 эВ, что близко по значению к фундаментальной ширине запрещенной зоны монокристаллического оксида индия. Данный факт может объясняться снятием запрета электронных переходов в нанокристаллическом In_2O_3 за счет нарушения локальной симметрии.

Обнаружена корреляция между спектральными зависимостями коэффициента поглощения и фотопроводимости исследуемых материалов: выявлено, что при энергии 2.8 эВ, равной оптической ширине запрещенной зоны в исследуемых образцах, начинается резкий рост фотопроводимости, который достигает своего максимума при энергиях 3.2–3.3 эВ, а затем наблюдается спад фотопроводимости. Рост фотопроводимости при увеличении энергии кванта в области 2.8 эВ < $h\nu$ < 3.2 эВ может быть связан с увеличением оптического поглощения вблизи края поглощения. Уменьшение фотопроводимости с ростом энергии кванта в области $h\nu > 3.2$ эВ может объясняться растущей ролью поверхностной рекомбинации.

Показано, что долговременной спад фотопроводимости описывается законом растянутой экспоненты. Из анализа спада фотопроводимости на воздухе, вакууме и аргоне следует, что кинетика спада фотопроводимости

зависит от наличия молекул кислорода в окружающей образце атмосфере. На основании полученных результатов предложена модель, объясняющая наблюдаемый спад фотопроводимости, в которой учитывается диффузия атомов кислорода, характеризующаяся степенной зависимостью коэффициента диффузии от времени.

Авторы выражают благодарность А.М. Гаськову и М.Н. Румянцевой (химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова) за предоставленные образцы и данные по их структуре. Работа выполнена на оборудовании Центра коллективного пользования Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова при поддержке гранта президента Российской Федерации (НШ-3461.2014.2).

Список литературы

- [1] C. Liang, G. Meng, Y. Lei. *Adv. Mater.*, **13**, 1330 (2001).
- [2] S. Mailis, L. Boutsikaris, N.A. Vainos, C. Xirouhaki, G. Vasilioi, N. Garawal, G. Kiriakidis, H. Fritzsche. *Appl. Phys. Lett.*, **69**, 2459 (1996).
- [3] G. Lavareda, C. Nunes de Carvalho, E. Fortunato, A.R. Ramos, E. Alves, O. Conde, A. Amaral. *J. Non-Cryst. Sol.*, **352**, 2311 (2006).
- [4] D. Zhang, C. Li, S. Han, X. Liu, T. Tang, W. Jin, C. Zhou. *Appl. Phys. A*, **77**, 163 (2003).
- [5] G. Korotcenkov, V. Brinzari, A. Cerneavski, M. Ivanov, V. Golovanov, A. Cornet, J. Morante, A. Cabot, J. Arbiol. *Thin Sol. Films*, **460**, 315 (2004).
- [6] M.N. Martyshov, E.A. Forsh, A.V. Marikutsa, P.A. Forsh, M.N. Rummyantseva, A.M. Gaskov, P.K. Kashkarov. *J. Nanoelectron. Optoelectron.*, **6**, 452 (2011).
- [7] Е.А. Форш, А.В. Марикуца, М.Н. Мартышов, П.А. Форш, М.Н. Румянцева, А.М. Гаськов, П.К. Кашкаров. *Росс. нанотехнологии*, **7**, 87 (2012).
- [8] Aron Walsh, Juarez L. F. Da Silva, Su-Huai Wei et al. *Phys. Rev. Lett.*, **100**, 167 402 (2008).
- [9] P.D.C. King, T.D. Veal, F. Fuchs, C. Körber, A. Klein, L.F.J. Piper, Alex DeMasi, Kevin E. Smith, G. Panaccione, P. Torelli, D.J. Payne, A. Bourlange, R.G. Egdell. *Phys. Rev. B*, **79**, 205 211 (2009).
- [10] B. Pashmakov, B. Claflin, H. Fritzsche. *Sol. St. Commun.*, **86**, 619 (1993).
- [11] Thorsten Wagner, Claus-Dieter Kohl, Sara Morandi, Cesare Malagu, Nicola Donato, Mariangela Latino, Giovanni Neri, Michael Tiemann. *Chem. Eur. J.*, **18**, 8216 (2012).
- [12] A. Dixit, Raghava P. Panguluri, C. Sudakar, P. Kharel, P. Thapa, I. Avrutsky, R. Naik, G. Lawes, B. Nadgorny. *Appl. Phys. Lett.*, **94**, 252 105 (2009).
- [13] E.A. Forsh, M.N. Martyshov, P.A. Forsh, P.A. Forsh, M.N. Rummyantseva, A.M. Gaskov, P.K. Kashkarov. *Thin Sol. Films*, **558**, 320 (2014).
- [14] S. Brunauer. *The adsorption of gases and vapors* (Princeton, University Press Princeton, 1943).
- [15] Ю.И. Уханов. *Оптические свойства полупроводников* (М., Наука, 1977).
- [16] J. Kakalios, R.A. Street, W.B. Jackson. *Phys. Rev. Lett.*, **59**, 1037 (1987).
- [17] H. Scher, E.W. Montroll. *Phys. Rev. B*, **12**, 2455 (1975).
- [18] N. Barsan, U. Weimar. *J. Electroceram.*, **7**, 143 (2001).
- [19] В.Л. Бонч-Бруевич, С.Г. Калашников. *Физика полупроводников* (М., Наука, 1977).

Редактор А.Н. Смирнов

Optical and photoelectrical properties of nanocrystalline indium oxide

E.A. Forsh⁺*, P.A. Forsh^{+×}, P.K. Kashkarov^{+*×•}

⁺ National Research Center „Kurchatov Institute“, 123182 Moscow, Russia

^{*} Department of Nano-, Bio-, Information and Cognitive Technologies, Moscow Institute of Physics and Technology, 141700 Dolgoprudny, Moscow Region, Russia

[×] Physical Department, M.V. Lomonosov Moscow State University, 119991 Moscow, Russia

[•] Physical Department, St. Petersburg State University, 199034 St. Petersburg, Russia

Abstract In this paper we study spectral dependences of absorption coefficient and steady-state photoconductivity and relaxation of photoconductivity after light is switched off of nanocrystalline indium oxide (In₂O₃), synthesized by sol-gel method. Mean nanocrystals size varies from 7–8 nm to 39–41 nm depending on the conditions of the sample’s preparation. We determine the optical band gap of the nanocrystalline In₂O₃ from the combined analysis of the optical absorption spectra and the spectral dependence of the photoconductivity. The optical band gap in nanocrystalline In₂O₃ is found to be much smaller than optical bandgap in single-crystal In₂O₃. The kinetics of the photoconductivity decay in nanocrystalline In₂O₃ in the air, vacuum and argon at room temperature are studied. A model explained the observed photoconductivity decay is proposed.