

Оптическая генерация свободных носителей заряда в тонких пленках оксида олова

© И.А. Журбина[¶], О.И. Цетлин, В.Ю. Тимошенко

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
119991 Москва, Россия

(Получена 1 июля 2010 г. Принята к печати 9 июля 2010 г.)

Методами инфракрасной спектроскопии поглощения и комбинационного рассеяния света исследованы нанокристаллические пленки SnO_x ($1 \leq x \leq 2$), полученные термическим окислением слоев металлического олова. В инфракрасном диапазоне обнаружено монотонное уменьшение пропускания пленок после воздействия на них при комнатной температуре светом с длиной волны 380 нм. Эффект был максимальным для образцов с $x \approx 2$ и наблюдался в течение ~ 10 мин после прекращения освещения. Указанные изменения оптических свойств, аналогичные наблюдаемым при нагреве образцов, объясняются увеличением концентрации свободных носителей заряда (электронов) в нанокристаллах диоксида олова. Из данных инфракрасной спектроскопии по модели Друде рассчитаны концентрации фотогенерируемых носителей заряда, они составили $\sim 10^{19} \text{ см}^{-3}$, а также найдены их изменения в процессе освещения и после его прекращения. Обсуждаются механизмы наблюдаемой фотогенерации носителей заряда в пленках SnO_x , а также возможные применения данного эффекта в газовых сенсорах.

1. Введение

Диоксид олова (SnO_2) является широкозонным полупроводником (ширина запрещенной зоны $E_g = 3.6 \text{ эВ}$), который используется при создании прозрачных электродов и покрытий в оптоэлектронных устройствах [1–3], а также в качестве чувствительного элемента газовых сенсоров [4–6]. Известно, что для активации сенсорных свойств SnO_2 необходим дополнительный нагрев чувствительного элемента до температуры $T = 100\text{--}500^\circ\text{C}$, что обеспечивает тепловую генерацию носителей заряда (как правило, электронов [7]). В ряде работ была показана возможность достижения высокой чувствительности металлооксидов с помощью воздействия ультрафиолетовым (УФ) излучением и при более низкой температуре вплоть до комнатной [8–10]. Влияние УФ облучения было объяснено генерацией свободных носителей заряда, однако детальное описание не было дано и количественный анализ данного эффекта не был проведен.

Для расчета концентрации свободных носителей заряда в полупроводниках обычно применяются контактные методы. Однако для пористых и нанокристаллических материалов анализ полученных данных затруднен ввиду влияния контактных явлений и потенциальных барьеров, создаваемых границами нанокристаллов. Более того, при исследовании наноматериалов сложно, а иногда и невозможно разделить вклады подвижности и концентрации свободных носителей заряда в проводимость, что не позволяет применять контактные методы для измерения концентрации свободных носителей заряда. Альтернативным методом определения концентрации свободных носителей заряда является инфракрасная (ИК) спектроскопия, что было показано при изучении пористого кремния [11]. Качественно влияние свободных носителей заряда на вид ИК спектров поглощения наноструктур

диоксида олова было рассмотрено в работе [12]. Цель работы заключалась в количественном исследовании фотогенерации свободных носителей заряда в нанокристаллических пленках оксида олова различного состава.

2. Методика эксперимента

Используемые образцы получали путем окисления пленок металлического олова толщиной 600 нм. Олово чистотой 99.99% наносилось на подложку монокристаллического кремния методом магнетронного распыления в плазмообразующей среде аргона. Полученные металлические пленки термически отжигали при температурах в диапазоне $T_a = 350\text{--}750^\circ\text{C}$ на воздухе в течение 2 ч. По данным просвечивающей микроскопии и рентгеновской дифракции термически отожженные пленки являются нанокристаллическими со средним размером нанокристаллов ~ 100 нм.

Для изучения оптических свойств данных образцов были измерены спектры комбинационного рассеяния света (КРС) и инфракрасные спектры пропускания. Измерения ИК спектров проводились на фурье-спектрометре Bruker 66v/S в среднем диапазоне частот (волновые числа $800\text{--}4000 \text{ см}^{-1}$) с разрешением 2 см^{-1} в вакууме при остаточном давлении 2 мбар. Спектры КРС были получены при использовании рамановского спектрометра LabRam Horiba Jobin Yvon HR800 в диапазоне $100\text{--}1000 \text{ см}^{-1}$ с разрешением 1 см^{-1} при возбуждении излучением He-Ne-лазера с длиной волны 633 нм.

3. Результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведены спектры КРС образцов, отожженных при разных температурах. В спектре исходного образца (кривая 1) присутствует пик А при 211 см^{-1} ,

[¶] E-mail: zhurbina@vega.phys.msu.ru

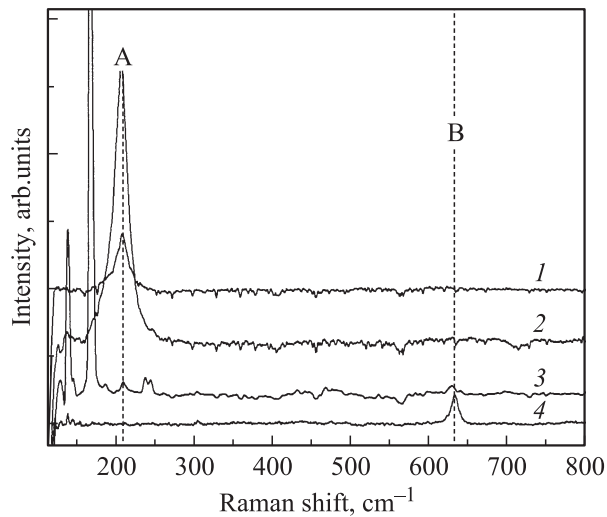


Рис. 1. Спектры комбинационного рассеяния света пленок SnO_x : исходная пленка металлического олова (1), после отжига при $T_a = 350$ (2), 550 (3) и 750°C (4). Вертикальные пунктирные линии указывают положение пиков (А и В) рассеяния на валентных колебаниях SnO и SnO_2 соответственно. Спектры разнесены по вертикальной оси.

соответствующий колебаниям Sn–O фазы оксида олова [13], возникшей в результате окисления пленки металлического олова на воздухе. При низкотемпературном термическом отжиге ($T_a = 350^\circ\text{C}$, кривая 2) происходит только увеличение объема данной фазы, что выражается в увеличении интенсивности пика А. Наличие дополнительных максимумов в спектре 3 при волновых числах $141, 148, 188, 237, 245\text{ см}^{-1}$ можно объяснить тем фактом, что термический отжиг при более высоких температурах приводит к последовательному окислению исследуемых образцов и формированию таких фаз нестехиометрического диоксида олова, как Sn_2O_3 и Sn_3O_4 [14–16]. Более того, в спектре образца, отожженного при температуре 550°C , появляется пик В при 633 см^{-1} , соответствующий колебаниям A_{1g} фазы SnO_2 . При увеличении температуры отжига до 750°C (кривая 4) происходит полное окисление металлической пленки и образование однофазного образца диоксида олова, что проявляется в сохранении только одного пика В. Последовательное увеличение фазы SnO_2 в образцах при увеличении температуры отжига также наблюдалось в ИК спектрах пропускания в области валентных колебаний Sn–O $500\text{--}700\text{ см}^{-1}$.

Известно, что в полупроводниковых материалах электрическое поле световой волны может взаимодействовать со свободными носителями заряда (электронами, дырками), что приводит к характерным спектрам отражения и поглощения. На рис. 2 представлены разностные ИК спектры пропускания исследуемых образцов после воздействия излучением УФ диапазона с длиной волны 380 нм и мощностью 1.4 Вт в течение 5 мин , а также спектр образца в темноте при повышенной температуре. Видно, что после освещения наблюдает-

ся монотонное уменьшение коэффициента пропускания (кривые 2 и 4). Аналогичные изменения оптических свойств наблюдались для образцов при нагреве в темноте (кривая 3). Данный эффект, по-видимому, можно объяснить увеличением концентрации свободных носителей заряда (электронов). Полученные данные позволяют сделать вывод о том, что модификация ИК спектров после УФ облучения связана с появлением свободных носителей заряда с концентрацией, близкой к появляющейся при нагреве до температуры 250°C . По-видимому, при воздействии на образец светом с энергией фотона меньше ширины запрещенной зоны происходит преимущественно монополярная генерация свободных электронов. Эффект, наблюдаемый в образцах, содержащих фазу SnO_2 , вероятно, можно объяснить тем, что происходит фотовозбуждение электронов с уровней, соответствующих дефектным состояниям в SnO_2 [17]. В образце SnO данный эффект увеличения концентрации свободных носителей заряда не наблюдается.

Для количественного описания полученных данных ИК спектроскопии можно использовать классическую модель Друде, в рамках которой зависимость диэлектрической проницаемости ϵ от частоты ω выражается следующей формулой [18]:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega g}, \quad (1)$$

где ϵ_∞ — высокочастотная (оптическая) проницаемость (для SnO_2 $\epsilon_\infty = 9.6$ [19]), g — константа затухания, ω_p — плазменная частота, которая дается выражением

$$\omega_p^2 = \frac{Ne^2}{m^*\epsilon_0}, \quad (2)$$

m^* — эффективная масса (для свободных электронов в диоксиде олова $m^* = 0.3m_0$ [20], масса свободного

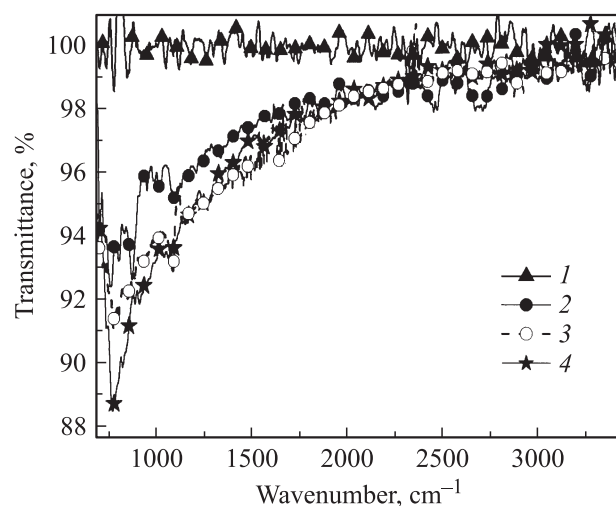


Рис. 2. Разностные спектры ИК пропускания пленок SnO_x различной стехиометрии при дополнительном воздействии: после освещения при 22°C , $x \approx 1$ (1) и $1.3 < x < 2$ (2); $x \approx 2$, в темноте при 250°C (3) и после освещения при 22°C (4).

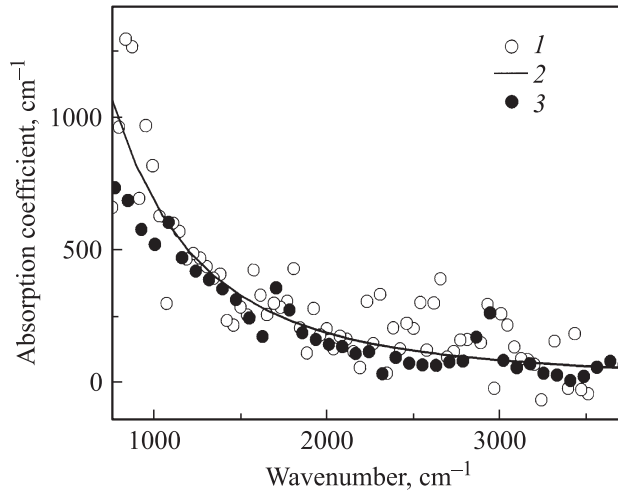


Рис. 3. Экспериментальные спектры поглощения пленок SnO_x ($x \approx 2$) в темноте при 250°C (1) и после освещения при 22°C (3). 2 — расчетный спектр при значениях параметра затухания $g^* = 550 \text{ см}^{-1}$ и концентрации свободных носителей заряда $N = 1.1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$.

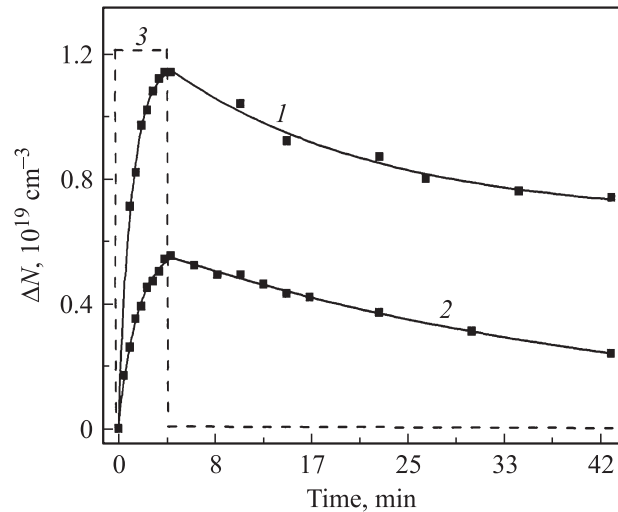


Рис. 4. Изменение концентрации свободных носителей заряда в образцах SnO_x с $x \approx 2$ (1) и $1.3 < x < 2$ (2) во времени, 3 — форма импульса УФ.

электрона $m_0 = 9.1 \cdot 10^{-31} \text{ кг}$, электрическая постоянная $\epsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12} \text{ Ф/М}$, N — концентрация свободных носителей заряда.

Коэффициент поглощения, очевидно, может быть рассчитан по формуле

$$\alpha = 2\omega\kappa/c, \tag{3}$$

где κ — мнимая часть комплексного показателя преломления, $c = 3 \cdot 10^{10} \text{ см/с}$ — скорость света.

В нашей работе спектры пропускания рассчитывались с использованием спектроскопических единиц (волновых чисел) $\nu = \omega/2\pi c$, при этом константа затухания в выражении (1) принимает вид $g^* = g/2\pi c$. На рис. 3 приведен спектр коэффициента поглощения, получен-

ный из экспериментальных данных пропускания по формуле

$$\alpha(\nu) = -\ln[T(\nu)]/d, \tag{4}$$

где T — коэффициент пропускания, d — толщина пленки. Также на рис. 3 приведена теоретическая кривая, рассчитанная по формулам (1)–(4) при следующих значениях параметров: $g^* = 550 \text{ см}^{-1}$ и $N = 1.1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Сравнение с экспериментом свидетельствует о возможности достижения высокой концентрации носителей заряда как при нагреве, так и при фотовозбуждении.

Эксперимент показал, что фотовозбужденные носители заряда достигают максимальной концентрации за время $t = 1\text{--}5$ мин в зависимости от типа пленки и интенсивности УФ излучения. На рис. 4 показаны типичные кривые нарастания и спада концентрации фотовозбужденных носителей заряда, рассчитанные для двух образцов, подвергнутых освещению в течение 5 мин. Увеличение концентрации свободных носителей (ΔN) при освещении образцов происходит по следующему закону:

$$\Delta N = \Delta N_0(1 - e^{-t/\tau_1}), \tag{5}$$

где ΔN_0 — стационарное значение концентрации фотовозбужденных носителей, τ_1 — время нарастания концентрации свободных носителей заряда при фотовозбуждении.

Спад концентрации свободных носителей заряда после прекращения освещения хорошо описывается выражением

$$\Delta N = \Delta N_1 e^{-t/\tau_2} + \Delta N_2, \tag{6}$$

где τ_2 — время спада концентрации свободных носителей заряда, ΔN_2 — некоторое постоянное значение концентрации.

В таблице приведены численные значения параметров, полученных в результате аппроксимации экспериментальных данных формулами (5), (6). Видно, что времена изменения (нарастания и спада) концентрации свободных носителей заряда в более нестехиометрическом образце SnO_x значительно превышают значения соответствующих времен для образца, содержащего только фазу SnO₂, что можно объяснить наличием большего количества дефектов в виде вакансий кислорода, играющих роль электронных ловушек. Отметим, что после прекращения фотовозбуждения концентрация свободных носителей в образце SnO₂ выходит на ста-

Концентрации фотогенерируемых носителей заряда, времена их нарастания и спада для двух образцов оксида олова с разным фазовым составом

Параметр	SnO _x (1.3 < x < 2) ($T_a = 550^\circ\text{C}$)	SnO ₂ ($T_a = 750^\circ\text{C}$)
$\Delta N_0, 10^{19} \text{ см}^{-3}$	0.6	1.1
$\Delta N_1, 10^{19} \text{ см}^{-3}$	0.6	0.7
$\Delta N_2, 10^{19} \text{ см}^{-3}$	0	0.4
$\tau_1, \text{мин}$	1.8	1.1
$\tau_2, \text{мин}$	43	18

ционарный уровень ΔN_2 , природа которого может быть связана с фотоиндуцированными дефектами, например фотогенерацией вакансий кислорода [21]. В то же время наблюдаемое увеличение концентрации свободных носителей заряда может быть аналогично описанному в работе [22] так называемому „оптическому легированию“ пористых и нанокристаллических полупроводников. Суть данного эффекта заключается в появлении при фотовозбуждении на поверхности или в приповерхностной области нанокристаллов долгоживущих заряженных центров, которые играют роль легирующих примесей и обеспечивают положение уровня Ферми, соответствующее высокой концентрации носителей заряда в объеме нанокристаллов. Природа таких центров на поверхности нанокристаллов оксида олова может быть связана с вакансиями кислорода в решетке SnO_2 . Для выяснения данного вопроса требуются дополнительные исследования, например, с использованием методов электронного парамагнитного резонанса, способного детектировать центры такого рода.

4. Заключение

В данной работе обнаружено изменение концентрации свободных носителей заряда в нанокристаллических тонких пленках диоксида олова SnO_x ($1 \leq x \leq 2$) после воздействия УФ излучением с энергией фотона меньше ширины запрещенной зоны SnO_2 . Концентрация свободных носителей заряда достигает величин $\sim 10^{19} \text{ см}^{-3}$, причем время релаксации концентрации достигает 40 мин при комнатной температуре. Установлено, что наибольшей фоточувствительностью обладают образцы с максимальным содержанием фазы SnO_2 . Наблюдаемое изменение концентрации свободных носителей заряда аналогично изменениям при нагреве образцов до температуры 250°C , что указывает на возможности использования фотовозбуждения для управления режимом работы газовых сенсоров на основе диоксида олова.

Авторы благодарны С.В. Рябцеву за предоставленные образцы и обсуждение результатов.

Работа выполнена на оборудовании ЦКП Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова.

Список литературы

- [1] Nam-Gyu Park, Man Gu Kang, Kwang Sun Ryu, Kwang Man Kim, Soon Ho Chang. *Thin Sol. Films*, **295**, 271 (1997).
- [2] H. Kim, G.P. Kushto, R.C.Y. Auyeung, A. Piqué. *Appl. Phys. A*, **93**, 521 (2008).
- [3] R.E. Presley, C.L. Munsee, C.-H. Park, D. Hong, J.F. Wager, D.A. Keszler. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **37**, 2810 (2004).
- [4] Н. Игнатъева. *Электроника: наука, технология, бизнес*, **2**, 34 (2005).
- [5] A. Chowdhuri, V. Gupta, K. Sreenivas, R. Kumar, S. Mozumdar, P.K. Patanjali. *Appl. Phys. Lett.*, **84** (7), 1180 (2004).
- [6] S. Ray, P.S. Gupta, G. Singh. *J. Avionic Res.*, **6** (11), 23 (2010).
- [7] M.-M. Bagheri-Mohagheghi, M. Shokooh-Saremi. *Semicond. Sci. Technol.*, **19**, 764 (2004).
- [8] J.D. Prades, R. Jimenez-Diaz, F. Hernandez-Ramirez, S. Barth, A. Cirera, A. Romano-Rodriguez, S. Mathur, J.R. Morante. *Sensors Actuators B*, **140**, 337 (2009).
- [9] Tsung-Yeh Yang, Hong-Ming Lin, Bee-Yu Wei, Chuan-Yi Wu, Chung-Kwei Lin. *Rev. Adv. Mater. Sci.*, **4**, 48 (2003).
- [10] B.P.J. de Lacy Costello, R.J. Ewen, N.M. Ratcliffe, M. Richards. *Sensors Actuators B*, **134**, 945 (2008).
- [11] Л.А. Осминкина, Е.В. Курепина, А.В. Павликов, В.Ю. Тимошенко, П.К. Кашкаров. *ФТП*, **28** (5), 603 (2004).
- [12] M.I. Baraton. In: *Sensors for environment, health and security* (2008), p. 31.
- [13] E.L. Peltzer y Blanka, A. Svane, N.E. Christensen, C.O. Rodriguez, O.M. Cappannini, M.S. Moreno. *Phys. Rev. B*, **48** (31), 15 712 (1993).
- [14] McGuire, K. Pan, Z.W. Wang, Z.L. Milkie, D. Menendez, J. Rao, A.M.J. Nanosci. *Nanotechnology*, **2**, 499 (2002).
- [15] L. Sangaletti, L.E. Depero, B. Allieri, F. Pioselli, E. Comini, G. Sberveglieri, M. Zocchi. *J. Mater. Res.*, **13** (9), 2451 (1998).
- [16] M. Batzill, U. Diebold. *Progr. Surf. Sci.*, **79**, 47 (2005).
- [17] К.П. Богданов, Д.Ц. Димитров, О.Ф. Луцкая, Ю.М. Таиров. *ФТП*, **32** (10), 1158 (1998).
- [18] Ю.И. Уханов. *Оптические свойства полупроводников* (М., Наука, 1977).
- [19] A.N. Bondarchuk, A.B. Glot, S.V. Mazurik, M. Marquez Miranda, G. Jimenez-Santana. *Eur. Phys. J. Appl. Phys.*, **48**, 30 302 (2009).
- [20] *Trends in Semiconductors Research*, ed. by T. Elliot (Nova Science Publisher Inc, 2005).
- [21] N. Takubo, Yu. Muraoka, Z. Hiroi. *Appl. Phys. Express*, **2**, 045 501 (2009).
- [22] В.Ю. Тимошенко, Е.А. Константинова, Т. Дитрих. *ФТП*, **32** (5), 613 (1998).

Редактор Л.В. Шаронова

Optical generation of free charge carriers in thin films of tin oxide

I.A. Zhurbina, O.I. Tsetlin, V.Yu. Timoshenko

M.V. Lomonosov Moscow State University,
119991 Moscow, Russia

Abstract Nanocrystalline SnO_x ($1 \leq x \leq 2$) films prepared by thermal oxidation of metallic tin layers were investigated by means of infrared absorption spectroscopy and Raman spectroscopy. Monotonic decrease of transmittance in the infrared spectral range was obtained at room temperature after illumination of the samples by ultraviolet radiation with 380 nm wavelength. This effect was maximal for the sample with $x \approx 2$ and persisted during ~ 10 min. The changes of the optical properties, mentioned above are the same as under heating the samples in darkness and can be explained by an increase of the charge carrier (electron) concentration in tin oxide nanocrystals. The concentration of photogenerated free carriers up to 10^{19} cm^{-3} was calculated from the infrared spectroscopy data according to the Drude model. Moreover, changes of the free carrier concentrations under ultraviolet illumination and after its stopping were also calculated. Possible mechanisms of the observed photogeneration of free charge carriers in the SnO_x films and feasible applications of this effect in gas sensors are discussed.