

Влияние фотооблучения и температуры на электрические и оптические свойства пленок In_2O_3 , полученных автоволновым окислением

© И.А. Тамбасов*, В.Г. Мягков*, А.А. Иваненко*, Л.Е. Быкова*,
Е.В. Ежикова⁺, И.А. Максимов*, В.В. Иванов*

* Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской Академии наук,
660036 Красноярск, Россия

⁺ Сибирский государственный аэрокосмический университет им. акад. М.Ф. Решетнева,
660037 Красноярск, Россия

• Открытое акционерное общество „Информационные спутниковые системы“ им. акад. М.Ф. Решетнева,
662972 Железногорск, Россия

(Получена 12 марта 2013 г. Принята к печати 26 марта 2013 г.)

Пленки оксида индия были синтезированы автоволновой реакцией окисления. Показано, что при фотооблучении происходит резкое уменьшение электрического сопротивления пленок, максимальное изменение которого составило 52% при комнатной температуре. Определены две скорости релаксации сопротивления пленок после прекращения облучения: 15 Ом/с первые 30 с и 7 Ом/с в остальное время. Результаты ИК спектроскопии пленок оксида индия показали, что фотооблучение приводит к уменьшению на 2.4% коэффициента пропускания на длине волны 6.3 мкм. После прекращения облучения наблюдалось постепенное увеличение коэффициента пропускания со скоростью 0.006%/с. Сделано предположение, что фотовосстановление является доминирующим механизмом, ответственным за изменения электрических и оптических свойств In_2O_3 -пленок.

1. Введение

In_2O_3 является прямым широкозонным полупроводником с шириной запрещенной зоны ~ 3.7 эВ [1]. Благодаря своим свойствам пропускать видимый свет и проводить электрический ток оксид индия находит широкое применение в различных приложениях и устройствах. Тонкие пленки In_2O_3 используются в газовой сенсорики, тонкопленочных прозрачных транзисторах, плоских дисплеях, электрохромных устройствах, солнечных элементах и т.д. [2–7]. Легированные оловом пленки In_2O_3 используются в конструкционных материалах космических аппаратов для снижения уровня радиационной электризации [8,9].

Известно, что тонкие пленки оксида индия изготавливают различными методами [2,10–16], и физические свойства пленок сильно зависят от метода их получения [2,11]. В настоящее время развиваются низкотемпературные и простые методы получения пленок In_2O_3 [6,10,12,17,18]. Среди этих методов предлагается способ получения металооксидных пленок в режиме горения, который проходит при температурах ниже 200°C [10].

Недавно нами были исследованы пленки In_2O_3 , полученные в режиме автоволнового окисления, имеющем низкую температуру инициирования (180°C) [19]. Автоволновой режим окисления в тонких пленках аналогичен самораспространяющемуся высокотемпературному синтезу (СВС) на порошках, который был открыт академиком А.Г. Мержановым и в настоящее время широко используется для получения новых материалов [20]. Считается, что продукты СВС содержат меньше примесей,

чем исходная смесь, и представляют собой высококачественные соединения [20]. Однако закономерности и движущие силы распространения реакционных волн в нанопленках остаются мало изученными [21].

Экспериментально установлен эффект фотонной обработки с длиной волны от 750 до 450 нм, который воздействует на электрические характеристики аморфных оксидных транзисторов индий–галлий–цинк [22]. При импульсной фотонной обработке излучением мощных ксеноновых ламп (спектральный диапазон 0.2–1.2 мкм) установлена большая скорость рекристаллизации тонких поликристаллических пленок Au, Pt, Pd [23]. Экспериментально доказано нетермическое влияние на диффузию In и Sb на поверхности Si(111) при облучении He–Ne-лазером непрерывного излучения с длиной волны 632.8 нм и ксеноновой лампой [24].

В ряде работ было показано влияние ультрафиолетового (УФ) облучения на сопротивление пленок оксида индия [25–29]. В результате УФ облучения происходит резкое уменьшение сопротивления пленок оксида индия. После прекращения облучения происходит медленное восстановление сопротивления. Количественное изменение сопротивления пленок In_2O_3 при облучении УФ светом сильно зависит от структуры и морфологии самой пленки [25,27,29]. Эффект уменьшения сопротивления после облучения УФ светом может быть использован для улучшения чувствительности газовых сенсоров, основанных на тонких пленках оксида индия [26,29–31]. Одним из объяснений данного эффекта является генерация свободных носителей заряда под действием ультрафиолетового света [30].

Представляют особый интерес для практического применения исследования влияния температуры и облуче-

† E-mail: tambasov_igor@mail.ru

ния на сопротивление пленок In_2O_3 [32], полученных различными методами.

В данной работе представлены результаты исследования комплексного воздействия температуры и фотооблучения (спектральный диапазон 0.2–0.7 мкм) на сопротивление пленок оксида индия, полученных автоволновым окислением. Представлены исследования релаксации электрического сопротивления и коэффициента пропускания в диапазоне длин волн 5–15 мкм после прекращения облучения.

2. Образцы и методика эксперимента

Пленки оксида индия получены реакцией автоволнового окисления, которая исследовалась нами ранее [19]. Исходная пленка $\text{In}-\text{In}_2\text{O}_3$ была получена термическим испарением чистого индия (99.999%) при давлении вакуумной камеры 1.5 Торр. Реакция автоволнового окисления была проведена нагревом исходной пленки $\text{In}-\text{In}_2\text{O}_3$ со скоростью более 1 К/с до температуры 200°C при давлении вакуумной камеры 0.5 Торр. После достижения температуры инициирования $T_0 \approx 180^\circ\text{C}$ возникал зародыш In_2O_3 фазы, который самоподдерживающимся способом распространялся по поверхности. В качестве подложек были использованы покровное стекло и кремний p -типа проводимости, которые предварительно химически очищались. Кремниевая подложка использовалась для измерения прозрачности пленки оксида индия в инфракрасном диапазоне. Толщина пленки измерялась с помощью рентгенофлуоресцентного анализа и составляла ~ 100 нм.

В качестве источника света использовалась ртутная газоразрядная лампа сверхвысокого давления (Nikon mercury super high pressure lamp 100 W). Спектральное распределение излучения и мощность лампы измерялись спектрометром фирмы Ocean Optics HR 4000 и измерителем мощности Coherent FieldMax2-to соответственно.

Измерение сопротивления образцов проводилось стандартным четырехзондовым методом. Термостат фирмы Specac был использован при измерении сопротивления пленки оксида индия в диапазоне температур 25–100°C и для поддержания заданной температуры во время облучения светом.

Спектрометр Bruker Vertex 80V использовался для определения динамики восстановления коэффициента пропускания в диапазоне длин волн 5–15 мкм после прекращения облучения светом с вычитанием спектра, снятого до облучения. Измерения проводились в вакууме при остаточном давлении $3 \cdot 10^{-4}$ Торр.

3. Экспериментальные результаты и обсуждение

На рис. 1 представлено спектральное распределение излучения ртутной газоразрядной лампы. Спектр излучения имеет типичные пики для паров ртути. Мощность

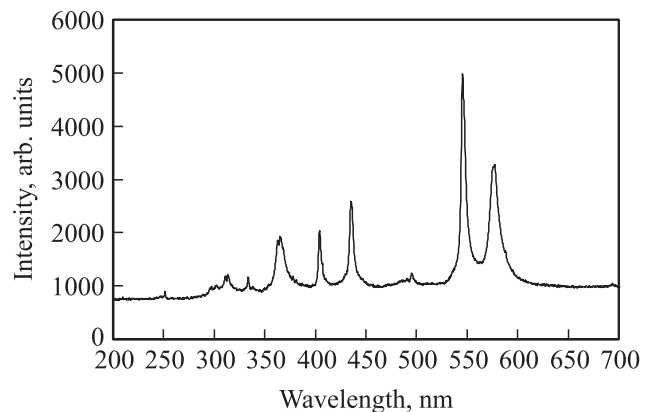


Рис. 1. Спектр ртутной газоразрядной лампы сверхвысокого давления, используемой для облучения пленок оксида индия.

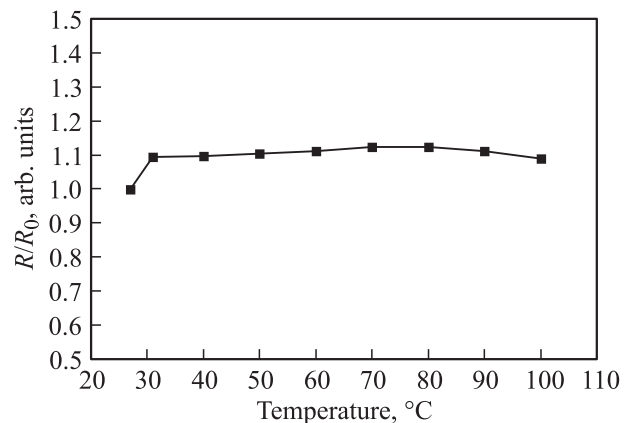


Рис. 2. Температурная зависимость электрического сопротивления пленки оксида индия в отсутствие освещения.

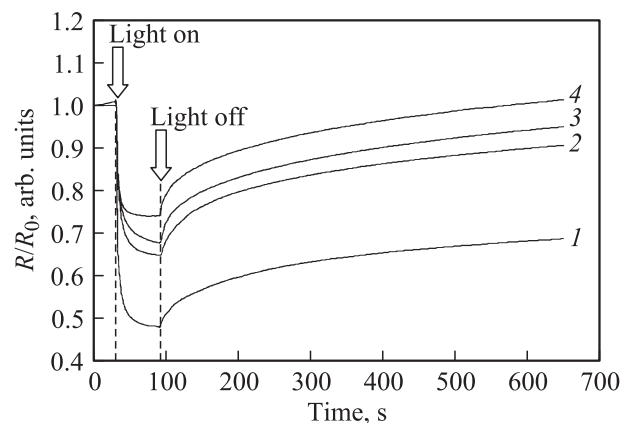


Рис. 3. Изменение сопротивления пленки оксида индия во время фотооблучения при температуре подложки, °C: 1 — 25, 2 — 40, 3 — 80, 4 — 100.

излучения лампы составляла ~ 0.223 Вт/см² в месте расположения образца. Из рис. 2 видно, что сопротивление R_0 пленки незначительно меняется ($\sim 10\%$) от температуры в диапазоне 25–100°C, где R_0 —

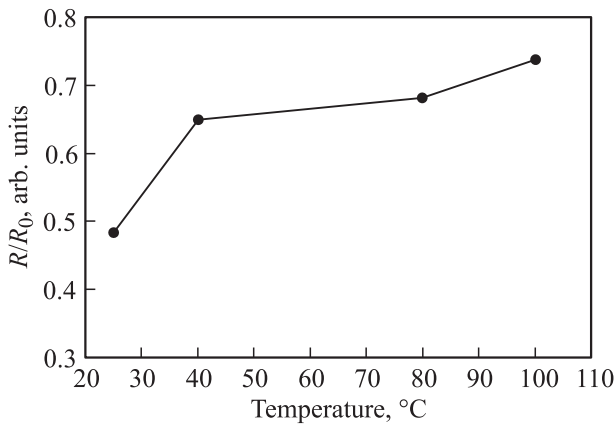


Рис. 4. Температурная зависимость сопротивления пленки оксида индия во время фотооблучения.

сопротивление пленки оксида индия, измеренного при комнатной температуре в отсутствие освещения.

На рис. 3 представлены зависимости сопротивления пленки оксида индия от времени облучения светом и динамика увеличения сопротивления при выключении лампы. При включении лампы происходит резкое уменьшение сопротивления пленки на 52%, предположительно, из-за генерации свободных носителей заряда и (или) увеличения подвижности электронов за счет десорбции ионов кислорода с межзеренных границ [30].

После прекращения облучения наблюдалось увеличение сопротивления пленки оксида индия со скоростью 15 Ом/с первые 30 с и 7 Ом/с в последующее время. Температура образца не влияла на скорость релаксации сопротивления. При увеличении температуры образца оксида индия уменьшалась величина изменения сопротивления во время облучения (рис. 4).

Одним из методов для определения концентрации свободных носителей заряда в нанопленках полупроводников является инфракрасная (ИК) спектроскопия [33]. В рамках модели Друде для свободных электронов, уравнение, связывающее концентрацию носителей заряда с плазменной частотой поглощения ω_p , имеет вид [34,35]

$$\omega_p = (Ne^2/m^*\epsilon_0)^{1/2}, \quad (1)$$

где N — концентрация свободных носителей заряда; e — электрический заряд электрона ($1.6 \cdot 10^{-19}$ Кл); m^* — эффективная масса электрона, равная $0.36m_e$ [36] (m_e — масса электрона $9.1 \cdot 10^{-31}$ кг); ϵ_0 — электрическая постоянная ($8.85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м). В расчете принималось значение $N = 10^{19}$ см $^{-3}$, что соответствует удельному сопротивлению $\sim 2 \cdot 10^{-2}$ Ом · см [37]. Подставляя эти данные в выражение (1), плазменная частота для пленок оксида индия, полученных автоволновым окислением, оказалась равной $\omega_p \approx 3 \cdot 10^{14}$ с $^{-1}$ (~ 6.3 мкм).

Мы предполагали, что в случае генерации свободных носителей заряда за счет облучения светом поглощение будет вблизи плазменной частоты. Для проверки этих

предположений были проведены измерения коэффициента пропускания в ИК диапазоне (рис. 5) пленки In_2O_3 на кремниевой подложке после прекращения облучения светом. Измерение коэффициента пропускания проводилось через 60 с после прекращения облучения в нормальных условиях. Задержка измерения в 60 с связана со временем, которое необходимо для достижения рабочего вакуума спектрометра Bruker Vertex 80V.

Из рис. 5 видно, что после прекращения облучения светом коэффициент пропускания уменьшается на 2.4% на длине волны 6.3 мкм. Однако со временем происходит релаксационный процесс, при котором наблюдается постепенное увеличение коэффициента прозрачности. Из анализа релаксации коэффициента пропускания на длине волны 6.3 мкм следует, что скорость увеличения прозрачности составляла 0.006%/сек.

Для сравнения релаксации электрического сопротивления и коэффициента пропускания результаты измерений представлены на одном графике (рис. 6). Как видно из рис. 6, динамика увеличения электрического сопротивления и коэффициента пропускания после облучения светом имеют идентичный характер.

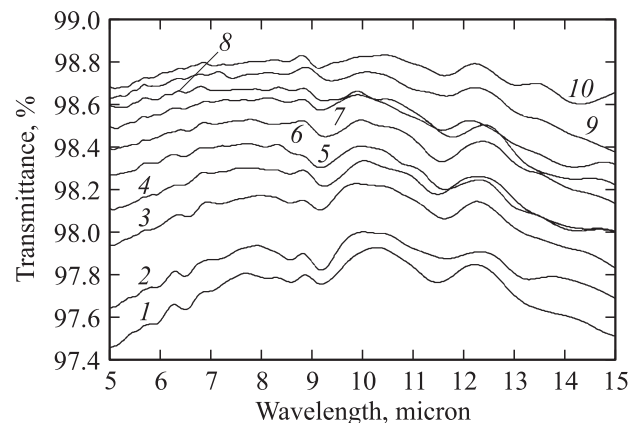


Рис. 5. Коэффициент пропускания пленки оксида индия, измеренный при комнатной температуре, после прекращения фотооблучения, с: 1 — 60, 2 — 80, 3 — 110, 4 — 130, 5 — 150, 6 — 170, 7 — 190, 8 — 210, 9 — 230, 10 — 250.

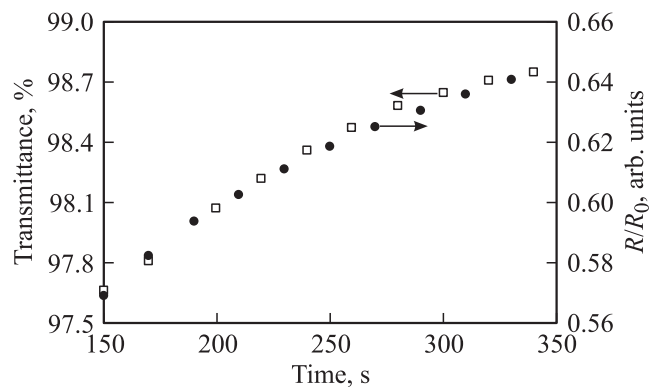


Рис. 6. Релаксация сопротивления и коэффициента пропускания (6.3 мкм) после прекращения фотооблучения, измеренная при комнатной температуре.

В настоящее время существует несколько представлений о влиянии света на электрические свойства оксида индия [30]: генерация электронно-дырочных пар, десорбция кислородных адсорбатов, фотовосстановление (в английских источниках „photoreduction“). Ширина запрещенной зоны пленок оксида индия в зависимости от способа приготовления может иметь значение от 3.5 (355 нм) до 4 эВ (310 нм) [3]. Поэтому для перехода электрона из валентной зоны в зону проводимости необходимо облучать пленки оксида индия светом с длиной волны ≤ 355 нм. В спектре ртутной газоразрядной лампы (рис. 1) длины волн ≤ 355 нм имеют малую интенсивность на уровне фона. Однако большое количество поверхностных дефектов и межзеренных границ приводят к модификации зонной структуры оксида индия. Следовательно, переход электрона возможен и при энергиях света, меньших, чем энергия запрещенной зоны [30,31]. В результате данного перехода может образоваться электронно-дырочная пара. Однако при выключении лампы мы не наблюдали резкого скачка в увеличении сопротивления пленки.

Десорбция кислородных адсорбатов с поверхности пленки проводящих прозрачных оксидов во время облучения светом может увеличить подвижность носителей заряда и, следовательно, повысить проводимость пленки [38]. Данное влияние света на проводимость пленки оксида индия в нашем случае возможно, но оно не является доминирующим. Результаты ИК спектроскопии образцов пленок (см. рис. 5) и схожесть характера релаксации электрического сопротивления и коэффициента прозрачности (рис. 6) показывают, что за изменение проводимости пленок оксида индия ответственно главным образом изменение концентрации электронов. В противном случае результаты ИК спектроскопии должны были бы показать постоянство коэффициента прозрачности в ИК диапазоне и (или) несовпадение релаксации электрического сопротивления и коэффициента прозрачности.

Механизм фотовосстановления заключается в том, что фотообразованная дырка рекомбинирует со связанным электроном в связи $\text{In}-\text{O}$. Это вызывает разрушение химической связи $\text{In}-\text{O}$, освобождение атома кислорода и его миграцию к поверхности пленки, где два атома кислорода образуют молекулу O_2 , и происходит ее десорбция с поверхности. В конечном итоге в кристаллической структуре появляются дополнительные кислородные вакансии, которые являются источниками электрической проводимости в пленках оксида индия [39,40]. Поэтому мы предполагаем, что в наших исследованиях фотовосстановление является доминирующим механизмом влияния света на проводимость пленок оксида индия.

Полученные результаты могут быть использованы для разработки газовых сенсоров на основе оксида индия, работающих при комнатной температуре. В результате генерации дополнительных носителей заряда, учитывая их времена жизни, возможно увеличить чувствительность сенсоров благодаря тому, что инспектирующие

газы адсорбируются на поверхности пленки с захватом носителей заряда. По изменению электрического сопротивления и скорости релаксации сопротивления можно оценить сорт газа [41,42].

4. Заключение

Пленки оксида индия были синтезированы на стеклянной и кремниевой подложках автоволновой реакцией окисления. Электрическое сопротивление пленок In_2O_3 слабо менялось ($\sim 10\%$) в диапазоне температур 25–100°C.

Показано, что при облучении светом происходит резкое уменьшение электрического сопротивления (на 52%) пленок оксида индия. При увеличении температуры во время облучения происходит уменьшение изменения сопротивления. После прекращения облучения пленки происходит релаксация сопротивления с двумя скоростями: ~ 15 Ом/с первые 30 с и ~ 7 Ом/с в последующее время. Температура не влияла на скорость релаксации сопротивления.

Установлено, что коэффициент пропускания в диапазоне длин волн 5–15 мкм уменьшается после облучения светом. На длине волны 6.3 мкм изменение составляло 2.4%. После прекращения облучения наблюдалась релаксация коэффициента пропускания со скоростью 0.006%/с.

Показано, что релаксация электрического сопротивления и коэффициента пропускания пленок оксида индия имеют одинаковый характер, что подтверждает предположение о генерации дополнительных носителей заряда за счет механизма фотовосстановления.

Результаты исследования эффекта фотооблучения могут использоваться для разработки тонкопленочных газовых сенсоров на основе оксида индия, работающих при комнатной температуре.

Работа выполнена при поддержке ФЦП „Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007–2013 годы“ (госконтракт № 14.513.11.0023).

Список литературы

- [1] A. Walsh, J.L.F. DaSilva, S.H. Wei, C. Korber, A. Klein, L.F.J. Piper, A. DeMasi, K.E. Smith, G. Panaccione, P. Torelli, D.J. Payne, A. Bourlange, R.G. Egdell. *Phys. Rev. Lett.*, **100**, 167 402 (2008).
- [2] C.G. Granqvist. *Sol. Energy Mater. Solar Cells*, **91**, 1529 (2007).
- [3] S.Y. Han, G.S. Herman, C.H. Chang. *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 5166 (2011).
- [4] N. Katsarakis. *J. Phys. Condens. Matter*, **16**, S3757 (2004).
- [5] S. Jeong, J. Moon. *J. Mater. Chem.*, **22**, 1243 (2012).
- [6] L. Wang, M.H. Yoon, G. Lu, Y. Yang, A. Facchetti, T.J. Marks. *Nature Materials*, **5**, 893 (2006).
- [7] E. Fortunato, P. Barquinha, R. Martins. *Advanced Mater.*, **24**, 2945 (2012).

- [8] A. Bogorad, C. Bowman, R. Herschitz, W. Krummann, W. Hart. *IEEE Tran. Nucl. Sci.*, **40**, 1542 (1993).
- [9] M.R. Ciofalo, M.E. Brady, C.J. Panetta, M.J. Meshishnek. *J. Spac. Rockets.*, **48**, 931 (2011).
- [10] M.G. Kim, M.G. Kanatzidis, A. Facchetti, T.J. Marks. *Nature Materials*, **10**, 382 (2011).
- [11] R.M. Pasquarelli, D.S. Ginley, R. O'Hayre. *Chem. Soc. Rev.*, **40**, 5406 (2011).
- [12] M.G. Kim, J.W. Hennek, H.S. Kim, M.G. Kanatzidis, A. Facchetti, T.J. Marks. *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 11 583 (2012).
- [13] F.O. Adurodiya, H. Izumi, T. Ishihara, H. Yoshioka, H. Matsui, M. Motoyama. *Appl. Phys. Lett.*, **74**, 3059 (1999).
- [14] L.G. Bloor, C.J. Carmalt, D. Pugh. *Coord. Chem. Rev.*, **255**, 1293 (2011).
- [15] A. Klein, C. Korber, A. Wachau, F. Sauberlich, Y. Gassenbauer, R. Schafranek, S.P. Harvey, T.O. Mason. *Thin Sol. Films*, **518**, 1197 (2009).
- [16] M. Himmerlich, C.Y. Wang, V. Cimalla, O. Ambacher, S. Krischok. *J. App. Phys.*, **111**, 093 704 (2012).
- [17] Y.H. Kim, J.S. Heo, T.H. Kim, S. Park, M.H. Yoon, J. Kim, M.S. Oh, G.R. Yi, Y.Y. Noh, S.K. Park. *Nature*, **489**, 128 (2012).
- [18] K.A. Sierros, D.R. Cairns, J.S. Abell, S.N. Kukureka. *Thin Sol. Films*, **518**, 2623 (2010).
- [19] И.А. Тамбасов, В.Г. Мягков, А.А. Иваненко, И.В. Немцев, Л.Е. Быкова, Г.Н. Бондаренко, Ю.Л. Михлин, И.А. Максимов, В.В. Иванов, С.В. Балашов, Д.С. Карпенко. *ФТП*, **47**, 546 (2013).
- [20] А.Г. Мержанов. *Успехи химии*, **72**, 323 (2003).
- [21] А.С. Рогачев. *Успехи химии*, **77**, 22 (2008).
- [22] X.M. Huang, C.F. Wu, H. Lu, F.F. Ren, Q.Y. Xu, H.L. Ou, R. Zhang, Y.D. Zheng. *Appl. Phys. Lett.*, **100**, 243 505 (2012).
- [23] В.М. Иевлев, Т.Л. Тураева, А.Н. Латышев, А.А. Синельников, В.Н. Селиванов. *ФММ*, **103**, 61 (2007).
- [24] R. Ditchfield, D. Llera-Rodriguez, E.G. Seebauer. *Phys. Rev. B*, **61**, 13 710 (2000).
- [25] L. Qin, P.S. Dutta, S. Sawyer. *Semicond. Sci. Technol.*, **27**, 045 005 (2012).
- [26] C.Y. Wang, V. Cimalla, T. Kups, C.C. Rohlig, H. Romanus, V. Lebedev, J. Pezoldt, T. Stauden, O. Ambacher. *J. Appl. Phys.*, **102**, 044 310 (2007).
- [27] J. Olivier, B. Servet, M. Vergnolle, M. Mosca, G. Garry. *Synth. Met.*, **122**, 87 (2001).
- [28] M. Bender, N. Katsarakis, E. Gagaoudakis, E. Hourdakis, E. Douloufakis, V. Cimalla, G. Kiriakidis. *J. Appl. Phys.*, **90**, 5382 (2001).
- [29] G. Kiriakidis, K. Moschovis, I. Kortidis, V. Binas. *Vacuum*, **86**, 495 (2012).
- [30] T. Wagner, C.D. Kohl, S. Morandi, C. Malagu, N. Donato, M. Latino, G. Neri, M. Tiemann. *Chem. Eur. J.*, **18**, 8216 (2012).
- [31] T. Wagner, J. Hennemann, C.D. Kohl, M. Tiemann. *Thin Sol. Films*, **520**, 918 (2011).
- [32] V. Brinzari, M. Ivanov, B.K. Cho, M. Kamei, G. Korotcenkov. *Sensors Actuators B Chem.*, **148**, 427 (2010).
- [33] И.А. Журбина, О.И. Цетлин, В.Ю. Тимошенко. *ФТП*, **45**, 241 (2011).
- [34] M.D. Losego, A.Y. Efremenko, C.L. Rhodes, M.G. Cerruti, S. Franzen, J.P. Maria. *J. Appl. Phys.*, **106**, 024 903 (2009).
- [35] R.J. Mendelsberg, G. Garcia, D.J. Milliron. *J. Appl. Phys.*, **111**, 063 515 (2012).
- [36] S.H. Brewer, S. Franzen. *Chem. Phys.*, **300**, 285 (2004).
- [37] J.R. Bellingham, W.A. Phillips, C.J. Adkins. *J. Phys.: Condens. Matter*, **2**, 6207 (1990).
- [38] Y. Muraoka, N. Takubo, Z. Hiroi. *J. Appl. Phys.*, **105**, 103 702 (2009).
- [39] S. Lany, A. Zakutayev, T.O. Mason, J.F. Wager, K.R. Poeppelmeier, J.D. Perkins, J.J. Berry, D.S. Ginley, A. Zunger. *Phys. Rev. Lett.*, **108**, 016 802 (2012).
- [40] P.D.C. King, T.D. Veal. *J. Phys.: Condens. Matter*, **23**, 334 214 (2011).
- [41] G. Korotcenkov, M. Ivanov, I. Blinov, J.R. Stetter. *Thin Sol. Films*, **515**, 3987 (2007).
- [42] G. Korotcenkov, V. Brinzari, J.R. Stetter, I. Blinov, V. Blaja. *Sensors Actuators B Chem.*, **128**, 51 (2007).

Редактор Т.А. Полянская

The effect of photoirradiation and temperature on electrical and optical properties of In_2O_3 films obtained by autowave oxidation

I.A. Tambasov^{*•}, V.G. Myagkov^{*+}, A.A. Ivanenko^{*}, L.E. Bykova^{*}, E.V. Yozhikova⁺, I.A. Maksimov[•], V.V. Ivanov[•]

^{*} Institute of Physics Siberian Branch of Russian Academy of Sciences, 660036 Krasnoyarsk, Russia
⁺ Siberian State Aerospace University Academician, 660037 Krasnoyarsk, Russia
[•] Open Joint Stock Company „Information Satellite Systems“ Academician, 662972 Zheleznogorsk, Russia

Abstract Indium oxide films have been synthesized by autowave oxidation. It is shown that the film electric resistances are sharply decreased by photoirradiation and the maximum change was 52% at room temperature. The two film resistance relaxation rates after irradiation have been determined to be 15 Ohm/s the first 30 seconds and 7 Ohm/s for the rest, respectively. The IR spectroscopy results of indium oxide films have shown that the photoirradiation leads to a decrease of 2.4% transmittance at a wavelength of $6.3 \mu\text{m}$. After the exposure termination, transmittance was found to be low increased and transmittance relaxation rate was a 0.006%/s. The photoreduction is the dominant mechanism responsible for the changes in the electrical and optical properties of In_2O_3 films has been suggested.