

Влияние примеси олова на энергетический спектр и фотоэлектрические свойства наноструктурированных пленок In_2O_3

© К.А. Дроздов, И.В. Крылов, А.А. Ирхина, Р.Б. Васильев, М.Н. Румянцева, А.М. Гаськов, Л.И. Рябова, Д.Р. Хохлов[¶]

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

(Получена 18 июня 2013 г. Принята к печати 5 июля 2013 г.)

Показано, что легирование оловом коллоидных нанокристаллов оксида индия приводит к смещению края поглощения в коротковолновую область видимой части спектра и появлению значительного поглощения в инфракрасной области спектра. Вид полученных спектральных зависимостей поглощения и пропускания в инфракрасной области характерен для локального поверхностного плазмонного резонанса. Согласно оценкам, концентрация свободных носителей заряда в $\text{In}_2\text{O}_3(\text{Sn})$ достигает 10^{19} см^{-3} . Температурные зависимости фотопроводимости в диапазоне 77–300 К для наноструктурированных пленок на основе нанокристаллов $\text{In}_2\text{O}_3(\text{Sn})$ указывают на прыжковый механизм проводимости. Обсуждаются механизмы, ответственные за появление эффекта.

1. Введение

Полупроводниковые оксиды на основе элементов In, Sn, Zn и их сплавы [1–5] широко используются в микроэлектронике для создания различного типа сенсоров. Несмотря на то что большинство оксидов можно отнести к широкозонным полупроводникам, значительные отклонения от стехиометрии, связанные в основном с электрически активными вакансиями кислорода, обуславливают вырождение носителей заряда. Одним из наиболее востребованных материалов является In_2O_3 , характерной особенностью которого является высокая концентрация свободных электронов в сочетании с прозрачностью в видимом диапазоне электромагнитного излучения. Это обеспечивает широкие возможности практического применения данного оксида, в частности, для создания проводящих электродов фотоэлектрических устройств [6] и фотодетекторов [7]. Для оптимизации свойства исходного материала может быть использовано легирование, модифицирование микроструктуры, создание композитных структур различного типа [8,9]. В настоящее время особое внимание уделяется исследованию наноструктурированных материалов [10], в которых эффект размерного квантования приводит к перестройке энергетического спектра.

В рамках данной работы было изучено влияние примеси олова на оптические и фотоэлектрические свойства наноструктурированных пленок In_2O_3 . Замещая атом индия, олово поставляет дополнительный электрон в зону проводимости и является однозарядным донором. Поскольку в нанокристаллах отклонение от стехиометрии минимизировано, направленное легирование может стать эффективным способом повышения концентрации электронов.

2. Исследованные образцы

Нанокристаллы $\text{In}_2\text{O}_3(\text{Sn})$ были синтезированы высокотемпературным растворным сольволизом по методу [11] с использованием в качестве прекурсоров ацетата индия ($\text{In}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ 99.99%, Aldrich), ацетата олова (IV) ($\text{Sn}(\text{CH}_3\text{COO})_4$ 95%, Aldrich), додеканола-1 и миристиновой кислоты (90%, Aldrich). Смесь ацетатов индия и олова в необходимых пропорциях и эквивалентного количества миристиновой кислоты растворялась в октадецене (90%, Aldrich) и нагревалась при 140°C в токе аргона в течение часа для формирования миристов индия и олова. Затем температура поднималась до 270°C , в раствор добавлялся додеканол и смесь выдерживалась при данной температуре в течение часа. После проведения синтеза наночастицы осаждались из раствора ацетоном, осадок отделялся на центрифуге и разбавлялся гексаном. Полученный золь подвергался центрифугированию для отделения нерастворимых частиц.

По данным просвечивающей электронной микроскопии, средний размер нанокристаллов In_2O_3 с концентрацией примеси олова 0, 5, 10, 20 ат% составляет 4.7 ± 0.6 , 4.2 ± 1.4 , 3.4 ± 0.9 , 6.1 ± 1.7 нм соответственно (рис. 1). Данные рентгеновской дифракции указывают на присутствие в системе одной фазы со структурой биксбиита для всех образцов (см. вставку к рис. 1).

Для проведения фотоэлектрических измерений формировалась пленка высушиванием капли раствора наночастиц на изолирующей подложке с предварительно нанесенными золотыми контактами, расстояние между которыми составляло 0.1 мм.

Исследование спектральных зависимостей поглощения и пропускания осуществлялось с использованием спектрофотометра Varian Cary 50 и фурье-спектрометра VERTEX 70v. Проводимость структур на изолирующих подложках измерялась в темновых условиях и при под-

[¶] E-mail: khokhlov@mig.phys.msu.ru

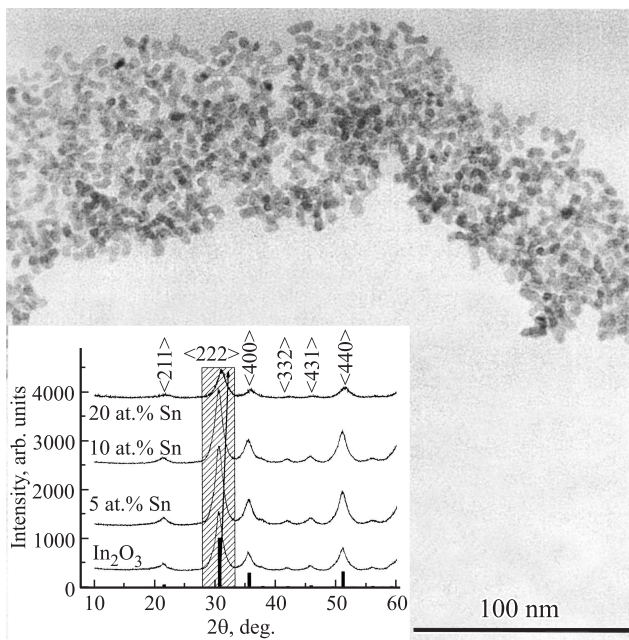


Рис. 1. Микрофотография (метод просвечивающей электронной микроскопии) нанокристаллов $\text{In}_2\text{O}_3(\text{Sn})$. На вставке приведены результаты рентгенофазового анализа.

светке светодиоидом с максимумом излучения на длине волны $\lambda_{\text{diode}} = 440$ нм в интервале температур T от 300 до 77 К. Кинетика фотопроводимости исследована при комнатной температуре. Для измерений использовался программируемый источник-измеритель Keithley 2612A. Методика эксперимента подробно изложена в [12,13].

3. Результаты измерений

Поглощение в видимой области спектра для золей $\text{In}_2\text{O}_3(\text{Sn})$ с различной концентрацией примеси олова показано на рис. 2. Золи нанокристаллов помещались в кварцевые кюветы с оптическим ходом 1 см. Полученные спектры корректировались с учетом поглощения кюветы и оптически чистого гексана. С ростом концентрации примеси олова наблюдается монотонное увеличение энергии края поглощения E от 3.8 до 4.5 эВ (см. вставку к рис. 2). Погрешность определения энергии составляет 5%.

Процессы нарастания и спада фотопроводимости для массивов нанокристаллов, нанесенных на изолирующую подложку, имеют долговременный характер. Типичный вид кинетической кривой $\Delta\sigma(t)/\sigma$ (σ — проводимость в темновых условиях) показан на рис. 3. Фотоотклик достигает насыщения за время $t_s \sim 60$ мин, при этом величина $\Delta\sigma/\sigma$ возрастает до значений $\sim 10^4$. После выключения подсветки наблюдается задержанная фотопроводимость, характеризующаяся неэкспоненциальным процессом спада сигнала. Время релаксации в этом случае не является постоянной величиной и кинетику

релаксации можно описать мгновенными временами

$$\tau = \frac{\sigma_s}{|d\sigma/dt|},$$

где σ_s — проводимость в стационарном состоянии (см. вставку к рис. 3). Для всех исследованных структур зависимости $\tau(t)$ аналогичны.

Поскольку фотопроводимость структур характеризуется длительными временами установления равновесия, при измерении температурных зависимостей фотопроводимости после включения светодиода образец выдерживался при комнатной температуре, время $t = 120$ мин $> t_s$, достаточное для достижения стационарного состояния. Охлаждение структур производилось при включенной подсветке. Как для темновых, так и

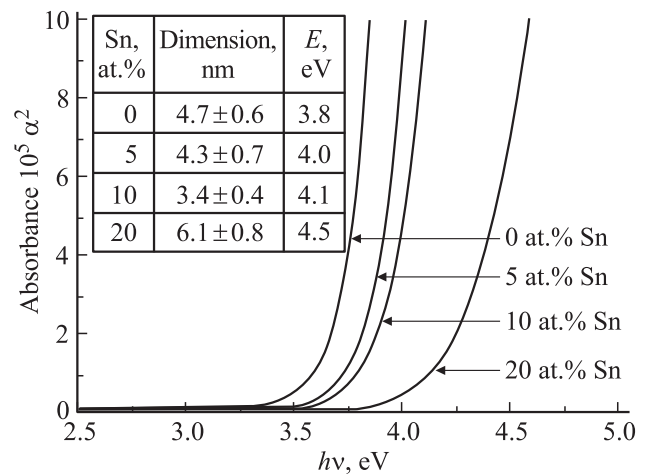


Рис. 2. Спектры поглощения в видимой области для золей нанокристаллов In_2O_3 . На вставке указано содержание примеси олова, размер нанокристалла и энергия, отвечающая краю поглощения. $T = 300$ К.

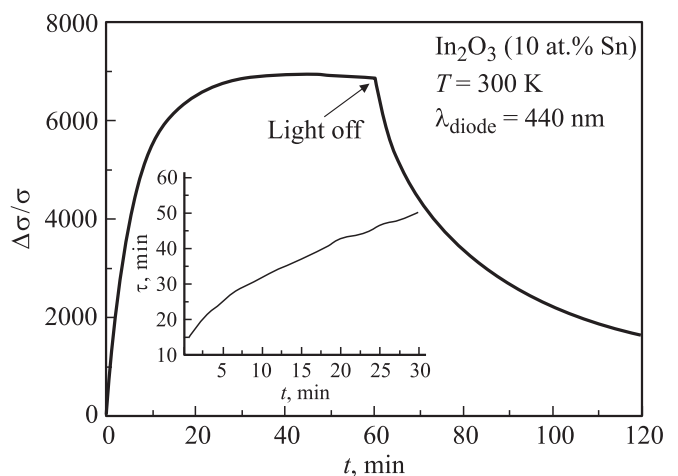


Рис. 3. Кинетика фотопроводимости $\Delta\sigma/\sigma_0$ пленок In_2O_3 на изолирующих подложках. На вставке представлена кинетика изменения мгновенного времени жизни τ , характеризующего спад фотопроводимости после выключения подсветки. $T = 300$ К.

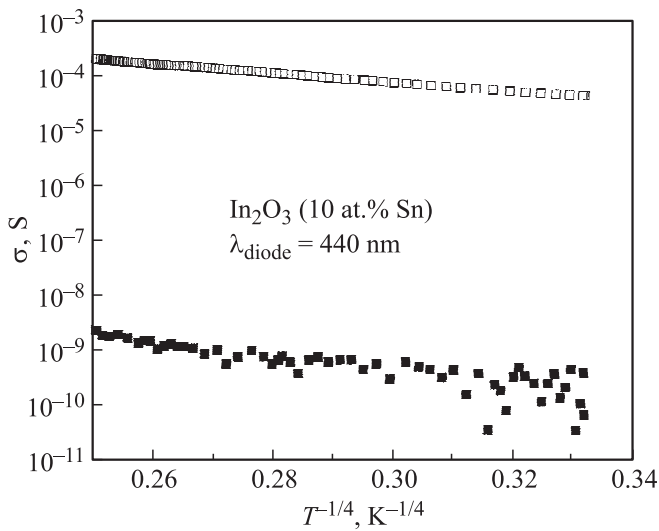


Рис. 4. Температурные зависимости проводимости σ для массивов In_2O_3 (10 ат% Sn) на изолирующих подложках в темновых условиях (сплошные символы) и в условиях подсветки (открытые символы).

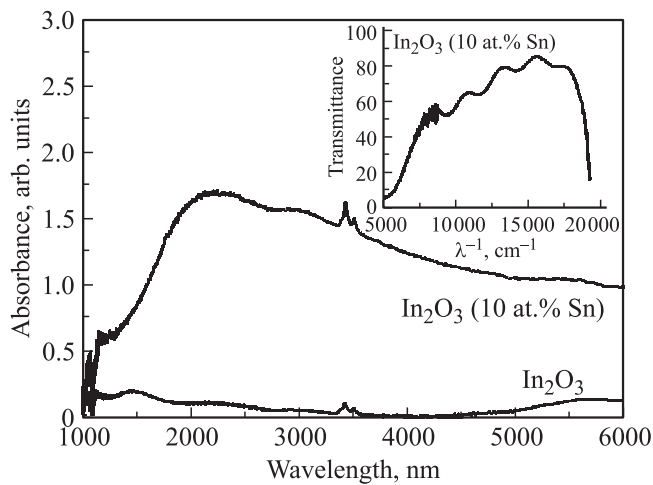


Рис. 5. Спектры поглощения в инфракрасной области для пленок In_2O_3 , In_2O_3 (10 ат% Sn). На вставке представлен спектр пропускания для In_2O_3 (10 ат% Sn). $T = 300$ К.

для световых кривых наблюдается ярко выраженная зависимость $\sigma(T) \propto T^{1/4}$ (рис. 4).

В инфракрасной области спектра чистый In_2O_3 практически полностью прозрачен. Введение примеси олова приводит к появлению существенного поглощения, наблюдаемого в диапазоне 1000–6000 нм (рис. 5). Наблюдаемый в районе 3400 нм пик обусловлен особенностью измерительного оборудования и не связан с особенностями исследованных образцов. Наличие совокупности локальных максимумов и минимумов на фоне общего пика во всем диапазоне более явно наблюдается на спектрах пропускания (см. вставку к рис. 5). Периодичность локальных максимумов на шкале $1/\lambda$ соответствует интерференции в тонких пленках.

4. Обсуждение результатов

Край поглощения в нанокристаллах определяется энергией перехода между уровнями, положение которых зависит от размера частицы d . Уменьшение d приводит к росту энергии перехода. В нашем случае варьируемым параметром является не только размер нанокристаллита, но и состав частиц. Монотонный рост E наблюдается с увеличением концентрации примеси, несмотря на немонотонное изменение d (рис. 2). Таким образом, можно полагать, что доминирующим фактором, определяющим энергию края поглощения, является именно концентрация примеси олова.

Подсветка структур фотодиодом с длиной волны 440 нм обеспечивает генерацию носителей заряда (рис. 3). Исследование релаксации фотовозбужденного состояния указывает на существование двух различных механизмов рекомбинации. При $t > 10$ мин мгновенные времена жизни неравновесных носителей изменяются в соответствии с зависимостью $\tau(t) \propto t^\alpha$, где α близко к 1 (см. вставку к рис. 3), характерной для рекомбинации на центрах захвата в неоднородных полупроводниках [14]. При $t < 10$ мин концентрация фотовозбужденных носителей заряда в системе высока и существен вклад оже-рекомбинации. Длительные времена релаксации фотовозбужденного состояния связаны с особенностями транспорта в данной структуре. Проводимость образцов изменяется в соответствии с зависимостью $\sigma(T) \propto \exp(T^{-1/4})$, характерной для прыжковой проводимости между нанокристаллами (рис. 4).

Наличие прыжковой проводимости в структурах указывает на перекрытие волновых функций близлежащих нанокристаллов. Это неизбежно приводит к уширению энергетических уровней до мини-зон. В этом случае для описания поглощения в ИК области (рис. 5) может быть использована модель свободных электронов Друде. Форма спектральных зависимостей пропускания (см. вставку к рис. 5) хорошо согласуется с теоретической зависимостью для локального поверхностного плазмонного резонанса, рассчитанного в рамках данной модели [15]. В соответствии с методикой, приведенной в указанной работе, были оценены характерные значения концентрации свободных носителей заряда $n \approx 10^{19} \text{ см}^{-3}$.

5. Заключение

В работе экспериментально определена энергия края поглощения в нанокристаллах In_2O_3 и $\text{In}_2\text{O}_3(\text{Sn})$. продемонстрировано, что введение примеси олова приводит к смещению края поглощения в область более коротких волн и увеличению интенсивности поглощения свободными носителями заряда. Наблюдается ярко выраженный плазмонный резонанс. Установлено, что механизм транспорта носителей заряда в пленках на основе

$\text{In}_2\text{O}_3(\text{Sn})$ определяется проводимостью с переменной длиной прыжка в 3D системах.

Работа выполнена при частичной поддержке программы развития МГУ, грантов РФФИ № 13-03-00760 и № 12-03-00524.

Список литературы

- [1] K. Nomura, H. Ohta, K. UYeda, T. Kamiya, M. Hirano, H. Hosono. *Science*, **300**, 1269 (2003).
- [2] A. Tsukazaki, A. Ohtomo, T. Onuma, M. Ohtani, T. Makino, M. Sumiya, K. Ohtani, S. Chichibu, S. Fike, Y. Segawa, H. Ohno, H. Koinuma, M. Kawasaki. *Nature Mater.*, **4**, 42 (2005).
- [3] Z.W. Pan, Z.R. Dai, Z.L. Wang. *Science*, **291**, 1947 (2001).
- [4] Y. Li, Y. Bando, D. Golberg. *Adv. Mater.*, **15**, 581 (2003).
- [5] D. Zhang, Z. Liu, C. Li, T. Tang, C. Liu, S. Han, B. Lei, C. Zhou. *Nano Lett.*, **4**, 1919 (2004).
- [6] S. Ishibashi, Y. Highuchi, Y. Ota, K. Nakamura. *J. Vac. Sci. Technol. A*, **8**, 1399 (1990). 3
- [7] N.G. Patel, P.D. Patel, V.S. Vaishnav. *Sensors Activators B Chem.*, **96**, 180 (2003).
- [8] Р.Б. Васильев, Л.И. Рябова, М.Н. Румянцева, А.М. Гаськов. *Успехи химии (Uspekhi Khimii)*, **73** (10), 1019 (2004).
- [9] U.I.S. Beloborodov, A.V. Lopatin, V.M. Vinokur. *Rev. Mod. Phys.*, **79**, 469 (2007).
- [10] Р.Б. Васильев, Д.Н. Дирин, А.М. Гаськов. *Успехи химии (Uspekhi Khimii)*, **80** (12), 1090 (2011).
- [11] A. Narayanaswamy, H. Xu, N. Pradhan, M. Kim, X. Peng. *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 10 310 (2006).
- [12] К.А. Дроздов, В.И. Кочнев, А.А. Добровольский, Р.Б. Васильев, А.В. Бабынина, М.Н. Румянцева, А.М. Гаськов, Л.И. Рябова, Д.Р. Хохлов. *ФТП*, **47**, 360 (2013).
- [13] R.B. Vasiliev, A.V. Babynina, O.A. Maslova, M.N. Rumyantseva, L.I. Ryabova, A.A. Dobrovolsky, K.A. Drozdov, D.R. Khokhlov, A.M. Avakumov, A.M. Gaskov. *J. Mater. Chem. C*, **1** (5), 1005 (2013).
- [14] Н.К. Шейнкман, А.Я. Шик. *ФТП*, **10**, 209 (1976).
- [15] J.M. Luther, P.K. Jain, T. Ewers, P. Alivisatos. *Nature Mater.*, **10**, 361 (2011).

Редактор Т.А. Полянская

Effect of Sn doping on the energy spectrum and photoconductivity of nanostructured In_2O_3 films

K.A. Drozdov, I.V. Krylov, A.A. Irkhina, R.B. Vasiliev, M.N. Rumyantseva, A.M. Gaskov, L.I. Ryabova, D.R. Khokhlov

Lomonosov Moscow State University,
119991 Moscow, Russia

Abstract Introduction of Sn impurity into colloidal In_2O_3 nanocrystals results in a blue shift of absorption edge in visible spectral range and appearance of significant absorption in infrared spectral range. The view of absorption and transmittance curves in infrared spectral range is inherent to the local plasmon resonance. Estimated value of free carriers concentration in $\text{In}_2\text{O}_3(\text{Sn})$ reaches 10^{19} cm^{-3} . Temperature dependencies of photoconductivity of nanostructured $\text{In}_2\text{O}_3(\text{Sn})$ films prove, that hopping is the main mechanism of charge transport in the temperature interval from 77 to 300 K. Possible mechanisms responsible for mentioned above effects are regarded.