

06;12

Энергия активации образования кислородных вакансий в нелегированных пленках оксида индия нестехиометрического состава

© А.М. Орлов, Б.М. Костишко, Л.И. Гончар

Ульяновский государственный университет

Поступило в Редакцию 15 июля 1997 г.

Рассматривается температурная зависимость электропроводности нелегированных пленок оксида индия нестехиометрического состава. Получены энергии активации образования кислородных вакансий, а также энергия активации подвижности квазисвободных носителей заряда.

Широкое применение пленок оксида индия нестехиометрического состава (например, в качестве прозрачных электродов солнечных элементов) вызвало большой интерес к исследованию их электрических свойств [1–5]. Поскольку эти пленки имеют вакансионный механизм электропроводности, то весьма актуальной является задача выявления взаимосвязи между энергией активации проводимости и энергетическими характеристиками кислородных вакансий. Однако в литературе, посвященной данному вопросу, обычно приводится результирующая (кажущаяся) энергия активации проводимости W [6,7] без анализа вклада ее составляющих.

Целью данной работы было определение энергии активации образования E_f кислородных вакансий в нелегированной пленке оксида индия нестехиометрического состава. Анализ вклада в энергию активации

проводимости различных процессов, происходящих в оксиде индия при нагреве до $T = 393\text{--}573\text{ К}$, был сделан путем исследования температурных зависимостей проводимости образцов, закаленных от температуры отжига.

Экспериментальные образцы нелегированных пленок оксида индия были сформированы в рабочей камере установки ВУП-5 термическим испарением металлического индия (чистотой 99.999%) с резистивно нагреваемого танталового испарителя ($T_i = 923\text{ К}$) в атмосфере кислорода с парциальным давлением $p = 10^{-2}\text{ Па}$. Напыление проводилось в течение 5 min на стеклянные подложки, температура которых всегда соответствовала комнатной. Толщина полученных пленок составила $0.54\text{ }\mu\text{м}$, что соответствует скорости осаждения 1.8 nm/s . Для улучшения кристаллической структуры пленок был проведен отжиг при $T = 473\text{ К}$ в течение 5 min. Химический состав полученного оксида индия определялся методом электронной Оже-спектроскопии (ЭОС) с помощью Оже-спектрометра 09ИОС-10-005. По этим данным на поверхности стеклянной подложки формировалась сплошная пленка InO_x с изменением стехиометрического индекса x в пределах 1.1–1.2.

Для определения температурной зависимости проводимости $\sigma(T)$ образцы подвергались изотермическому отжигу в печи с резистивным нагревом. При этом концентрация кислородных вакансий N_v снижалась со временем из-за диффузии кислорода из окружающей среды в пленку и заполнения им части вакансий. Вследствие этого сопротивление пленки росло. Уменьшение концентрации вакансий происходило до тех пор, пока не становилось равновесным для данной температуры отжига. Обычно это происходило за 10–12 h отжига. После достижения равновесного значения N_v^T дальнейшая выдержка не приводила к росту сопротивления пленки.

Согласно общепринятой модели [1], каждая кислородная вакансия поставляет в зону проводимости два электрона. При этом концентрация $n\text{ (m}^{-3}\text{)}$ квазисвободных электронов связана с энергией активации образования кислородных вакансий E_f и определяется соотношением, приведенным в работе [8]:

$$n(T) = p_0^{-1/6} (2K_0)^{-1/3} \exp(E_f/3kT), \quad (1)$$

где p_0 — давление кислорода (Па), K_0 — константа равновесия реакции образования вакансий, k — постоянная Больцмана, T — температу-

ра (К). Но на величину проводимости, как это отмечено в [1], влияет и температурная зависимость подвижности носителей заряда $\mu_e(T)$:

$$\mu_e(T) = CT^{-1/2} \exp(-E_\mu/kT), \quad (2)$$

где C — размерная константа, E_μ — энергия активации подвижности. Тогда выражение для температурной зависимости проводимости $\sigma_1(\text{см} \cdot \text{м}^{-1})$, измеренной при температуре отжига пленки, определяется выражением $\sigma_1 = en(T)\mu_e(T)$, которое с учетом (1) и (2) примет вид

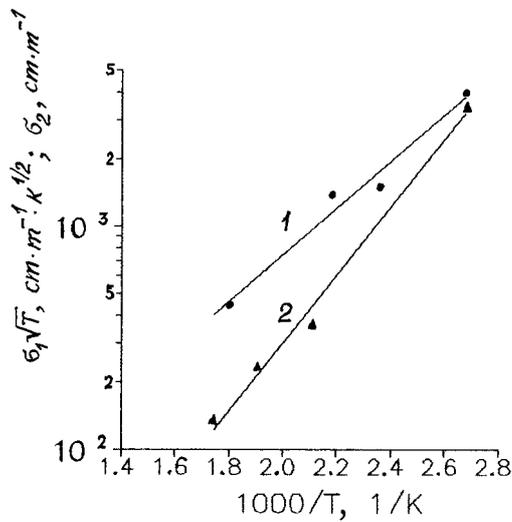
$$\begin{aligned} \sigma_1(T) &= eCT^{-1/2} p_0^{-1/6} (2K_0)^{-1/3} \exp(W/3kT) \\ &= \sigma_0 T^{-1/2} \exp(W/3kT), \end{aligned} \quad (3)$$

где e — заряд электрона. С учетом того, что концентрация электронов n снижается с ростом температуры, а их подвижность растет, кажущаяся энергия активации проводимости W будет определяться выражением

$$W = E_f - 3E_\mu. \quad (4)$$

Отжигая пленку при $T = 373\text{--}573$ К до достижения стационарного значения σ_1 и измеряя это значение непосредственно при температуре отжига, получили температурную зависимость установившейся проводимости пленки $\sigma_1(T)$. Отчетливо видна (см. рисунок, 1) термическая активируемость проводимости с кажущейся энергией активации $W = 0.62 \pm 0.01$ eV. Полученное значение качественно согласуется с данными работы [6], авторы которой в аналогичном температурном интервале оценили величину $W = 0.79$ eV; этот результат был получен на пленках толщиной $0.160 \mu\text{m}$, сформированных вакуумным испарением таблетки стехиометрического оксида индия.

Для определения E_f полученные образцы помещались в печь, где длительное время подвергались изотермической выдержке на воздухе при заданной температуре. Ее продолжительность определялась временем выхода системы на стационарный режим, оцениваемый по изменению σ в пределах 5%. Затем образцы быстро охлаждались со скоростью 200 grad/min . Закалка образца способствовала сохранению при комнатной температуре равновесного значения концентрации кислородных вакансий, установившегося при температуре изотермического отжига. Поскольку одинаковые температуры измерения σ_2



Температурные зависимости: 1 — $\sigma_1 \sqrt{T} = f(1/T)$; 2 — $\sigma_2 = f(1/T)$.

гарантируют постоянство μ_e , температурная зависимость проводимости пленки σ_2 определяется лишь концентрацией вакансий, установившейся в результате отжига, и может быть описана выражением

$$\sigma_2(T) = e\mu_e p_0^{-1/6} (2K_0)^{1/3} \exp(E_f/3kT). \quad (5)$$

Соотношение (5) позволило определить величину активационного барьера $E_f = 1.00 \pm 0.01$ eV по экспериментально полученной зависимости удельной проводимости σ_2 от температуры отжига, изменявшейся в диапазоне 373–573 К (см. рисунок, 2). Значение энергии активации подвижности квазисвободных электронов E_μ , вычисленное с учетом (4), составило 0.13 ± 0.01 eV.

Таким образом, в работе получена энергия активации образования ($E_f = 1.00$ eV) кислородных вакансий в нелегированных пленках оксида индия нестехиометрического состава. Показано, что на изменение проводимости пленки с ростом температуры помимо окисления оказывает влияние температурная зависимость подвижности носителей заряда и определена энергия активации подвижности ($E_\mu = 0.13$ eV).

Список литературы

- [1] Dawar A.L., Joshi J.C. // J. of material science. 1984. V. 19. P. 1–23.
- [2] Jarzevski Z.M. // Phys. Stat. Sol. (a). 1982. V. 71. N 13. P. 29–39.
- [3] Higuchi M., Uecusa S., Nakano R., Yokogawa K. // Jpn. Appl. Phys. 1994. V. 33. P. 302–306.
- [4] Bellingham J.R., Graham M., Adkins C.J., Phillips W.A. // J. of Non-crystalline Solids. 1001. V. 137 & 138. P. 519–522.
- [5] Manfacier J.C. // Thin Solid Films. 1082. V. 90. P. 297–308.
- [6] George J., Menon C.S. // Indian J. of Rure & Appl. Phys. 1995. V. 33. P. 700–705.
- [7] Sundaram K.B., Bhagavat G.K. // Phys. Status Solidi (a). 1981. V. 63. P.15–17.
- [8] Кофстад П. Отклонение от стехиометрии, диффузия и электропроводность в простых окислах металлов. М.: Мир, 1975. 388 с.