

Фундаментальный и прикладной аспекты физических характеристик поликристаллических образцов оксидного полупроводника $(\text{In}_2\text{O}_3)_{1-x} : (\text{SrO})_x$

© Ю.М. Николаенко, Н.Б. Эфрос, Н.И. Мезин, И.Ю. Решидова

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина,
283048 Донецк, Россия

E-mail: nik@donfti.ru

Поступила в Редакцию 17 июня 2024 г.

В окончательной редакции 11 октября 2024 г.

Принята к публикации 15 октября 2024 г.

Изучены электрические и структурные характеристики поликристаллических образцов оксида индия, с разным уровнем легирования стронцием, позволяющие формировать необычные сенсорные свойства оксидного функционального материала, которые проявляются в широкополосном эффекте фотопроводимости и повышенной чувствительности к воздействию влажности и окислительных газов. Установлено, что максимальный эффект фотопроводимости реализуется в высокорезистивном состоянии образцов, которое достигается выбором согласованного содержания в материале примесных акцепторных состояний и собственных электрически активных дефектов в виде вакансий кислорода. Показано, что фоточувствительность образцов проявляется вследствие формирования пространственного рельефа зоны проводимости, который даже при высоком уровне легирования ($x = 0.1$) может быть подавлен без изменения катионного состава образца путем существенного увеличения концентрации вакансий кислорода в рамках процедуры термообработки образцов при относительно невысокой температуре $T = 300\text{--}400^\circ\text{C}$.

Ключевые слова: оксидные полупроводники, легирование, донорные и акцепторные состояния дефектов, фотопроводимость, окислительные газы.

DOI: 10.61011/FTP.2024.08.59204.6794

1. Введение

Оксид индия, легированный стронцием, представляет собой очень привлекательный модельный материал с уникальными физическими характеристиками. Чистый оксид индия является широкозонным полупроводником. Ширина запрещенной зоны, исходя из оптических и расчетных данных, оценивается величиной $2.7\text{--}3.75\text{ эВ}$ [1]. Тем не менее поликристаллические образцы благодаря электрической активности собственных дефектов при комнатной температуре характеризуются относительно высокой проводимостью. Минимальная концентрация свободных носителей заряда оценивается величиной 10^{-17} см^{-3} [2,3].

Значительное повышение концентрации электронов проводимости обеспечивает легирование оксида индия элементом IV группы таблицы Менделеева — оловом (Sn). Образцы этого химического соединения (ИТО) в виде пленок широко востребованы для применений в качестве электрических соединений в солнечных батареях, мониторах и различных приборах оптоэлектроники, поскольку характеризуются высокой электрической проводимостью и оптической прозрачностью [4,5]. В настоящее время значительный научный интерес сосредоточен на развитии технологии и исследовании тонкопленочных и многослойных гетероструктур, а также новых материалов на основе легированных оксидов индия с целью применения, в том числе, в активных элементах микроэлектроники [6–11].

Легирование оксида индия элементом II группы — стронцием, наоборот, формирует акцепторные состояния и понижает проводимость. Поскольку p -тип проводимости в оксиде индия на практике не реализуется, по мере увеличения уровня легирования стронцием от нуля до $x = 0.1$ сопротивление образцов монотонно увеличивается на несколько порядков величины [12]. Таким образом реализуется высоко резистивное состояние образца, которое в свою очередь может быть разрушено путем увеличения концентрации собственных дефектов в виде вакансий кислорода, выполняющих функцию мелких доноров. Технологически вариация кислородного содержания осуществляется в рамках процедуры термообработки образца в кислородсодержащей газовой атмосфере, например на воздухе или в невысоком вакууме при температуре $T = 300\text{--}400^\circ\text{C}$. Отметим еще один интересный факт. При достаточно длительной термообработке в вакууме снижается содержание кислорода в образце и происходит постепенный переход от характеристик компенсированного полупроводника к сильно легированному, когда реализуется высокая проводимость при отсутствии ее заметной температурной зависимости [12]. Это практически соответствует условию вырожденного электронного газа, при котором энергия Ферми E_F значительно превышает kT . Практически полезным является тот факт, что топологический переход между сильно легированным и сильно компенсированным состоянием полу-

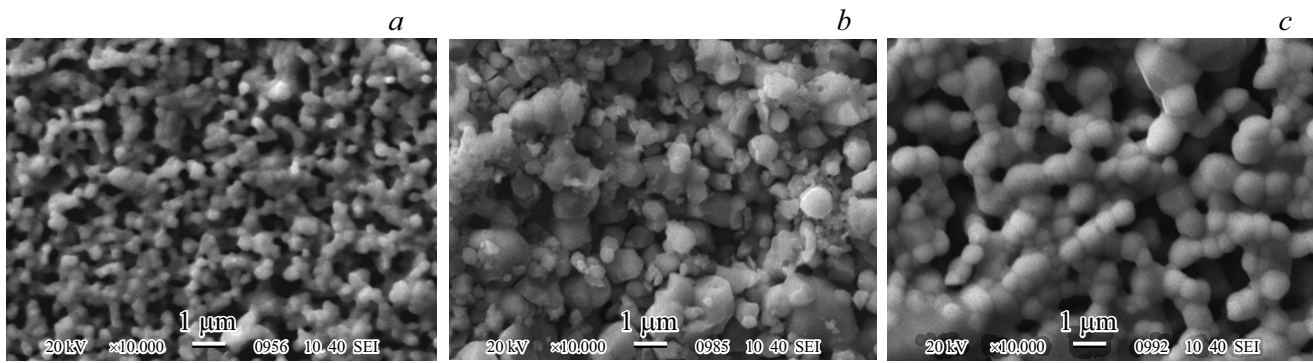


Рис. 1. SEM-изображение микроструктуры поликристаллических образцов оксида индия с разным весовым содержанием SrO, %: *a* — 0, *b* — 8, *c* — 10.

проводника осуществляется без изменения катионного состава.

Как было показано ранее [3], снижение проводимости за счет легирования стронцием существенно, более чем на порядок величины, повышает чувствительность проводимости поликристаллических образцов $(\text{In}_2\text{O}_3)_{0.9} : (\text{SrO})_{0.1}$ к воздействию окислительных газов и влажности. Одна из причин этого явления заключается в том, что легирование уменьшает стартовую проводимость, на фоне которой происходит ее изменение. Кроме того, если легирование осуществляется путем замещения части трехвалентных атомов индия двухвалентным стронцием, то по крайней мере на поверхности кристаллитов возникают относительно слабо связанные атомы кислорода, которыми материал с меньшими энергетическими затратами обменивается с внешней газовой средой.

В принципе результат легирования оксида индия чужеродными атомами является ожидаемым и на качественном уровне понятным с точки зрения традиционного подхода сильной связи. Количественно процесс формирования компенсированного состояния менее понятен, поскольку требует очень высокого уровня легирования $x > 0.1$. Причина может заключаться в оксидной природе и дефектной кристаллической структуре поликристаллических образцов, зависящей от технологии их изготовления. В этой работе мы подробно рассмотрим особенности легирования образцов на примере эффекта фотопроводимости $(\text{In}_2\text{O}_3)_{1-x} : (\text{SrO})_x$, который наиболее ярко проявляется в высокорезистивном состоянии материала [13].

2. Технология изготовления, микроструктура и электрические характеристики образцов $(\text{In}_2\text{O}_3)_{1-x} : (\text{SrO})_x$

Для изготовления образцов использовалась традиционная керамическая технология. Порошки In_2O_3 и SrCO_3

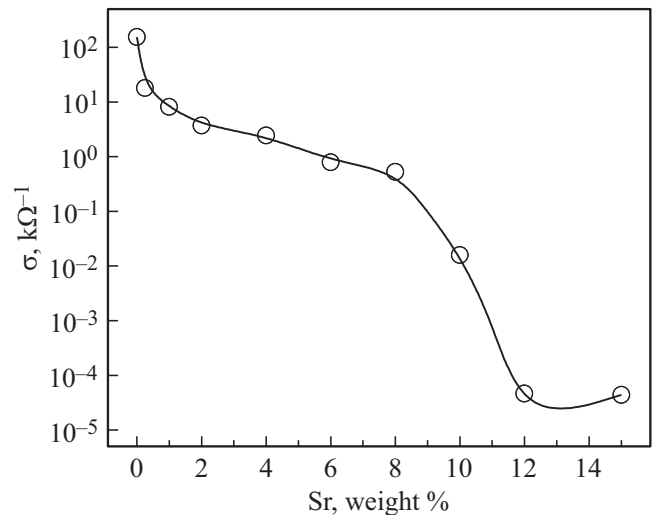


Рис. 2. Зависимость электрической проводимости поликристаллических образцов оксида индия в зависимости от степени легирования (весового содержания в материале SrO).

в нужном весовом соотношении смешивались в дистиллированной воде и затем компактировались в форме таблеток толщиной 3 мм и диаметром 10 мм под давлением 100 МПа. Далее образцы подвергались термообработке при температуре $T = 1150^\circ\text{C}$ на воздухе в течение 10 ч. На рис. 1 приведено изображение микроструктуры полученных образцов.

Как видно из данных на рис. 1, образцы характеризуются гранулированной кристаллической микроструктурой и значительной пористостью. На рис. 2 приведена зависимость электрической проводимости образцов от степени легирования стронцием.

Диапазон изменения составляет ~ 7 порядков величины. Зависимость — неравномерная. На ней можно выделить три участка, отличающихся скоростью изменения проводимости. Это первый начальный участок, на котором проводимость изменяется на порядок величины при увеличении весового содержания SrO от нуля до 1%.

На втором, более пологом участке изменение проводимости на порядок величины происходит при увеличении SrO от 2 до 8% и на третьем участке при увеличении содержания SrO от 8 до 12% опять происходит резкое падение проводимости, примерно на 4 порядка величины. Одной из причин неравномерной зависимости проводимости от весового содержания SrO является формирование в образцах дополнительной фазы материала. Как было показано ранее, при содержании в оксиде индия > 4% SrO в рамках нашей технологии помимо основного вещества формируется дополнительная фаза — SrIn_2O_4 , которая является химически устойчивым диэлектриком со структурой шпинели. Доля этой фазы растет по мере увеличения содержания SrO [3]. Отметим, что для формирования стехиометрического состава SrIn_2O_4 необходимо в 2 раза меньше атомов стронция, чем индия. А именно в рамках нашей технологии, использующей смесь порошков, возможно образование относительно больших (микроскопических) включений второй фазы. В этом случае следует ожидать влияния на макроскопические свойства образцов случайного потенциала, вызванного структурным беспорядком. Одним из проявлений такого влияния может служить тот факт, что при повышении содержания SrO от 12 до 15% зависимость проводимости от весового содержания стронция демонстрирует немонокотное поведение.

3. Фоточувствительность образцов $(\text{In}_2\text{O}_3)_{1-x} : (\text{SrO})_x$ (эксперимент и обсуждение)

На рис. 3 приведена зависимость величины эффекта $\Delta\sigma/\sigma_0 = (\sigma_{\text{light}} - \sigma_{\text{dark}})/\sigma_{\text{dark}}$, где σ_{light} и σ_{dark} — проводимость образца при наличии и отсутствии облучения светом. Облучение поверхности образцов осуществлялось с помощью маломощного трехцветного RGB светодиода. Энергию кванта для красного, зеленого и синего света излучения мы оцениваем величинами 1,8, 2,4 и 2,7 эВ соответственно.

Фотопроводимость образцов в связи с пространственной неоднородностью высокорезистивного состояния контролировалась двухзондовым методом в режиме заданного напряжения. Контактные площадки с относительно большой площадью ($\sim 4\text{мм}^2$) наносились по краям облучаемой поверхности образцов серебряным контактолом фирмы „Electrolube“. Для предотвращения влияния паров растворителя на измеряемые значения образцы, после нанесения контактных площадок, подвергались термообработке при температуре 300°C в течение 20 мин в вакууме и затем на воздухе. Измерения фоточувствительности проводились при комнатной температуре.

Как следует из данных рис. 3, при небольшом уровне легирования, характеризуемом содержанием SrO в материале образцов < 8%, отклик проводимости на облучение относительно мал. Максимум фоточувствительности

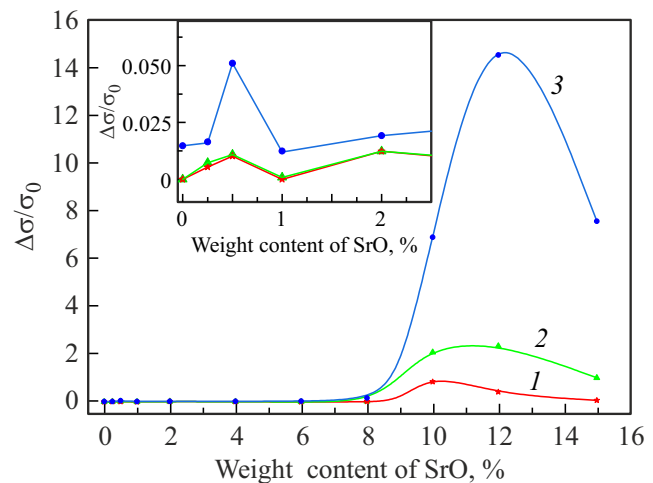


Рис. 3. Фоточувствительность проводимости образцов к облучению красным (1), зеленым (2) и синим (3) светом в зависимости от весового содержания SrO.

достигается по мере реализации так называемого высокорезистивного состояния, что в принципе соответствует рассматриваемой физической картине.

На начальном участке легирование происходит путем частичного замещения атомов индия стронцием без изменения вида кристаллической структуры. При этом атомы стронция формируют глубокие акцепторные состояния. На вставке рис. 3 показан относительно небольшой пик фотопроводимости при $x = 0.05$, который в меньшей степени проявляется под действием красного и зеленого света, но наиболее сильно — при облучении образца синим светом. Значит, существование пика фотопроводимости можно рассматривать как свидетельство глубокого залегания (до 2,7 эВ) акцепторных уровней Sr и в то же время наличия случайного пространственного потенциального рельефа, вызванного дефектами кристаллической структуры.

При весовом содержании в образцах SrO 8–12% происходит сильное снижение концентрации электронов проводимости как за счет их локализации на глубоких акцепторных уровнях, так и в ямах потенциального рельефа. На языке зонной теории возникает ситуация, когда энергия Ферми электронов находится ниже уровня протекания [14]. Подобные условия ранее моделировались с помощью классических полупроводников путем точной компенсации количества донорных и акцепторных примесей (см., например, [15]). В результате в компенсированном полупроводнике проявлялся значительный эффект фотопроводимости.

В нашем случае наблюдается аналогичная ситуация, но при значительно большей амплитуде потенциального рельефа. Максимальная величина отклика проводимости образцов на облучение достигается при содержании Sr около 12%, при этом, как видно из данных рис. 3, амплитуда отклика на облучение синим светом с большей энергией кванта растет быстрее, чем зеленым и крас-

ным, а при содержании Sr 15%, несмотря на небольшой прирост „темнового“ сопротивления образца, амплитуда отклика снижается и при облучении образца, в том числе и синим светом. Можно предположить, что причина такого поведения вызвана в конечном счете возрастанием структурной дефектности материала. С практической точки зрения дальнейшее увеличение степени легирования не имеет смысла. В то же время понижение уровня Ферми при более низком уровне легирования, например при $x = 0.1$, за счет термообработки образца на воздухе с целью уменьшения концентрации мелких доноров позволяет снизить проводимость материала и существенно повысить величину фотоэффекта [13].

4. Заключение

В заключение отметим, что если не учитывать гранулированную структуру поликристаллических образцов $(\text{In}_2\text{O}_3)_{1-x}:(\text{SrO})_x$, то их макроскопические электрические характеристики в принципе формально неплохо описываются в рамках классических представлений сплошной среды. Тем не менее ранее для описания в этом материале нелинейных вольт-амперных характеристик использовалась физическая модель, учитывающая только эффекты окисления на границах гранул [16,17], а также обсуждалось формирование разнородных нанотолщинных гетеропереходов [18]. По-видимому, варьирование размера исходных порошков и температуры спекания позволяет реализовать несколько различных вариантов материала.

В отношении прикладного аспекта отметим, что фоточувствительность образцов в видимой части спектра достаточно высокая и широкополосная. Учитывая простую технологию изготовления материала, поликристаллические образцы оксида индия с содержанием SrO 10–12% можно использовать для изготовления фоторезисторов, предназначенных для контроля, например, освещенности объектов. Для более сложных и частотно-избирательных оптоэлектронных приборов можно использовать рассмотренный физический механизм для изготовления устройств на основе тонких пленок и специально изготовленных микро- и наноразмерных гетероструктур.

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках выполнения работ по государственному заданию Федерального государственного бюджетного научного учреждения „Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина“.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] A. Walsh, J.L.F. Da Silva, S.-H. Wei, C. Körber, 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**, 167402 (2008).
- [2] Y. Ohya, T. Yamamoto, T. Ban. *J. Am. Ceram. Soc.*, **91**, 240 (2008).
- [3] Y.M. Nikolaenko, Y.E. Kuzovlev, Y.V. Medvedev, N.I. Mezin, C. Fasel, A. Gurlo, L. Schlicker, T.J.M. Bayer, Y.A. Genenko. *J. Appl. Phys.*, **116**, 043704 (2014).
- [4] H. Kim, C.M. Gilmore, A. Piqué, J.S. Horwitz, H. Mattoussi, H. Murata, Z.H. Kafafi, D.B. Chrisey. *J. Appl. Phys.*, **86** (11), 6451 (1999).
- [5] J. Du, X.-L. Chen, C.-C. Liu, J. Ni, G.-F. Hou, Y. Zhao, X.-D. Zhang. *Appl. Phys. A*, **117** (2), 815 (2014).
- [6] Л.К. Марков, И.П. Смирнова, А.С. Павлюченко, М.А. Яговкина, В.В. Аксенова. *ФТП*, **58** (6), 297 (2024).
- [7] Д.А. Алмаев, А.В. Алмаев, В.И. Николаев, П.Н. Бутенко, М.П. Щеглов, А.В. Чикиряка, А.И. Печников. *Письма ЖТФ*, **50** (5), 7 (2024).
- [8] А.Н. Лачинов, Д.Д. Карамов, А.Ф. Галиев, С.Н. Салазкин, В.В. Шапошникова, Т.Н. Кост, А.Б. Чеботарева. *Письма ЖТФ*, **49** (1), 20 (2023).
- [9] А.Ф. Иванов, Ф.С. Егоров, Н.Д. Платонов, В.Л. Матухин, Е.И. Туруков. *ФТП*, **56** (3), 315 (2022).
- [10] S. Shah, S. Hussain, S.T.U. Din, A. Shahid, J.N.O. Amu-Darko, M. Wang, Y. Tianyan, G. Liu, G. Qiao. *J. Environmental Chem. Eng.*, **12** (3), 112538 (2024).
- [11] В.К. Yap, Z. Zhang, G.S.H. Thien, K.-Y. Chan, C.Y. Tan. *Appl. Surf. Sci. Adv.*, **16**, 100423 (2023).
- [12] Ю.М. Николаенко, Ю.Е. Кузовлев, Ю.В. Медведев, Н.И. Мезин, А.Н. Бондарчук, А.Б. Глот. *ФТТ*, **53** (11), 2111 (2011).
- [13] Ю.М. Николаенко, Н.Б. Эфрос, В.В. Кононенко, В.Д. Окунев. *ФТВД*, **34** (2), 21 (2024).
- [14] Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос. *Электронные свойства легированных полупроводников* (М., Наука, 1979).
- [15] С.Ж. Каражанов. *ФТП*, **34** (8), 909 (2000).
- [16] A. Glot, G. Behr, J. Werner. *Key Eng. Mater.*, **206–213**, 1441 (2002).
- [17] A. Bondarchuk, A. Glot, G. Behr, J. Werner. *Eur. Phys. J.: Appl. Phys.*, **39** (3), 211 (2007).
- [18] В.Д. Окунев, Т.А. Дьяченко, В.В. Бурховецкий. *ФТТ*, **59** (8), 1583 (2017).

Редактор Г.А. Оганесян

**Fundamental and applied aspects
of physical characteristics
of polycrystalline samples of oxide
semiconductor $(\text{In}_2\text{O}_3)_{1-x} : (\text{SrO})_x$**

*Yu.M. Nikolaenko, N.B. Efros, N.I. Mezin,
I.Yu. Reshidova*

Galkin Donetsk Institute for Physics and Engineering,
283048 Donetsk, Russia

Abstract The electrical and structural characteristics of polycrystalline samples of indium oxide with varying levels of strontium doping have been studied. These allow the formation of unusual sensory properties of the oxide functional material, which are manifested in a broadband photoconductivity effect and increased sensitivity to the effects of humidity and oxidizing gases. It has been established that the maximum photoconductivity effect is realized in the high-resistance state of the samples, which is achieved by selecting a coordinated content in the material of impurity acceptor states and intrinsic electrically active defects in the form of oxygen vacancies. It is shown that the photosensitivity of the samples is manifested due to the formation of a spatial relief of the conduction zone, which even at a high level of doping ($x = 0.1$) can be suppressed without changing the cationic composition of the sample by significantly increasing the concentration of oxygen vacancies within the framework of the sample heat treatment procedure at a relatively low temperature $T = 300\text{--}400^\circ\text{C}$.