

ПЕРЕНОС НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА В НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОМ ОКСИДЕ ИНДИЯ

Е. А. Форш^{a,b}, А. В. Маркуца^a, М. Н. Мартышов^a, П. А. Форш^{a,b,},
М. Н. Румянцева^a, А. М. Гасъков^a, П. К. Каижаров^{a,b,c}*

*^aМосковский государственный университет им. М. В. Ломоносова
119991, Москва, Россия*

*^bРоссийский научный центр «Курчатовский институт»
123182, Москва, Россия*

*^cМосковский физико-технический институт
141700, Долгопрудный, Московская обл., Россия*

Поступила в редакцию 9 марта 2010 г.

Методом золь–гель синтезированы образцы нанокристаллического оксида индия с различным размером нанокристаллов. Минимальный средний размер нанокристаллов составил 7–8 нм, а максимальный — 18–20 нм. Исследования проводимости, измеряемой на постоянном и на переменном сигналах в широкой области температур ($T = 50\text{--}300$ К) показали, что при высоких температурах перенос носителей заряда происходит по зоне проводимости, а в области низких температур наблюдается прыжковый механизм с переменной длиной прыжка по локализованным состояниям.

1. ВВЕДЕНИЕ

Оксид индия (In_2O_3) в настоящее время широко используется для создания оптоэлектронных устройств [1], газовых сенсоров [2, 3] и фотопреобразователей [4, 5]. Несмотря на то что In_2O_3 исследуется довольно давно, многие его свойства до конца не изучены. Во многом это связано с сильной зависимостью свойств оксида индия от способа его получения. На данный момент большинство работ посвящено исследованию физико-химических характеристик хорошо проводящего и прозрачного в видимой области спектра сложного оксида на основе SnO_2 и In_2O_3 . Пленки такого оксида применяются в качестве прозрачного электрода в жидкокристаллических и плазменных дисплеях [6, 7], солнечных батареях [8].

В то же время свойства нанокристаллического оксида индия, состоящего из монокристаллических зерен (нанокристаллов) с размерами от нескольких единиц до нескольких десятков нанометров, практически не изучены. Однако именно нанокристалли-

ческий In_2O_3 рассматривается как перспективный материал для формирования газочувствительного слоя сенсора для детектирования газов NO_2 , CO , CO_2 [9–11]. В случае газовых сенсоров резистивного типа ключевым вопросом становится определение механизмов переноса носителей заряда в нанокристаллическом In_2O_3 . Одним из важнейших параметров в таком материале, регулирующим соотношение между вкладами в проводимость объема зерен и границ раздела, является размер нанокристаллов. С целью выяснения механизмов электропроводности в представленной работе исследовались структурные и электрофизические свойства нанокристаллического In_2O_3 с различным размером нанокристаллов в области температур $T = 50\text{--}300$ К.

2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

2.1. Синтез нанокристаллического In_2O_3

Синтез нанокристаллических образцов In_2O_3 проводили методом золь–гель. К раствору 10 г $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$ в 100 мл деионизованной воды при перемешивании добавляли 1 моль раствора

*E-mail: forsh@vega.phys.msu.ru

аммиака в деионизованной воде до достижения $\text{pH} \approx 8.0\text{--}8.5$. Синтез проводили при комнатной температуре, выдерживая исходный раствор с осадком 1 ч. Затем студенистый осадок гидроксида индия отделяли центрифугированием, промывали деионизованной водой до начала пептизации для удаления нитрат-ионов. Полученный гель высушивали в течение 24 ч при 50°C , затем отжигали в печи при различных температурах в течение 24 ч.

2.2. Методы исследования синтезированных образцов

Фазовый состав и степень дисперсности порошков определяли методом рентгеновской дифракции на приборе ДРОН-4 с использованием излучения линии K_α меди. Рентгенограммы анализировались с помощью программного обеспечения STOE WinXPOW v. 1.06. Размеры областей когерентного рассеяния рентгеновских лучей, соответствующие средним размерам нанокристаллов, определялись из уширения рефлексов рентгеновской дифракции по формуле Дебая–Шерера.

Площадь удельной поверхности образцов оценивали методом низкотемпературной адсорбции азота, расчеты проводили по модели Брунауэра, Эммета, Теллера [12]. Эксперименты осуществляли в одноточечном режиме на приборе для исследования свойств поверхности Chemisorb 2750 (Micromeritics).

Исследование микроструктуры образцов In_2O_3 проводили методом просвечивающей электронной микроскопии с использованием оборудования LEO 912 AB OMEGA. Локальную электронную дифракцию регистрировали с выборочных областей образца диаметром 200 нм.

Для измерения электрических характеристик полученные порошки In_2O_3 прессовались в таблетки толщиной 2 мм. На противоположные поверхности таблеток с помощью установки ВУП-5 напылялись золотые контакты площадью 1 мм^2 . Измерения термоэдс показали, что образцы обладают проводимостью n -типа. Температурные зависимости проводимости образцов исследовались в области температур $T = 50\text{--}300\text{ К}$.

Перед выполнением измерений образцы помещались в гелиевый криостат замкнутого цикла фирмы Advanced Research Systems M9700, который откачивался до давления $5 \cdot 10^{-2}$ Торр, с помощью безмасляной вакуумной установки фирмы Alcatel. Проводимость слоев измерялась с помощью пикоамперметра Keithley 6487. Напряжение на образец подавалось с источника, встроенного в пикоамперметр.

Измерения зависимости проводимости от частоты переменного сигнала проводились с помощью импеданс-анализатора HP 4192A в интервале частот f от 5 Гц до 13 МГц.

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Исследование микроструктуры и состава образцов

На рис. 1 приведены рентгенограммы образцов In_2O_3 , отожженных при температурах 300, 500 и 700°C . Анализ полученных рентгенограмм показал, что все образцы характеризуются кубической модификацией кристаллического оксида индия. При этом размеры нанокристаллов тем больше, чем выше температура отжига образца. Обозначения образцов, температуры отжига, при которых они получены, и результаты определенных методом рентгеновской дифракции размеров нанокристаллов образцов сведены в таблице. Также в этой таблице приведены рассчитанные значения удельной площади поверхности образцов s .

Для получения более подробного представления о микроструктуре материалов, полученных в данной работе, образец $\text{In}_2\text{O}_3\text{-}300$ с наименьшим размером нанокристаллов был исследован на просвечивающем электронном микроскопе. Микрофотография образца приведена на рис. 2. Из результатов расчета

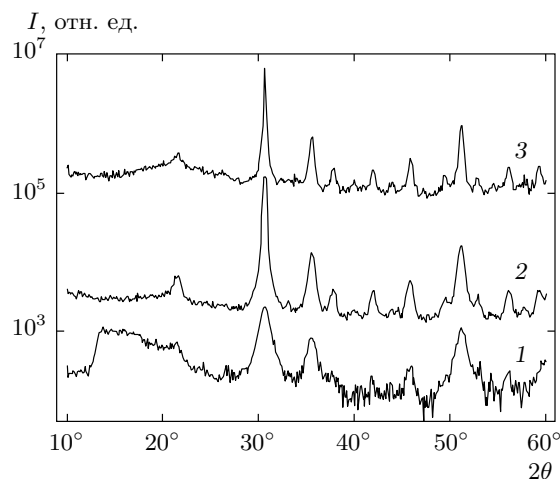


Рис. 1. Рентгенограммы образцов In_2O_3 , отожженных при температурах 300°C (1), 500°C (2), 700°C (3)

Таблица. Условные обозначения, температура отжига, средние размеры нанокристаллов, удельные площади поверхности, значения энергий активации и параметра T_0 для образцов In_2O_3

Образец	Температура отжига, °С	Размер нанокристаллов, нм	s , м ² /г	E_A , эВ	T_0 , К
In_2O_3 -300	300	7–8	100	0.16	$1.4 \cdot 10^8$
In_2O_3 -500	500	12–13	35	0.10	$2.6 \cdot 10^7$
In_2O_3 -700	700	18–20	10	0.07	$6.2 \cdot 10^6$

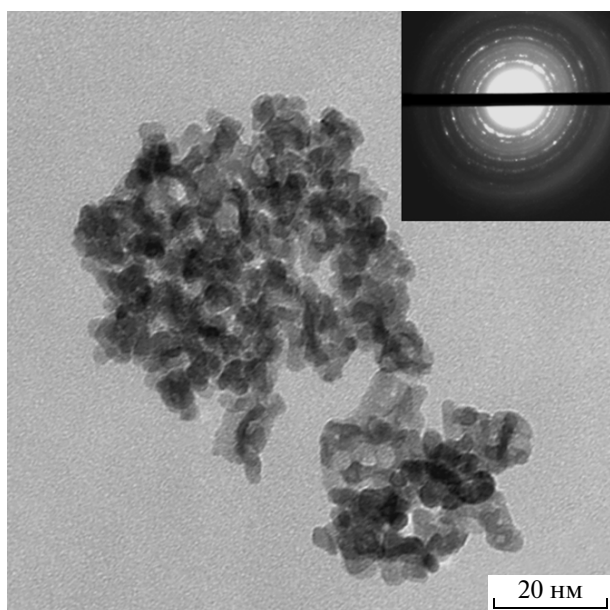


Рис. 2. Микрофотография образца In_2O_3 -300. На вставке — картина электронной дифракции

межплоскостных расстояний по удалению дифракционных колец от центра электронного пучка на дифрактограмме (вставка на рис. 2) следует, что порошок состоит из наночастиц, действительно отвечающих кубической модификации. Оцененное по данным электронной микроскопии распределение наночастиц по размеру показано на рис. 3. Наиболее вероятные (более 80 %) размеры частиц оксида находятся в пределах 5–10 нм, что полностью соответствует результатам расчета, полученным на основе рентгенодифракционного анализа (см. таблицу).

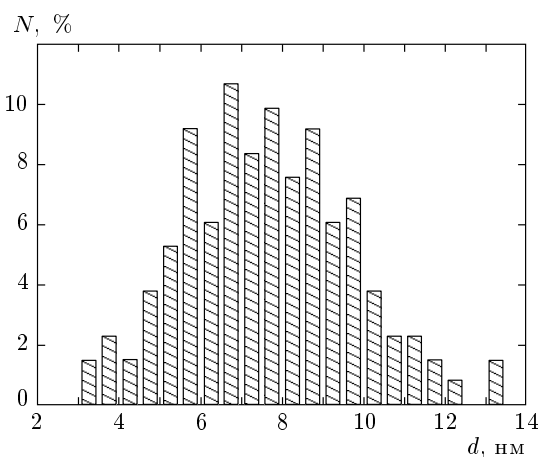


Рис. 3. Распределение частиц In_2O_3 по размеру в образце In_2O_3 -300, оцененное по результатам просвечивающей электронной микроскопии

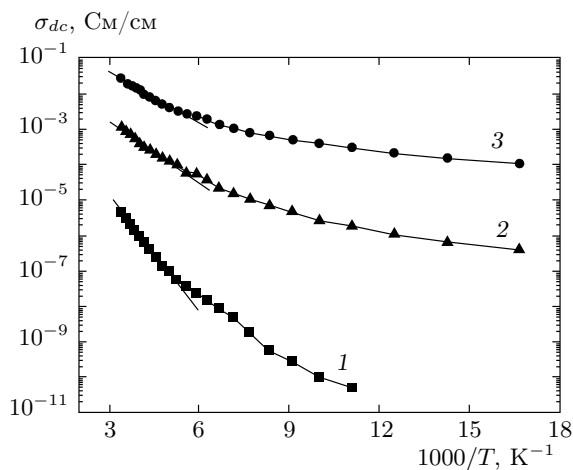


Рис. 4. Температурные зависимости проводимости образцов In_2O_3 -300 (1), In_2O_3 -500 (2), In_2O_3 -700 (3)

3.2. Электрофизические исследования

3.2.1. Статическая проводимость образцов

In_2O_3

Температурные зависимости измеренной на постоянном токе проводимости σ_{dc} образцов In_2O_3 с различными размерами нанокристаллов приведены на рис. 4. Видно, что на зависимости $\sigma_{dc}(T)$ можно выделить два характерных участка. Первый участок (при высоких температурах) описывается активационной зависимостью проводимости от температуры:

$$\sigma_{dc} = \sigma_0 \exp(-E_A/k_B T), \quad (1)$$

где E_A — энергия активации, σ_0 — предэкспоненциальный множитель, k_B — постоянная Больцмана. При уменьшении размера нанокристаллов в образцах наблюдается уменьшение проводимости и увеличение энергии активации (значения энергий активации представлены в таблице). Зависимость (1) типична для переноса носителей заряда по делокализованным состояниям в неупорядоченных полупроводниках [13]. В случае переноса электронов по зоне проводимости энергия активации проводимости определяется аппроксимированным к нулевой температуре расстоянием между дном зоны проводимости E_c и уровнем Ферми E_F . Поскольку на границах нанокристаллов могут существовать потенциальные барьеры, энергия активации проводимости E_A должна также определяться высотой потенциальных барьеров E_B , так как для надбарьерного переноса подвижность μ носителей заряда имеет активационный характер [14]:

$$\mu \propto \exp(-E_B/k_B T). \quad (2)$$

Таким образом,

$$E_A = (E_c - E_F) + E_B. \quad (3)$$

Следовательно, изменение величины E_A при варьировании размера нанокристаллов может быть связано как со смещением уровня Ферми относительно края зоны проводимости, так и с изменением высоты потенциальных барьеров.

Энергия активации для кристаллического оксида индия лежит в пределах $3.7 \cdot 10^{-5} \div 3.7 \cdot 10^{-2}$ эВ [15], что существенно меньше значений энергии активации, полученных нами. Такое различие можно объяснить тем, что в исследованных в работе образцах нанокристаллического In_2O_3 концентрация свободных носителей заряда заметно уменьшается за счет захвата их на границах нанокристаллов по сравнению с кристаллическим

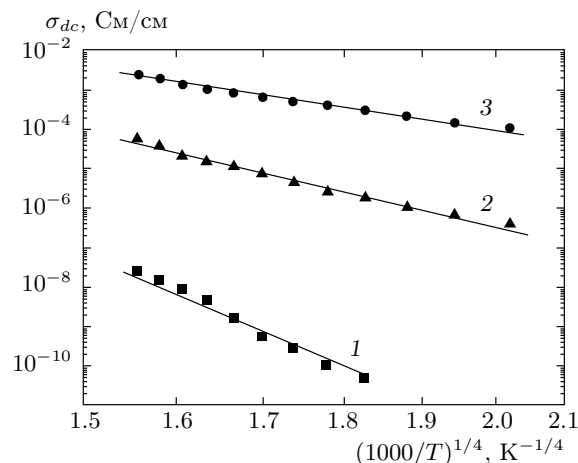


Рис. 5. Температурные зависимости проводимости образцов In_2O_3 , построенные в координатах $\ln(\sigma_{dc})-T^{-1/4}$ в области $T < 210$ К: In_2O_3 -300 (1), In_2O_3 -500 (2), In_2O_3 -700 (3)

оксидом индия. Уменьшение концентрации свободных носителей заряда приводит к смещению уровня Ферми в глубь запрещенной зоны и, соответственно, к увеличению энергии активации.

При понижении температуры характер зависимости проводимости образцов меняется. Так, на рис. 5 зависимости $\sigma_{dc}(T)$ в области температур $T < 210$ К перестроены в моттовских координатах $\ln(\sigma_{dc})-T^{-1/4}$. Видно, что в этой области температур проводимость описывается законом Мотта [16]

$$\sigma_{dc} = \sigma'_0 \exp\left(-\frac{T_0}{T}\right)^{1/4}, \quad T_0 = \frac{21}{k_B a^3 N(E_F)}, \quad (4)$$

где σ'_0 — предэкспоненциальный множитель, a — радиус локализованного состояния, $N(E_F)$ — плотность состояний на уровне Ферми. Закон Мотта (4) соответствует движению носителей заряда за счет стимулированных фононами процессов туннелирования между локализованными состояниями, лежащими вблизи уровня Ферми. Поскольку определенные выше значения энергии активации E_A малы, уровень Ферми располагается вблизи E_c , а следовательно, и локализованные состояния, по которым осуществляется перенос носителей заряда при низких температурах, также лежат вблизи дна зоны проводимости. Значения параметра T_0 представлены в таблице. Если предположить, что радиус локализации a для всех образцов примерно одинаков, то изменение параметра T_0 связано с изменением плотности состояний на уровне Ферми. При этом нужно иметь в виду, что поскольку с уменьшением раз-

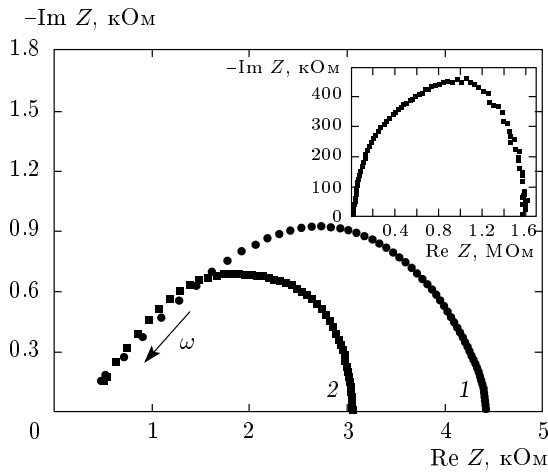


Рис. 6. Зависимости мнимой части импеданса от его действительной части для образцов In_2O_3 -500 (1), In_2O_3 -700 (2). На вставке показана аналогичная зависимость для образца In_2O_3 -300

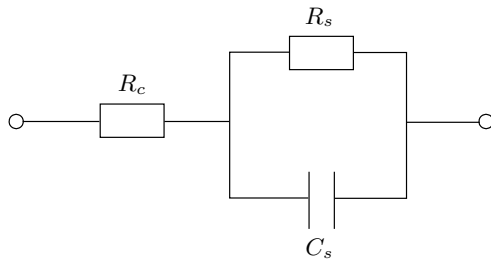


Рис. 7. Эквивалентная электрическая схема исследованных структур

мера нанокристаллов уровень Ферми смещается в глубь запрещенной зоны (как это следует из полученных значений энергий активации), для разных образцов величина $N(E_F)$ характеризует плотность состояний на различных энергетических расстояниях от зоны проводимости.

3.2.2. Динамическая электропроводность образцов In_2O_3

Еще одним источником информации о механизме транспорта носителей заряда служат частотные зависимости проводимости. В частности, указанные зависимости различны в случае проводимости по зоне делокализованных состояний и в случае переноса за счет прыжков по локализованным состояниям [13, 17]. Для анализа частотных зависимостей проводимости необходимо сначала предложить эквивалентную схему образца. С этой целью были по-

строены годографы импеданса — зависимости мнимой части импеданса ($-\text{Im } Z$) исследованных образцов от его действительной части ($\text{Re } Z$). На рис. 6 приведены указанные зависимости, полученные при $T = 300$ К. Поскольку значения $\text{Re } Z$ для разных образцов заметно различаются и не могут быть представлены на одном масштабе, годограф импеданса для образца In_2O_3 -300 показан на вставке к рис. 6. Одна из возможных эквивалентных схем, позволяющая описать представленные зависимости, показана на рис. 7. На ней имеются параллельная $R_s C_s$ -цепочка и последовательно соединенное с ней сопротивление R_c . Параллельную $R_s C_s$ -цепочку можно отождествить с сопротивлением R_s и емкостью C_s образца, а добавочное сопротивление R_c — с сопротивлением контактов [18]. Адмиттанс $G = 1/Z$ такой эквивалентной схемы описывается формулой

$$G = \frac{(1 + R_c/R_s)R_s^{-1} + R_c\omega^2 C_s^2}{(1 + R_c/R_s)^2 + \omega^2 C_s^2 R_c^2} + i\omega \frac{C_s}{(1 + R_c/R_s)^2 + \omega^2 C_s^2 R_c^2}. \quad (5)$$

Исследуемая в работе удельная проводимость

$$\sigma_{ac} = \frac{l}{S} \text{Re } G = \frac{l}{S} \frac{(1 + R_c/R_s)R_s^{-1} + R_c\omega^2 C_s^2}{(1 + R_c/R_s)^2 + \omega^2 C_s^2 R_c^2}, \quad (6)$$

где l — толщина пленки, а S — площадь контактов. Анализ формулы (6), в предположении $R_s \gg R_c$, позволяет выделить три характерных участка на зависимости $\sigma_{ac}(\omega)$:

- 1) $\sigma_{ac}(\omega) = \frac{l}{SR_s}$ при $\omega\sqrt{R_c R_s} C_s \ll 1$;
- 2) $\sigma_{ac}(\omega) \approx \frac{l}{S} \omega^2 R_c C_s^2$ при $\omega\sqrt{R_c R_s} C_s \gg 1$ и $\omega R_c C_s \ll 1$;
- 3) $\sigma_{ac}(\omega) = \frac{l}{SR_c}$ при $\omega R_c C_s \gg 1$.

На рис. 8 показаны частотные зависимости проводимости, полученные для исследованных образцов при $T = 300$ К. В соответствии с обсуждавшимися выше случаями на низких частотах величина σ_{ac} определяется проводимостью самого образца. Видно, что при этом проводимость не зависит от частоты. Этот факт указывает на то, что перенос носителей заряда осуществляется по делокализованным состояниям. Это находится в полном соответствии с высказанным ранее предположением, что при высоких температурах перенос электронов происходит по зоне проводимости. На высоких частотах проводимость возрастает из-за наличия в эквивалентной

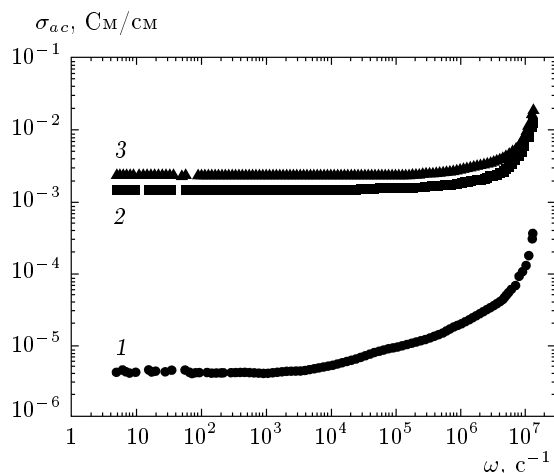


Рис. 8. Частотные зависимости проводимости, измеренные при $T = 300$ К для образцов In_2O_3 -300 (1), In_2O_3 -500 (2), In_2O_3 -700 (3)

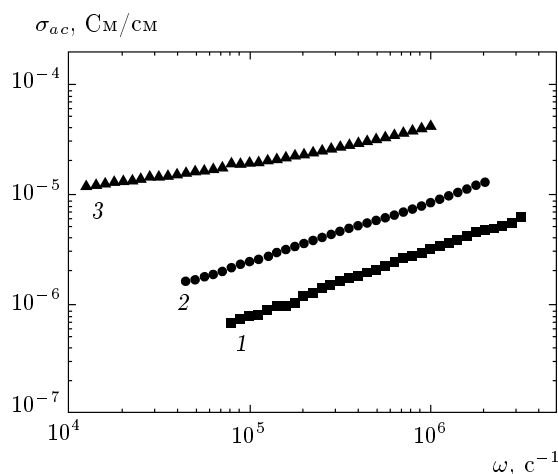


Рис. 9. Частотные зависимости проводимости образцов In_2O_3 -300 при $T = 200$ К (кривая 1), In_2O_3 -500 при $T = 60$ К (2), In_2O_3 -700 при $T = 60$ К (3)

схеме сопротивления контактов в соответствии со случаем 2.

Частотные зависимости проводимости в области температур, соответствующих моттовскому механизму проводимости (для примера выбраны самые низкие температуры, при которых удалось зарегистрировать проводимость на переменном сигнале) показаны на рис. 9. Область частот ограничена условием $\omega\sqrt{R_c R_s} C_s \ll 1$, при котором проводимость определяется сопротивлением образца. Видно, что в этом случае σ меняется с частотой по степенному закону [19]:

$$\sigma_{ac} \propto \omega^p. \quad (7)$$

Показатель степени $p \approx 0.6$ для образцов In_2O_3 -300, In_2O_3 -500 и $p \approx 0.4$ для In_2O_3 -700. Хотя степенная зависимость проводимости от частоты сама по себе не является прямым доказательством прыжкового механизма проводимости, ее можно рассматривать как серьезное указание на то, что процессы переноса не связаны с движением носителей по делокализованным состояниям [16].

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, результаты проведенного исследования свидетельствуют о том, что в наноструктурированном In_2O_3 наблюдаются два механизма переноса носителей заряда. При высоких температурах проводимость определяется транспортом электронов по зоне проводимости. При этом с уменьшением размера нанокристаллов проводимость образца уменьшается, а энергия активации проводимости увеличивается. Наблюдаемое увеличение энергии активации может быть связано как со сдвигом уровня Ферми от дна зоны проводимости, так и с повышением высоты потенциальных барьеров на границах нанокристаллических зерен.

В области низких температур наблюдается моттовский механизм проводимости, связанный с переносом носителей заряда за счет прыжков по локализованным состояниям вблизи уровня Ферми. При этом, в отличие от высоких температур, где проводимость не зависит от частоты, величина σ_{ac} изменяется с частотой по степенному закону.

Работа выполнена в рамках Федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технического комплекса России на 2007–2012 гг.» (госконтракт № 02.527.11.0008) на оборудовании Центра коллективного пользования физического факультета МГУ.

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Cao, X. Qiu, Q. Zhua et al., Appl. Phys. Lett. **83**, 761 (2003).
2. W.-Y. Chung, Y.-S. U. Lee, and D.-D. Lee, J. Mater. Sci. Lett. **22**, 907 (2003).
3. T. V. Belysheva, E. A. Kazachkov, and E. E. Gutman, J. Anal. Chem. **56**, 676 (2001).
4. T. Nagatomo and O. Omoto, Jpn. J. Appl. Phys. **15**, 199 (1976).

5. L.-C. Chen, Eur. Phys. J. Appl. Phys. **35**, 13 (2006).
6. C. G. Granqvist and A. Hultaker, Thin Sol. Films **411**, 1 (2002).
7. I. Hamberg and C. G. Granqvist, J. Appl. Phys. **60**, R123 (1986).
8. Н. Kobayashi, Т. Ishida, and Y. Nakato, J. Appl. Phys. **69**, 1736 (1991).
9. C. C. Rout, K. Ganesh, and A. Govindaraj, Appl. Phys. A **85**, 241 (2006).
10. М. Ерифани, Е. Сомини, J. Arbiol et al., J. Phys. Chem. C **111**, 13967 (2007).
11. М. Н. Румянцева, В. К. Иванов, А. С. Шапорев и др., Ж. неорг. химии **54**, 195 (2009).
12. С. Брунауэр, *Адсорбция газов и паров*, Изд-во иностр. лит., Москва (1948).
13. М. Бродски, *Аморфные полупроводники*, Мир, Москва (1982).
14. Т. Weis, S. Brehme, P. Kanschä et al., J. Non-Cryst. Sol. **299–302**, 380 (2002).
15. Г. В. Самсонов, А. Л. Борисова, Т. Г. Жидкова и др., *Физико-химические свойства окислов*, Металлургия, Москва (1978).
16. N. F. Mott, J. Non-Cryst. Sol. **1**, 1 (1968).
17. И. П. Звягин, *Кинетические явления в неупорядоченных полупроводниках*, Изд-во МГУ, Москва (1984).
18. М. Ven-Chorin, F. Moller, and F. Koch, Phys. Rev. B **51**, 2199 (1995).
19. М. Polac and Т. Н. Geballe, Phys. Rev. B **122**, 1742 (1961).