

УДК 29.33.47

ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ И ФОТОМАГНИТНЫЙ ОТКЛИК ПЛЕНОК ОКСИДА ИНДИЯ-ОЛОВА

И.К. Мешковский^а, С.А. Плясцов^а

^а Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация

Адрес для переписки: plyastsov@niuitmo.ru

Информация о статье

Поступила в редакцию 05.10.15, принята к печати 20.10.15

doi:10.17586/2226-1494-2015-15-6-969-975

Язык статьи – русский

Ссылка для цитирования: Мешковский И.К., Плясцов С.А. Фотоэлектрический и фотомангнитный отклик пленок оксида индия-олова // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. 2015. Т. 15. № 6. С. 969–975.

Аннотация

Предмет исследования. Исследованы фотоэлектрический и фотомангнитный отклик пленок ИТО (indium tin oxide, оксид индия-олова) на воздействие лазерного излучения ультрафиолетового диапазона. **Метод.** Пленки оксида индия-олова толщиной 300 нм изготовлены методом магнетронного напыления. Облучение пленок производилось с помощью KrF эксимерного лазера с длиной волны 248 нм в диапазоне энергий импульса от 10 до 100 мДж. На образцы были нанесены металлические электроды. Информация о топографии поверхности пленок получена методами атомно-силовой и сканирующей электронной микроскопии. Структура пленки была исследована с помощью дифракции рентгеновского излучения. **Основные результаты.** Показано, что при воздействии лазерного излучения между электродами возникает разность потенциалов. При подключении резистивной нагрузки наблюдалось протекание электрического тока. Впервые продемонстрирована анизотропия электрического поля, обуславливающего фотоэлектрический отклик. Впервые наблюдалось возникновение магнитного поля при воздействии лазерного излучения на пленки ИТО. Зависимость напряжения отклика от энергии импульса лазерного излучения была линейной во всем исследуемом диапазоне энергий. Предложен физический механизм для описания наблюдаемого явления: возникновение направленного движения электронов обусловлено неравномерным распределением среднего размера кристаллитов по поверхности пленки и, как следствие, различием длин свободного пробега носителей заряда по поверхности пленки. Мангнитный отклик может быть связан с коллективными взаимодействиями большого числа заряженных частиц, образовавшихся в результате воздействия лазерного излучения высокой интенсивности. **Практическая значимость.** Исследуемое явление может лечь в основу новых оптоэлектронных приборов, таких как модуляторы, датчики оптического излучения и т.д. В частности, в силу линейной зависимости от энергии лазерного излучения пленки ИТО являются привлекательными для создания простых, надежных и дешевых измерителей энергии импульсов эксимерных лазеров.

Ключевые слова

пленки ИТО, indium tin oxide, аномальный фотовольтаический эффект, фотомангнитный отклик.

Благодарности

Авторы выражают благодарность НПК «Политех» за предоставленные пленки, а также лично А.Р. Махину за обсуждение результатов работы и информацию о технологии производства пленок. Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Материаловедение и диагностика в передовых технологиях», поддержана Минобрнауки России (Соглашение о предоставлении субсидии №14.621.21.0007 id RFMEFI62114X0007).

PHOTOELECTRIC AND PHOTOMAGNETIC RESPONSE OF INDIUM-TIN OXIDE FILMS

I.K. Meshkovskiy^а, S.A. Plyastsov^а

^а ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation

Corresponding author: plyastsov@niuitmo.ru

Article info

Received 05.10.15, accepted 20.10.15

doi:10.17586/2226-1494-2015-15-6-969-975

Article in Russian

For citation: Meshkovskiy I.K., Plyastsov S.A. Photoelectric and photomagnetic response of indium-tin oxide films. *Scientific and Technical Journal of Information Technologies, Mechanics and Optics*, 2015, vol. 15, no. 6, pp. 969–975.

Abstract

Subject of Research. The goal of the present research is investigation of photoelectric and photomagnetic response of ITO (indium-tin oxide) films under UV laser irradiation. **Method.** The ITO films were prepared by magnetron sputtering with the thickness equal to 300nm. The films were irradiated by UV laser light with 248 nm wavelength in laser pulse energy range from 10 mJ to 150 mJ by KrF excimer laser. Metallic electrodes were deposited on the films. Information about the films surface topography was obtained by atomic force microscopy and scanning electron microscopy. The film structure was investigated by X-ray diffraction. **Main Results.** It was shown that voltage appears between metallic contacts under the UV light effect. The electric current was observed through resistive load. The anisotropy of electric field producing photoelectric response was demonstrated for the first time. The appearance of magnetic field under the laser light irradiation was observed for the first time. The dependence of the response voltage on the laser pulse energy was linear over the whole measured energy range. The following physical mechanism was proposed for description of the observed phenomenon: electric voltage is associated with non-uniform distribution of the average crystallite size along the film surface, and, therefore, with mean free path of the charge carriers along the film surface. Photomagnetic response could be associated with collective behavior of the large number of charged particles, created due to high intensity laser irradiation. **Practical Relevance.** The phenomenon being studied could be applied for creation of new optoelectronic devices, for example, modulators, optical detectors, etc. Particularly, due to linear dependence of photoelectric response on the laser pulse energy, this phenomenon is attractive for manufacturing of simple and cheap excimer laser pulse energy detectors.

Keywords

ITO films, indium-tin oxide, anomalous photovoltaic effect, photomagnetic response

Acknowledgements

The authors express their gratitude to the Research Production Company "Polytekh" for fabrication of the ITO films for research. The authors thank Alexey Makhin for information about the deposition technology and fruitful discussion. Research was performed by the equipment of Shared Use Center «Material science and diagnostics for modern technologies» and supported by the Ministry of Science and Education of the Russian Federation (Grant № 14.621.21.0007 id RFMEFI62114X0007)

Введение

Аномальный фотовольтаический эффект (АФЭ) в тонких пленках полупроводников известен с середины прошлого века [1]. В силу определенных факторов – относительно низкого коэффициента полезного действия процесса преобразования энергии оптического излучения в электрическое, высокого внутреннего сопротивления и др. – число работ, посвященных данному явлению, сократилось. За последние годы с развитием новых технологий и материалов были найдены технологические решения с использованием АФЭ на практике. В частности, на основе АФЭ была предложена конструкция измерителя энергии импульса эксимерного лазера [2] и модулятора для оптических волокон [3].

Электрический отклик при воздействии лазерного излучения видимого диапазона наблюдался ранее в различных аморфных тонких пленках: CdTe [1, 4, 5], германия [6], платины и палладия [7], молибдена и вольфрама [8]. Для описания эффекта возникновения разности потенциалов при воздействии лазерного излучения был предложен ряд моделей, объясняющих наблюдаемое явление с помощью множества *p-n*-переходов, обусловленных неоднородностями пленки [1, 4], нормальным и аномальным эффектом Дембера [6], а также, в случае металлических пленок, возникновением микроскопических термопар на границах зерен и эффекта Зеебека [7, 8]. Единой физической модели, которая полностью описывает явление фотоэлектрического отклика, в настоящий момент в источниках не найдено.

Оксид индия с примесью оксида олова (indium tin oxide, ITO) обладает уникальными свойствами: материал прозрачен для оптического излучения видимого диапазона и имеет высокую проводимость. ITO активно применяется в качестве материала контактов фотовольтаических панелей для производства светодиодов, газовых детекторов и т.д. Высокая проводимость ITO позволила использовать данные пленки для измерения энергии лазерного излучения ультрафиолетового (УФ) диапазона [2].

Величины напряжений фотоэлектрического отклика при воздействии лазерного излучения, измеренные в настоящей работе, оказались в 10 раз больше, чем приведенные в работе [2]. Данное обстоятельство может говорить о том, что существуют дополнительные физические механизмы, обуславливающие электрический отклик при облучении лазерным излучением УФ диапазона. В частности, впервые наблюдалась анизотропия электрического поля во время воздействия лазерного излучения и фотомагнитный отклик пленок ITO.

Целью настоящей работы явилось исследование фотоэлектрического и фотомагнитного отклика пленок ITO на воздействие мощного лазерного излучения УФ диапазона.

Эксперимент

Пленки ITO были нанесены методом магнетронного распыления на подложки из силикатного стекла при помощи установки вакуумного напыления УВН-74. Мишень представляла собой сплав индия и олова в пропорции 9:1. Нанесение пленки производилось под углом 90° к подложке. Расстояние от мишени до поверхности подложек составляло 40 см. После распыления производился отжиг образцов в

кислородной атмосфере, при температуре 400 °С. Толщина пленки составила 350 нм, сопротивление между электродами – 40 Ом.

Для проведения исследований были изготовлены образцы с различными контактами. Размеры образцов и контактов представлены на рис. 1, б. Для измерений использовались прижимные алюминиевые контакты, вакуумно-напыленные контакты из меди и лантана. Контакты из меди и лантана были нанесены на ИТО с помощью электронно-лучевого напыления.

Эксперименты по дифракции рентгеновских лучей проводились на дифрактометре Discover D8.

Исследование топографии пленок производилось с помощью атомно-силового микроскопа (АСМ) NTegra компании NT-MDT. Измерения топографии проводились в полуконтактном режиме, диаметр зонда не превышал 30 нм. Также были получены изображения поверхности с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) MIRA 3 LM компании Tescan.

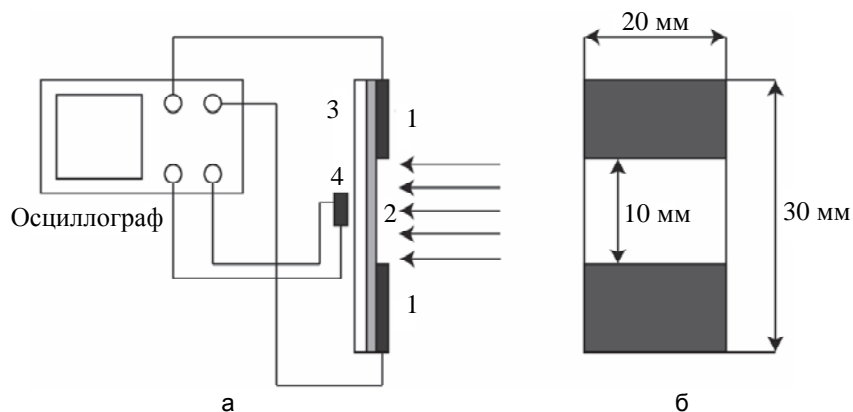


Рис. 1. Схема эксперимента: 1 – металлические контакты; 2 – пленка ИТО; 3 – подложка; 4 – датчик магнитного поля (а); типичные размеры образца (б)

В качестве источника излучения был использован эксимерный лазер Coherent COMPex 102F. Длина волны лазерного излучения равна 248 нм. Длительность импульса лазера составляет 22 нс. Энергия изменялась в диапазоне 10–148 мДж. Измерение энергии производилось с помощью датчика фирмы Coherent J-50MUV 248. Измерение напряжения на образце производилось с помощью осциллографа Tektronix 3300. Внутреннее сопротивление щупа было равно 1 МОм. Форма импульса измерялась скоростным фотоприемником фирмы Alfas. Схема измерений представлена на рис. 1, а.



Рис. 2. Изображение образца для измерения угловой зависимости напряжения фотоэлектрического отклика

Для исследования анизотропии электрического поля, возникающего при облучении лазерным излучением, был изготовлен специальный образец с нанесенными по кругу через каждые 10° контактами (рис. 2). Напряжение измерялось между противоположными контактами, расстояние между которыми равно 40 мм. Лазерный импульс был направлен в центр образца.

Топография, структура и проводимость пленок ИТО

На рис. 3 приведены дифрактограмма рентгеновского рассеяния и изображение поверхности тонких пленок ИТО, полученные с помощью РЭМ. На дифрактограмме (рис. 3, а) видны узкие пики, из чего следует, что тонкая пленка является поликристаллической. Преимущественной ориентации кристаллитов не наблюдается. Средний размер кристаллитов составляет 35 нм.

На изображениях, полученных с помощью АСМ и РЭМ, видны зерна. Средний размер зерен составляет 70–90 нм (рис. 3, б). Форма кристаллитов не вытянута в каком-либо направлении.

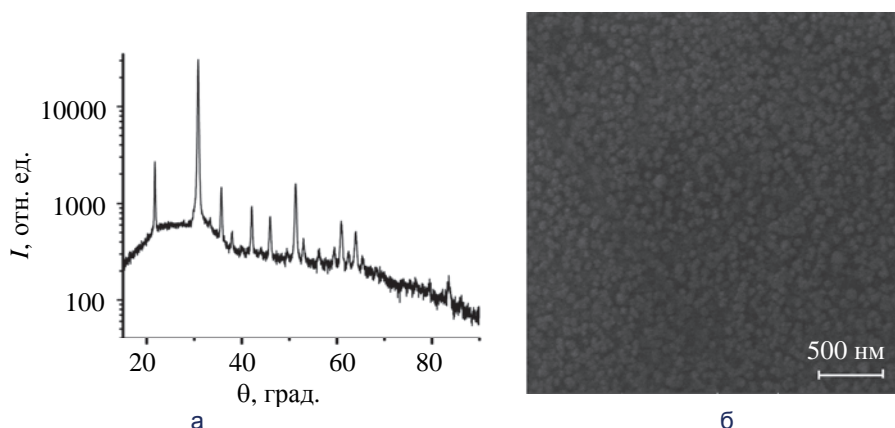


Рис. 3. Топография поверхности пленок ИТО, полученная с помощью АСМ (а) и РЭМ (б)

Удельное сопротивление пленок составляло от 20 до 70 Ом/см. Проводимость пленок по поверхности была сильно неоднородна.

Фотоэлектрический отклик пленок ИТО

На рис. 4 представлены временные зависимости напряжения фотоэлектрического отклика тонких пленок ИТО для образцов с различными контактами. Нарастание импульсов напряжения наблюдается с заметной задержкой относительно фронта лазерного импульса. Спад импульсов напряжения также наблюдается с задержкой. Ширины измеренных импульсов напряжения, измеренного на концах пленки ИТО, на полувысоте составляют 30 нс для образца с медными контактами, 35 нс для образца с прижимными алюминиевыми контактами и 40 нс для образца с контактами из лантана. Следует отметить, что отличное от нуля напряжение наблюдается на временах порядка 100–150 нс, что, по-видимому, связано со временами жизни возбужденных состояний. Величина напряжения линейно зависит от расстояния между контактами.

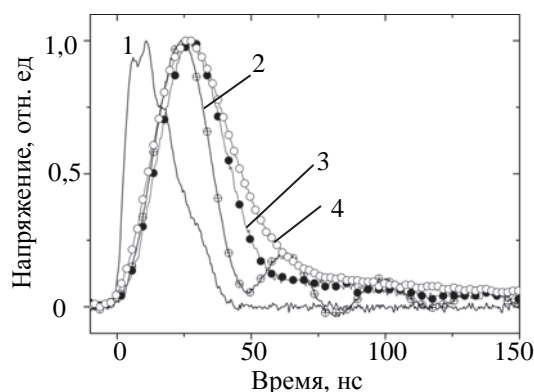


Рис. 4. Временные характеристики импульса эксимерного лазера и электрического отклика образцов с различными металлическими контактами: 1 – лазерный импульс, 2 – ИТО с медными контактами, 3 – ИТО с алюминиевыми контактами, 4 – ИТО с контактами из лантана

Анизотропия напряжения фотоэлектрического отклика и зависимость от ориентации плоскости поляризации лазерного излучения

Для всех образцов наблюдалась на электродах определенная полярность. В случае точечных контактов наблюдалась анизотропия электрического поля фотоэлектрического отклика.

На рис. 5 приведена угловая зависимость напряжения фотоэлектрического отклика пленки ИТО для образца с конфигурацией электродов, изображенной на рис. 2. Для тонких пленок ИТО наблюдалось направление, в котором величина напряжения фотоэлектрического отклика претерпевает максимум, и направление, в котором напряжение равно нулю. Зависимости от ориентации плоскости поляризации лазерного излучения не наблюдалось. Положительный электрод наблюдался в области, где сопротивление образца было наибольшим. Направление, в котором фотоэлектрический отклик отсутствовал, соответствует направлению, вдоль которого сопротивление пленки наиболее однородно.

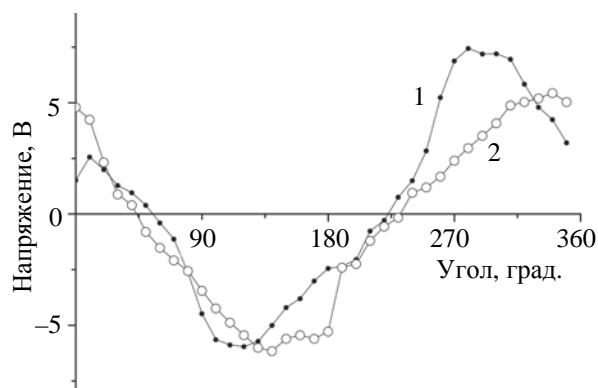


Рис. 5. Зависимость напряжения фотоэлектрического отклика от угла для различных ориентаций плоскостей поляризации лазерного излучения: 1 – 0°, 2 – 90°

Зависимость фотоэлектрического отклика от энергии импульса лазерного излучения

Для пленок ИТО впервые было продемонстрировано протекание электрического тока через сопротивление нагрузки, подсоединенное непосредственно к электродам. В качестве нагрузки были выбраны резисторы с номиналом 1 Ом, 10 Ом, 100 Ом и 1 кОм. Максимальное значение тока составило около 200 мА. Во всех случаях наблюдалось протекание тока через сопротивление нагрузки. Максимальная мощность наблюдалась при сопротивлении 10 Ом, которое наиболее близко к внутреннему сопротивлению пленки (40 Ом).

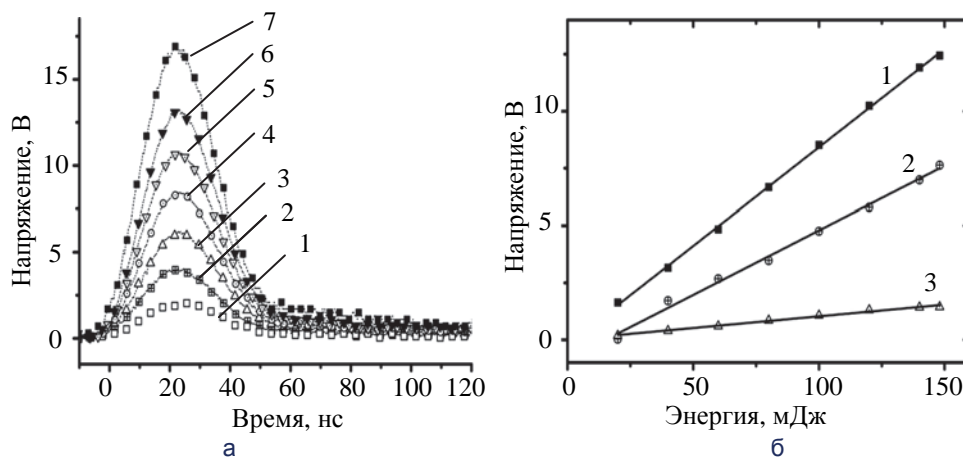


Рис. 6. Типичные импульсы напряжения фотоэлектрического отклика при различных энергиях импульса (а): 1 – 20 мДж, 2 – 40 мДж, 3 – 60 мДж, 4 – 80 мДж, 5 – 100 мДж, 6 – 120 мДж, 7 – 148 мДж; зависимость пикового напряжения фотоэлектрического отклика для образцов с различными контактами от энергии импульса эксимерного лазера (б)

Фотомагнитный отклик пленок ИТО

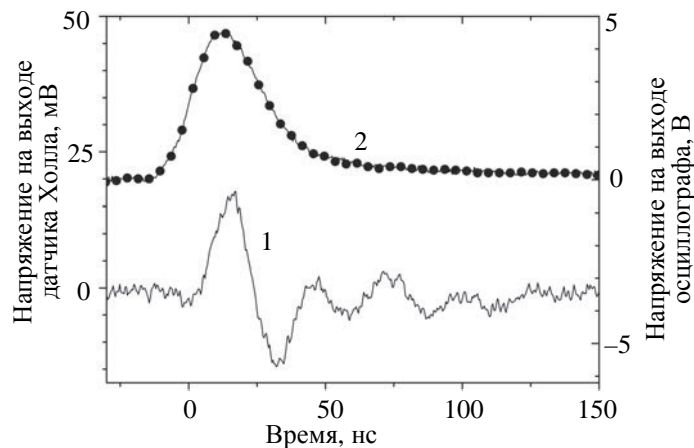


Рис. 7. Типичный фотомагнитный отклик пленки ИТО: 1 – датчик Холла, 2 – фотоэлектрический отклик

Для уточнения природы возникновения аномального фотовольтаического эффекта были проведены измерения магнитного поля при облучении пленок ИТО лазерным излучением. Исследование фотомагнитного эффекта в пленках ИТО показало наличие осцилляций магнитного поля при воздействии излучения УФ лазера (рис. б).

На выходных сигналах и датчика Холла, и магниторезистивного моста наблюдаются осцилляции, говорящие о наличии магнитного поля. При воздействии лазерного излучения непосредственно на датчик Холла отклика не наблюдалось.

Нарастание магнитного отклика наблюдается с задержкой порядка 10–20 нс. Спад амплитуды колебаний магнитного отклика фиксируется на временах около 150–200 нс, что на порядки больше времени воздействия лазерного излучения.

Обсуждение

Результаты исследований показали, что электрическое поле АФЭ тесно связано с проводимостью пленок. Проводимость ИТО обуславливается технологическим процессом нанесения и отжига пленок. Основными факторами, обуславливающими проводимость пленок, являются размер кристаллитов и толщина пленки [9, 10]. Толщина для наших образцов составляла 350 нм, неоднородность по толщине, согласно спецификации изготовителя, не превышала 35 нм. Размер кристаллита также зависит от толщины пленки [11] и от температуры отжига пленок [12]. Размер кристаллита определяет длину свободного пробега носителей заряда, и, как следствие, проводимость [10], также кристаллиты разного размера могут иметь различную ширину запрещенной зоны [12]. Различие длин свободного пробега по направлениям может обуславливать преимущественное направление свободных носителей в ИТО. Увеличение числа фотонов приводит к увеличению концентрации неравновесных носителей заряда, что, в свою очередь, увеличивает измеряемые напряжение и ток.

Фотомагнитный отклик, по нашему мнению, может быть обусловлен возникновением циркуляции возбужденных носителей, что теоретически было предсказано в работе Браже [13], и напоминает образование ячеек Бенара при проявлении синергетических взаимодействий частиц [14]. Принимая во внимание данные о зонной структуре монокристаллов In_2O_3 и SnO_2 [15], можно предположить, что мощное УФ лазерное облучение обеспечивает заселение долгоживущих синглетных и триплетных уровней в зоне проводимости пленки ИТО. Высокая концентрация фотонов лазерного излучения создает высокую концентрацию носителей в зоне проводимости благодаря большим значениям электрического поля световой волны (порядка 10^{11} В/см) и высокой энергии фотонов (5 эВ). После прекращения воздействия лазерного излучения долгоживущие возбужденные носители образуют замкнутые токи, которые создают магнитное поле, но не вносят вклад в наблюдаемую разность потенциалов. Мы предполагаем, что поведение долгоживущих носителей заряда может быть описано с помощью теории, представленной в [13], и напоминает поведение атомов жидкости или газа при формировании ячеек Бенара.

Заключение

В работе был исследован фотоэлектрический и фотомагнитный отклик пленок ИТО на воздействие мощного лазерного излучения ультрафиолетового диапазона. Впервые наблюдалась анизотропия электрического поля, обусловленная, по всей видимости, распределением среднего размера кристаллитов по поверхности пленки. Впервые был обнаружен фотомагнитный отклик пленок ИТО. Фотомагнитный отклик пленок ИТО может быть связан с коллективными взаимодействиями свободных носителей заряда и напоминает образование ячеек Бенара.

Линейная зависимость напряжения фотоэлектрического отклика делает данный материал привлекательным для создания простых и дешевых измерителей энергии импульса эксимерного лазера.

References

1. Pensak L. High-voltage photovoltaic effect. *Physical Review*, 1958, vol. 109, no. 2, p. 601. doi: 10.1103/PhysRev.109.601
2. Gondal M.A., Durrani S.M.A., Khawaja E.E. Laser pulse photodetectors based on Sn-doped indium oxide films. *European Physical Journal - Applied Physics*, 1999, vol. 8, pp. 37–42. doi: 10.1051/epjap:1999227
3. Kato N., Motohiro T., Ichikawa T., Ito H., Hioki T., Noda S. All-optical modulation with anomalous photovoltaic film on a Ti:LiNbO_3 waveguide modulator. *Applied Optics*, 1997, vol. 36, no. 30, pp. 7870–7875. doi: 10.1364/AO.36.007870
4. Onishi H., Kurokawa S., Ieyasu K. Photovoltaic polarity of CdTe films obliquely deposited in vacuum. *Journal of Applied Physics*, 1974, vol. 45, no. 7, pp. 3205–3206. doi: 10.1063/1.1663752
5. Sharma S.K., Srivastava R.S. Study of anomalous photovoltaic effect in vacuum deposited wedge shaped CdTe films. *Journal of Applied Physics*, 1987, vol. 62, no. 3, pp. 907–911. doi: 10.1063/1.339698
6. Kallmann H., Spruch G.M., Trester S. Photovoltages larger than band-gap in thin films of germanium. *Journal of Applied Physics*, 1972, vol. 43, no. 2, pp. 469–475. doi: 10.1063/1.1661142

7. von Gutfeld R.J., Tynan E.E. Temperature dependence of transverse planar voltages in laser irradiated Pt and Pd films. *Applied Physics Letters*, 1975, vol. 26, no. 12, pp. 680–682. doi: 10.1063/1.88034
8. Olivei A. Voltage generation by laser pulses in thin films. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 1975, vol. 8, no. 5, pp. 561–567. doi: 10.1088/0022-3727/8/5/016
9. Benoy M.D., Mohammed E.M., Suresh Babu M., Binu P.J., Pradeep B. Thickness dependence of the properties of indium tin oxide (ITO) FILMS prepared by activated reactive evaporation. *Brazilian Journal of Physics*, 2009, vol. 39, no. 4, pp. 629–632. doi: 10.1590/S0103-97332009000600003
10. Kim H., Horwitz J.S., Kushto G., Pique A., Kafafi Z.H., Gilmore C.M., Chrisey D.B. Effect of film thickness on the properties of indium tin oxide thin films. *Journal of Applied Physics*, 2000, vol. 88, no. 10, pp. 6021–6025.
11. Dong-Ho Kim, Mi-Rang Park, Hak-Jun Lee, Gun-Hwan Lee. Thickness dependence of electrical properties of ITO film deposited on a plastic substrate by RF magnetron sputtering. *Applied Surface Science*, 2006, vol. 253, no. 2, pp. 409–411. doi: 10.1016/j.apsusc.2005.12.097
12. Gulen M., Yildirim G., Bal S., Varilci A., Belenli I., Oz M. Role of annealing temperature on microstructural and electro-optical properties of ITO films produced by sputtering. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2013, vol. 24, no. 2, pp. 467–474. doi: 10.1007/s10854-012-0768-8
13. Brazhe R.A. Electrodynamics convection of free charge carriers in semiconductors. *Physics of the Solid State*, 1997, vol. 39, no. 2, pp. 245–247.
14. Manneville P. Rayleigh-Bernard convection, thirty years of experimental, theoretical, and modeling work. In: *Dynamics of Spatio-Temporal Cellular Structures Springer Tracts in Modern Physics Volume*, 2006, vol. 207, pp. 41–65.
15. Ginley D.S. *Handbook of Transparent Conductors*. NY, Springer, 2010, 534 p. doi: 10.1007/978-1-4419-1638-9

<i>Мешковский Игорь Касьянович</i>	–	доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация, igorkm@niuitmo.ru
<i>Пляцков Семен Алексеевич</i>	–	инженер, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация, plyastsov@niuitmo.ru
<i>Igor K. Meshkovskiy</i>	–	D.Sc., Professor, Head of Chair, ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation, igorkm@niuitmo.ru
<i>Semyon A. Plyastsov</i>	–	engineer, ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation, plyastsov@niuitmo.ru