

Свойства гетероструктур диодного типа на основе нанокристаллического $n\text{-SnO}_2$ на $p\text{-Si}$ в условиях газовой адсорбции

© Р.Б. Васильев, А.М. Гаськов, М.Н. Румянцева, А.С. Рыжиков, Л.И. Рябова[†], Б.А. Акимов

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
119899 Москва, Россия

(Получена 14 февраля 2000 г. Принята к печати 24 февраля 2000 г.)

Синтезированы гетероструктуры $n\text{-SnO}_2(\text{Me})/p\text{-Si}$ (Me: Cu, Pd, Ni) с толщиной слоя SnO_2 0.8–1 мкм. Средний размер кристаллита диоксида олова составлял 6–8 нм. Вольт-амперные характеристики структур измерены в осушенном воздухе и в условиях адсорбции молекул NO_2 и $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Вольт-амперные характеристики в атмосфере воздуха удовлетворительно описываются в рамках диодной теории с высокими значениями коэффициента неидеальности: $\beta \sim 8\text{--}18$. Адсорбция газовых молекул приводит к существенной модификации вольт-амперных характеристик как в области прямых, так и в области обратных смещений. Вид вольт-амперных характеристик объясняется с учетом активационных переходов через барьер, высота которого может как уменьшаться, так и увеличиваться в зависимости от типа адсорбированной молекулы, и изменения характера туннельных процессов на гетероконтакте.

Введение

Нанокристаллические пленки полупроводниковых оксидов широко применяются в качестве чувствительных элементов газовых сенсоров. Наряду с резистивными сенсорами в последнее время все большее внимание уделяется созданию и исследованию газочувствительных гетероструктур различного типа. В этом случае электрофизические свойства системы в основном определяются поведением гетерограницы при газовой адсорбции. Определенный успех был достигнут при использовании структур металл–диэлектрик–полупроводник (МДП) [1–3], диодов Шоттки [4–6], а также гетеропереходов полупроводник–полупроводник [7–9]. Следует отметить, что большая часть работ посвящена исследованию адсорбции водорода.

Согласно существующим представлениям, в МДП структурах основным механизмом, отвечающим за газовую чувствительность, является процесс формирования дипольного слоя из адсорбированных газовых молекул вблизи гетерограницы, что приводит к сдвигу вольт-фарадных характеристик структуры по оси внешних смещений U . Для диодов Шоттки и гетеропереходов механизм чувствительности связан с изменением высоты барьера на гетерогранице, что приводит к изменению тока насыщения в области обратных смещений. Однако в большинстве случаев механизм чувствительности до конца не понят.

Качественно новые свойства были обнаружены у гетероструктур $n\text{-SnO}_2/\text{SiO}_2/p\text{-Si}$ [10]. Адсорбция газовых молекул вызывала значительный (порядки величины) и быстрый (секунды) рост емкости. При этом возврат системы в исходное состояние мог быть осуществлен импульсом электрического поля.

Для развития представлений о процессах, индуцируемых в гетероструктурах газовой адсорбцией, в настоящей работе исследовано влияние состава газовой фазы

на вольт-амперные характеристики гетероструктур на основе нанокристаллического $n\text{-SnO}_2$ на $p\text{-Si}$. Пористая структура нанокристаллического слоя оксида дает возможность газовым молекулам диффундировать непосредственно к гетерогранице. Таким образом, можно ожидать повышения чувствительности структур к составу газовой среды.

Необходимо отметить, что изучение возможностей создания гетеропереходов диодного типа с использованием нанокристаллических материалов на подложках из монокристаллического кремния представляет самостоятельный интерес.

Исследованные образцы

Слои SnO_2 и $\text{SnO}_2(\text{Me})$ (Me: Pd, Cu, Ni) синтезированы методом пиролиза аэрозоля [11]. В качестве исходных веществ использовались: дибутилдиацетат олова, ацетилацетонат палладия, трифторацетилацетонат меди и этилгексаноат никеля. Осаждение осуществлялось при температуре 520°C. Толщина слоев SnO_2 и $\text{SnO}_2(\text{Me})$ составляла 0.8–1.0 мкм. В качестве подложки использовался монокристаллический кремний p -типа проводимости с удельным сопротивлением 10 Ом·см, ориентированный вдоль кристаллографического направления $\langle 100 \rangle$.

Выбор легирующих добавок был сделан с целью модификации электрофизических свойств пленки диоксида олова в максимально возможных пределах. Известно, что медь, являясь акцептором, способна приводить к резкому повышению сопротивления (R) пленки вследствие эффекта компенсации донорных вакансий кислорода [12]. Легирование никелем также приводит к значительному повышению сопротивления и появлению активационных участков на температурных зависимостях R . При этом в отличие от пленок, легированных медью, где энергия активации E_A достигает значения 130 мэВ, соответствующего уровню вакансии кислорода [13], и далее не возрастает с увеличением концентрации легирующей добавки,

[†] Факс: (095)9328876

E-mail: mila@mig.phys.msu.ru

Параметры образцов и вольт-амперных характеристик (рис. 3)

№ образца	Легирующая добавка в SnO ₂ (Me)	Концентрация примеси в SnO ₂ , ат%	j_s , мкА/см ²	β
1	–	–	7.3	8.5
2	Ni	0.8	9	10.7
3	Pd	1.4	75	18
4	Cu	0.6	88	13.5

увеличение содержания никеля приводит к плавному росту E_A вплоть до 500 мэВ, что, скорее всего, обусловлено ростом межкристаллитных барьеров [14]. Палладий выбран как каталитическая добавка, активизирующая адсорбцию газовых молекул.

Микроструктура слоев SnO₂ и SnO₂(Me) характеризовалась методами атомно-силовой микроскопии и сканирующей электронной микроскопии (JSM-35, Jeol). Слои имели пористую структуру со средним размером агломератов 0.05–0.10 мкм. Рентгенофазовый анализ проводился на дифрактометре Siemens с использованием излучения Cu(K_α). Средний размер кристаллитов SnO₂, рассчитанный из спектров рентгеновской дифракции по формуле Дебая–Шеррера, составлял 6–8 нм. Концентрация легирующих примесей в пленках определялась методом локального рентгеноспектрального анализа (ЛРСА, Camaca-SX50). Рассчитанные значения концентрации легирующих добавок приведены в таблице. Гомогенное распределение примесей по толщине пленок было подтверждено методом вторичной масс-спектрометрии нейтральных частиц (INA-3, Leybold).

Омические контакты Au и Al к слоям SnO₂ и Si соответственно наносились методом термического испарения в вакууме. Омичность использованных контактов подтверждалась специальными исследованиями [15]. Площадь активного слоя SnO₂ составляла ~ 1 см², площадь золотого контакта была меньше, ~ 0.07 см², чтобы обеспечить свободный доступ газа к поверхности пленки.

Измерение вольт-амперных характеристик проводилось при комнатной температуре в условиях контролируемого состава газовой среды. В качестве адсорбируемых газов использованы пары этилового спирта и двуокись азота NO₂. Известно, что молекулы этанола при адсорбции на поверхности SnO₂ проявляют донорные свойства [16]. Молекулы NO₂ являются акцепторами. При адсорбции они формируют поверхностный уровень в запрещенной зоне SnO₂, лежащий по энергии ниже акцепторного уровня хемосорбированного кислорода [17].

Результаты измерений

Вольт-амперные характеристики $j(U)$ исследованных гетероструктур, измеренных в осушенном воздухе при комнатной температуре, представлены на рис. 1. Вольт-

амперные характеристики (ВАХ) характеризуются отчетливо прослеживаемой нелинейностью, наличием выраженных участков насыщения плотности тока j_s в области обратных смещений и в грубом приближении могут быть описаны соотношением

$$j = j_s [\exp(eU/\beta kT) - 1] \quad (1)$$

с большими значениями коэффициента неидеальности β . Вид ВАХ существенно зависит от вида легирующей добавки. Наибольшие значения плотности обратного тока насыщения j_s получены для гетероструктур n -SnO₂(Cu)/ p -Si и n -SnO₂(Pd)/ p -Si. В гетероструктуре со слоем диоксида олова, нелегированным и легированным никелем, значения j_s практически совпадают. Согласно данным, полученным для пленок диоксида олова на диэлектрических подложках, легирование всеми использованными примесными добавками приводит к возрастанию сопротивления пленок. Увеличение тока насыщения в гетероструктурах, легированных медью и палладием, таким образом, вполне коррелирует с ростом сопротивления самих пленок диоксида олова при легировании, если предположить, что изменение сопротивления в этом случае сопровождается понижением уровня Ферми в элементе гетероструктуры с электронным типом проводимости. Величина барьера, обусловленного искривлением зон на гетероконтакте, уменьшается, обратный ток увеличивается. Отсутствие качественных изменений ВАХ структуры в случае использования в качестве легирующей добавки никеля показывает, что увеличение сопротивления в нанокристаллической структуре не обязательно влечет изменение положения уровня Ферми. Можно предположить, что в данном случае легирование приводит к изменению характера протекания тока в связи с модуляцией зонного рельефа на границах нанокристаллитов.

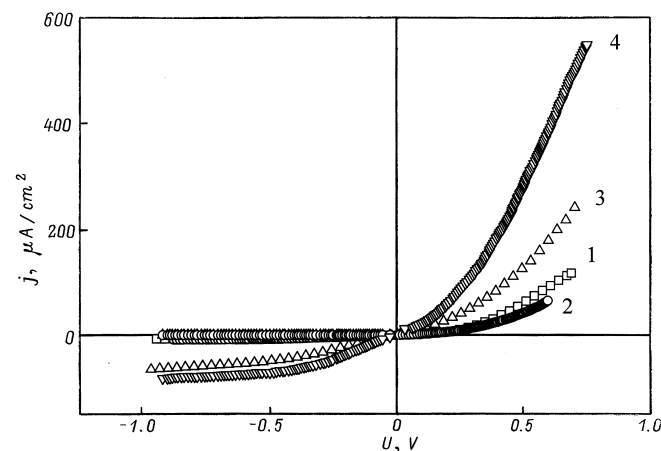


Рис. 1. Вольт-амперные характеристики гетероструктур n -SnO₂(Me)/ p -Si с разными легирующими добавками (Me): 1 — n -SnO₂/ p -Si, 2 — n -SnO₂(Ni)/ p -Si, 3 — n -SnO₂(Pd)/ p -Si, 4 — n -SnO₂(Cu)/ p -Si.

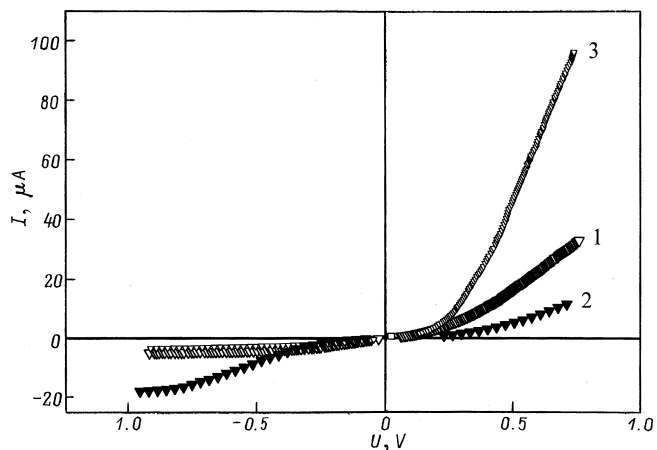


Рис. 2. Вольт-амперные характеристики гетероструктуры $n\text{-SnO}_2(\text{Cu})/p\text{-Si}$, измеренные в осушенном воздухе (1), в воздухе с 1000 ppm NO_2 (2), в воздухе с 1000 ppm $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (3).

Изменение состава газовой среды приводит к существенному изменению ВАХ как в области прямых, так и в области обратных смещений. На рис. 2 в качестве примера показаны ВАХ гетероструктуры $n\text{-SnO}_2(\text{Cu})/p\text{-Si}$ в воздухе (кривая 1), в воздухе с 1000 ppm NO_2 (кривая 2) и с такой же концентрацией этилового спирта (кривая 3).

Для всех видов гетероструктур влияние молекул спирта оказывается аналогичным: в области прямых смещений ток I существенно возрастает, а в области обратных смещений — убывает. Во всех структурах, кроме легированных никелем, NO_2 индуцирует противоположный процесс: в области прямых смещений ток убывает, а в области обратных — возрастает. Для структур, легированных никелем, ток уменьшается во всем диапазоне приложенных смещений.

Обсуждение результатов

Вид ВАХ гетероструктур в условиях газовой адсорбции показывает, что происходящие процессы нельзя описать, упрощенно рассматривая рельеф зон в гетероструктуре без учета переходных слоев и заряженных состояний на границе раздела.

Чтобы выделить вклады отдельных элементов структуры в проводимость, попытаемся описать свойства структур с использованием простейших эквивалентных схем. Для этого удобно рассмотреть ВАХ в координатах $U/j = f(U)$, где U/j — полное сопротивление гетероструктуры. На рис. 3 представлены экспериментальные зависимости $U/j = f(U)$, измеренные на открытом воздухе, и теоретические кривые, рассчитанные по формуле (1) (параметры j_s и β даны в таблице) для всех исследованных гетероструктур. Как видно из рисунка, теоретические кривые, описывающие диод Шоттки с высоким коэффициентом неидеальности, практически совпадают с экспериментальными в области достаточно больших прямых и обратных смещений. В области малых

смещений на зависимостях $U/j = f(U)$ наблюдается увеличение сопротивления, которое можно объяснить наличием последовательно включенного сопротивления R_s . Полагая, что сопротивление диода Шоттки, обусловленное наличием барьера на гетеропереходе, описывается теоретической кривой и в слабых полях, можно рассчитать сопротивление R_s и падение потенциала $U_s = R_s I$ на элементе, который условно считать включенным последовательно с диодом. Рассчитанные таким образом ВАХ представлены на рис. 4. Характеристики являются S-образными. Учитывая, что ВАХ пле-

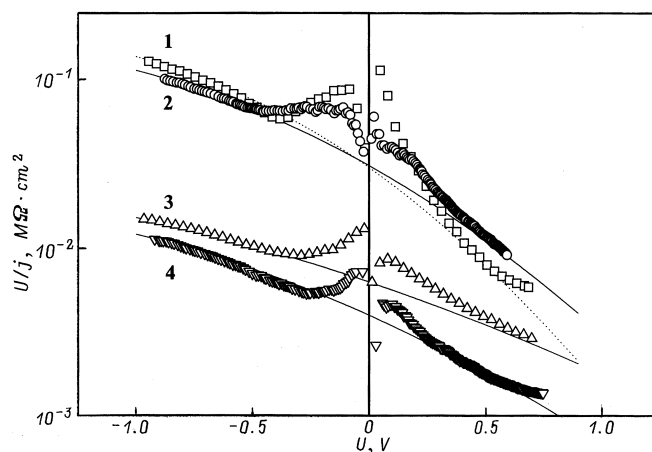


Рис. 3. Полное сопротивление U/j в зависимости от смещения U для гетероструктур $n\text{-SnO}_2(\text{Me})/p\text{-Si}$ с разными легирующими добавками (Me): 1 — $n\text{-SnO}_2/p\text{-Si}$, 2 — $n\text{-SnO}_2(\text{Ni})/p\text{-Si}$, 3 — $n\text{-SnO}_2(\text{Pd})/p\text{-Si}$, 4 — $n\text{-SnO}_2(\text{Cu})/p\text{-Si}$. Линии — рассчитанные кривые для диодов Шоттки с параметрами, приведенными в таблице.

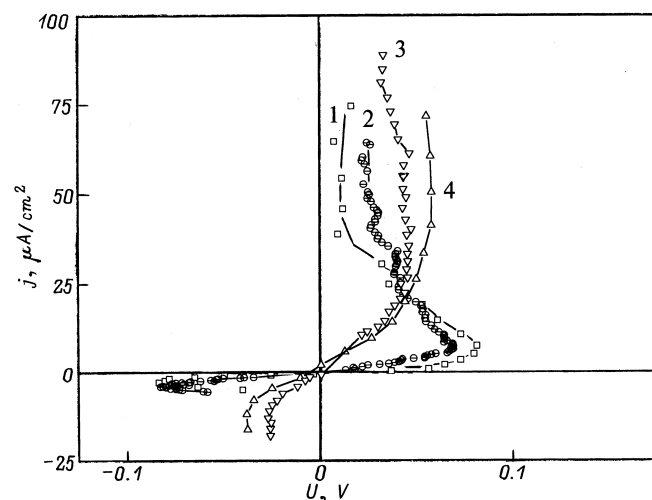


Рис. 4. Вольт-амперные характеристики, рассчитанные из экспериментальных данных для элемента, включенного последовательно с диодом Шоттки. Гетероструктуры $n\text{-SnO}_2(\text{Me})/p\text{-Si}$ с разными легирующими добавками (Me): 1 — $n\text{-SnO}_2/p\text{-Si}$, 2 — $n\text{-SnO}_2(\text{Ni})/p\text{-Si}$, 3 — $n\text{-SnO}_2(\text{Pd})/p\text{-Si}$, 4 — $n\text{-SnO}_2(\text{Cu})/p\text{-Si}$. Параметры расчета — в таблице. (См. пояснения в тексте).

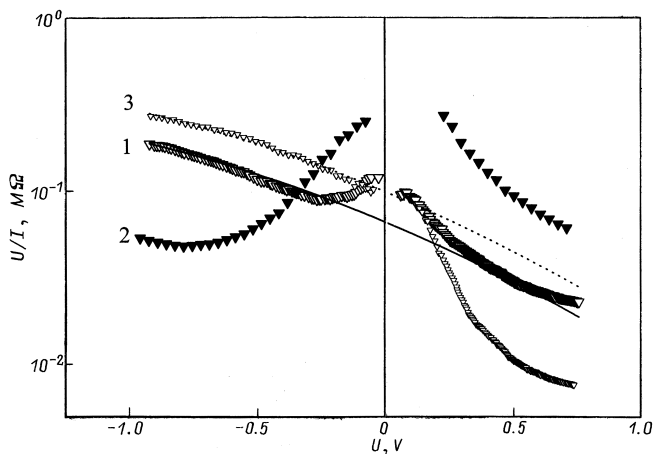


Рис. 5. Полное сопротивление U/I гетероструктуры $n\text{-SnO}_2(\text{Cu})/p\text{-Si}$ в зависимости от смещения U в осушенном воздухе (1), в воздухе с 1000 ppm NO_2 (2), в воздухе с 1000 ppm $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (3). Линии — теоретические кривые для диодов Шоттки с параметрами $\beta = 13.5$, $I_s = 5.3$ (1) и 3.55 мкА (3).

нок $\text{SnO}_2(\text{Me})$ на диэлектрических подложках являются линейными, последовательно включенный нелинейный элемент можно соотнести с наличием переходных слоев на границе раздела $\text{SnO}_2\text{-Si}$. Наличие таких слоев объясняет и большие значения коэффициента неидеальности структур.

Основной особенностью ВАХ структур в условиях адсорбции молекул NO_2 и $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ является то, что их прямые и обратные ветви невозможно описать соотношением (1) с фиксированными значениями параметров j_s и β .

Действительно, адсорбция молекул спирта приводит к уменьшению обратного тока насыщения, что может быть обусловлено повышением барьера на гетерогранице, т. е. приводит к увеличению искривления энергетических зон. Однако в области прямых смещений амплитуда тока резко возрастает. Наблюдаемое увеличение прямого тока не может быть обусловлено изменением величины барьера и, скорее всего, может быть связано с процессом туннелирования через поверхностные состояния на гетерогранице, связанные с адсорбированными молекулами. Кроме этого, по-видимому, следует учитывать и возможное влияние адсорбированных вблизи гетерограницы молекул на колебательный спектр решетки. Возникновение дополнительных фоновых мод может привести к туннелированию через барьер.

В атмосфере, содержащей NO_2 , наблюдаются противоположные процессы: в области обратных смещений ток возрастает, а в области прямых падает. Можно предположить, что в этом случае высота барьера уменьшается, но при этом и вероятность туннельных переходов через барьер становится меньше.

На рис. 5 показан характер изменения полного сопротивления гетероструктуры в условиях газовой адсорбции. Теоретические зависимости (линии на рис. 5)

соответствуют постоянному коэффициенту неидеальности $\beta = 13.5$ и разным значениям тока насыщения I_s (5.3 мкА для кривой 1 и 3.55 мкА для кривой 3). Как видно из рисунка, теоретические кривые достаточно хорошо описывают ВАХ в области обратных смещений при измерении на воздухе и в парах спирта и в области прямых смещений при измерении на воздухе.

Таким образом, анализ экспериментальных данных показывает, что влияние газовой адсорбции на ВАХ гетероструктур определяется, как минимум, двумя процессами: изменением высоты барьера на гетерогранице и туннелированием через поверхностные состояния на границе раздела. Суперпозиция этих эффектов зависит от величины приложенного смещения. При этом характер изменения тока через гетероструктуру в условиях газовой адсорбции зависит как от типа адсорбированной молекулы, так и от величины выбранного внешнего смещения. То, что газовая чувствительность рассматриваемых гетероструктур определяется именно процессами на гетерогранице, свидетельствует и о том, что молекулы газа действительно достаточно свободно диффундируют сквозь слой нанокристаллического оксида.

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ, грант № 98-03-32843.

Список литературы

- [1] I. Lundstrom, S. Shivaraman, C. Svensson, L.A. Lundkvist. Appl. Phys. Lett., **26**, 55 (1975).
- [2] L.G. Ekedahl, M. Eriksson, I. Lundstrom. Acc. Chem. Res., **31**, 249 (1998).
- [3] W.P. Kang, C.K. Kim. Appl. Phys. Lett., **63**, 421 (1993).
- [4] A.D'Amico, G. Fortunato, G. Petrocco, C. Coluzza. Appl. Phys. Lett., **42**, 964 (1983).
- [5] L.M. Lechuga, A. Calle, D. Golmayo, F. Briones. Sens. Actuators B, **4**, 515 (1991).
- [6] U. Hofer, H. Bottner, E. Wagner, C.D. Kohl. Sens. Actuators B, **47**, 213 (1998).
- [7] Y. Ushio, M. Miyayama, H. Yanagida. Sens. Actuators B, **12**, 135 (1993).
- [8] Y. Ushio, M. Miyayama, H. Yanagida. Sens. Actuators B, **17**, 221 (1994).
- [9] W. Zhang, H. Uchida, T. Katsube, T. Nakatsubo, Y. Nishioka. Sens. Actuators B, **49**, 58 (1998).
- [10] Р.Б. Васильев, М.Н. Румянцева, Л.И. Рябова, Б.А. Акимов, А.М. Гаськов, М. Лабо, М. Лангле. Письма ЖТФ, **25**, 22 (1999).
- [11] M.N. Rumyantseva, A.M. Gaskov, L.I. Ryabova, J.P. Senateur, B. Chenevier, M. Labeau. Mater. Sci. Eng., **41**, 333 (1996).
- [12] M. Rumyantseva, M. Labeau, G. Delabouglise, L. Ryabova, A. Gaskov. J. Mater. Chem., **7**, 1785 (1997).
- [13] C.G. Fonstad, R.H. Rediker. J. Appl. Phys., **42**, 2911 (1971).
- [14] Б.А. Акимов, А.М. Гаськов, М. Лабо, М.М. Осипова, М.Н. Румянцева, Л.И. Рябова. Вестн. МГУ. Сер. 3. Физика, астрономия, № 5, 60 (1996).
- [15] Б.А. Акимов, А.М. Гаськов, М. Лабо, С.Е. Подгузова, М.Н. Румянцева, Л.И. Рябова, А. Тадеев. ФТП, **33**, 205 (1999).

- [16] V.E. Henrich, P.A. Cox. *The surface science of metal oxides* (Cambridge University Press, 1996).
- [17] J.A. Agapito, J.P. Santos. *Sens. Actuators B*, **31**, 93 (1996).

Редактор Л.В. Шаронова

Diode heterostructures based on nanocrystalline $n\text{-SnO}_2$ on the $p\text{-Si}$ at gas absorption

R.B. Vasiliev, A.M. Gaskov, M.N. Rumyantseva,
A.S. Ryzhikov, L.I. Ryabova, B.A. Akimov

M.V. Lomonosov Moscow State University,
119899 Moscow, Russia

Abstract Heterostructures of $n\text{-SnO}_2(\text{Me})/p\text{-Si}$ (Me: Cu, Pd, Ni) with the mean size of SnO_2 crystallites 6–8 nm and the film thickness 0.8–1 μm have been prepared. Current–voltage characteristics are measured in the dry air and under the adsorption of NO_2 and $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ molecules. Current–voltage curves in air are of the diode type with high values of the ideality factor $\beta \sim 8\text{--}18$. Gas molecules adsorption results in modification of current–voltage curves both at the forward and reverse bias regions. Two mechanisms seem to be responsible for the effect. It is the overcoming of the barrier by the activation and the tunneling processes at the interface.