

Состояния на границе раздела и вольт-фарадные характеристики гетероструктур $n\text{-SnO}_2(\text{Ni})/p\text{-Si}$ в условиях газовой адсорбции

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

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

(Получена 14 сентября 2000 г. Принята к печати 25 сентября 2000 г.)

Синтезированы гетероструктуры $n\text{-SnO}_2(\text{Ni})/p\text{-Si}$ со средним размером кристаллитов в слое диоксида олова 6–8 нм. Вольт-фарадные характеристики структур измерены в осушенном воздухе и в условиях адсорбции молекул NO_2 и $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Изменение частоты опорного сигнала в пределах 0.5–20 кГц позволило выделить вклад состояний на гетерогранице в емкость структуры. Показано, что адсорбция молекул NO_2 приводит к уменьшению плотности состояний на гетерогранице, а адсорбция молекул спирта — к ее увеличению.

Состояния на гетерограницах (ГС) в существенной степени определяют свойства гетероструктур как диодного, так и туннельного типов. Наличие дополнительных зарядов на границе приводит, в частности, к появлению дополнительного вклада в емкость структур [1]. В отличие от емкости самого гетероперехода, определяемой в рамках модели Андерсона, дополнительная емкость, связанная с перезарядкой ГС, зависит от частоты f опорного сигнала в том случае, если характерные времена перезарядки центров $\tau \geq 1/2\pi f$. Возможность модифицировать ГС в процессе газовой адсорбции позволяет разрабатывать новые подходы к решению проблемы газового мониторинга [2].

В настоящей работе исследованы вольт-фарадные характеристики гетероструктур $n\text{-SnO}_2(\text{Ni})/p\text{-Si}$ в осушенном воздухе и в газовой смеси, содержащей молекулы NO_2 и $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, при изменении частоты опорного сигнала f от 0.5 до 20 кГц при комнатной температуре. Амплитуда опорного сигнала не превышала 1 мВ, амплитуда смещения V изменялась в пределах $-3 < V < 3$ В. Пленка SnO_2 наносилась методом пиролиза аэрозоля. В качестве подложки использовался монокристаллический $p\text{-Si}$, ориентированный вдоль $\langle 100 \rangle$, с удельным сопротивлением 10 Ом·см. Толщина слоев $\text{SnO}_2(\text{Ni})$ составляла 0.8–1.0 мкм, средний размер нанокристаллитов — 6–8 нм. Пористая структура слоев обусловлена сегрегацией нанокристаллических зерен в агломераты размером 0.05–0.10 мкм. Таким образом, слой $\text{SnO}_2(\text{Ni})$, являясь одним из формирующих элементов гетероперехода, одновременно служит проницаемой мембраной для газовых молекул, позволяющей им диффундировать к гетерогранице. Содержание примеси Ni в слое SnO_2 составляло 0.8 ат%. Омические контакты Au и Al к слоям SnO_2 и Si соответственно наносились методом термического испарения в вакууме. Площадь золотого контакта была ~ 0.07 см² (менее 10% поверхности пленки, открытой для газовой адсорбции). Синтез и методики структурных исследований более подробно изложены в работах [3–5].

Вольт-фарадные характеристики (ВФХ) гетероструктур в осушенном воздухе представлены на рис. 1. Увеличение частоты опорного сигнала приводит к существенному уменьшению емкости C , что указывает на наличие вклада от ГС. В условиях газовой адсорбции ВФХ существенно модифицируются. На рис. 2 показаны ВФХ гетероструктуры, измеренные при частоте опорного сигнала 1 кГц в воздухе (кривая 1), в газовых смесях 10^4 ppm $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{N}_2$ (кривая 2) и 10^3 ppm $\text{NO}_2 + \text{N}_2$ (кривая 3). Из рисунка видно, что действие адсорбированных газовых молекул $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ и NO_2 приводит к противоположному эффекту. Адсорбция этанола вызывает дополнительный рост емкости, в то же время адсорбция NO_2 приводит к резкому уменьшению величины C , причем абсолютная величина емкости оказывается близкой к значениям, полученным в воздухе при более высоких f . Это свидетельствует о том, что в данном случае концентрация ГС, ответственных за частотно-зависимый вклад в емкость, уменьшается.

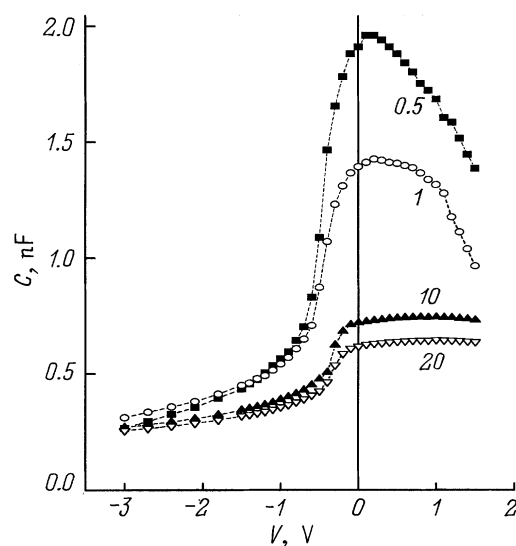


Рис. 1. Вольт-фарадные характеристики гетероструктуры $n\text{-SnO}_2(\text{Ni})/p\text{-Si}$ в осушенном воздухе. Числа у кривых — частота опорного сигнала в кГц.

[¶] E-mail: mila@mig.phys.msu.ru
Fax: (095) 932 88 76

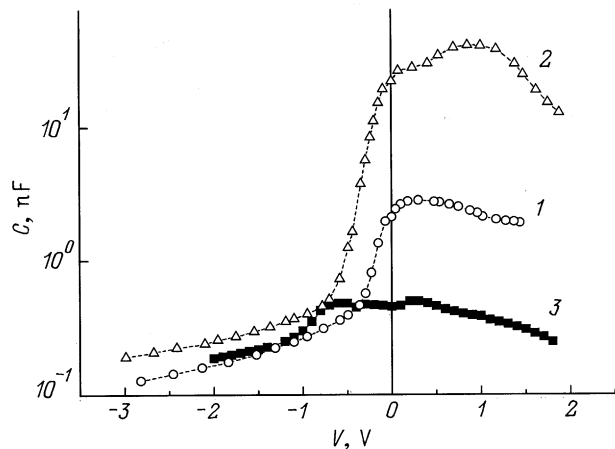


Рис. 2. Вольт-фарадные характеристики гетероструктуры $n\text{-SnO}_2(\text{Ni})/p\text{-Si}$, измеренные в осушенном воздухе (1), в $\text{N}_2 + 10^4 \text{ ppm C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (2), в $\text{N}_2 + 10^3 \text{ ppm NO}_2$ (3).

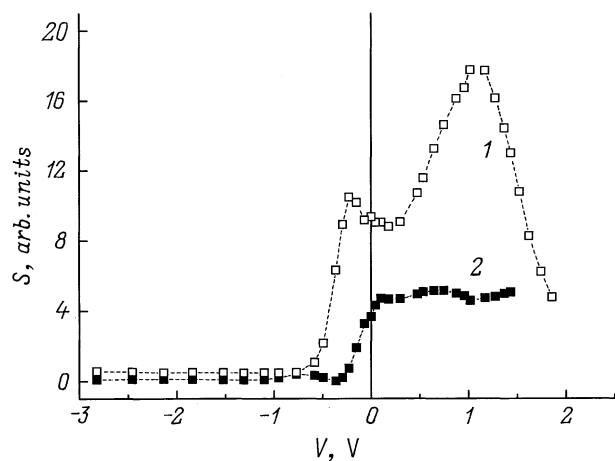


Рис. 3. Чувствительность S гетероструктур $n\text{-SnO}_2(\text{Ni})/p\text{-Si}$ к $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (1) и NO_2 (2) в зависимости от смещения V .

Известно, что газовая чувствительность нанокристаллических пленок SnO_2 во многом определяется кислородом, хемосорбированным на поверхности и на границах зерен в состоянии O_2^- . Акцепторный уровень, соответствующий этим состояниям кислорода, расположен выше по энергии, чем поверхностный акцепторный уровень адсорбированного NO_2 [6]. Можно предположить, что адсорбция NO_2 приводит к перезарядке соответствующих состояний кислорода и стимулирует его десорбцию. В то же время сами молекулы NO_2 , по-видимому, не создают дополнительных зарядов на гетерогранице, дающих заметный вклад в емкость. Не исключено, что время перезарядки этих состояний слишком велико по сравнению с $1/2\pi f$. Об уменьшении плотности ГС косвенно свидетельствует и характер изменения вольт-амперных характеристик (ВАХ) структур в условиях газовой адсорбции. Следует отметить, что в структурах $n\text{-SnO}_2(\text{Ni})/p\text{-Si}$ по сравнению со структурами, где слой

диоксида олова либо не легировался, либо легировался Cu или Pd [5], наблюдалось наиболее значительное уменьшение прямого тока в условиях адсорбции NO_2 . Более того, только в структурах $n\text{-SnO}_2(\text{Ni})/p\text{-Si}$ существенно уменьшался и обратный ток. Нелинейность ВАХ становилась менее выраженной, при этом в области слабых смещений обратный ток даже несколько превышал прямой. Как мы уже отмечали в работе [5], поведение ВАХ гетероструктур $n\text{-SnO}_2(\text{Ni})/p\text{-Si}$ в условиях газовой адсорбции во многом определяется туннельными процессами, большую роль в которых играют именно ГС. Таким образом, резкое увеличение сопротивления структуры $n\text{-SnO}_2(\text{Ni})/p\text{-Si}$, сопровождаемое уменьшением емкости при адсорбции NO_2 , представляется логичным связать именно с уменьшением плотности ГС, создающих, с одной стороны, канал для туннельного протекания тока, с другой стороны, обуславливающих частотно-зависимый вклад в емкость структур.

Адсорбция молекул этанола, напротив, увеличивает плотность ГС. Рост прямого туннельного тока в присутствии молекул $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ подтверждает это предположение [5]. Однозначно определить, связано ли увеличение плотности ГС с ростом концентрации хемосорбированного кислорода или возникновением дополнительных состояний, обусловленных диссоциацией молекулы спирта, затруднительно. Однако следует обратить внимание на изменение формы ВФХ. Наряду с пиком вблизи нулевого смещения появляется дополнительный пик C , смещенный в область положительных значений V . Более наглядно появление этого пика прослеживается на полевой зависимости чувствительности $S = (C_1 - C_2)/C_2$, $C_1 > C_2$, где C_i — емкость гетероструктуры на воздухе и в газовой смеси (рис. 3). Полученные зависимости показывают, что при использовании исследованных гетероструктур в качестве газовых сенсоров следует выбирать напряжения смещения, отвечающие максимальной чувствительности структуры.

Работа выполнена при частичной поддержке грантов РФФИ № 00-03-32083а и № 98-03-32843а.

Список литературы

- [1] J.P. Donnelly, A.G. Milnes. IEEE Trans. Electron. Dev., **ED-14**, 63 (1967).
- [2] J.N. Zemel, E. Keramati, C.W. Spivak, A.D. D'Amico. Sensors Actuators B, **1**, 427 (1981).
- [3] M.N. Rumyantseva, A.M. Gaskov, L.I. Ryabova, J.P. Senateur, V. Chenevier, M. Labeau. Mater. Sci. Eng., **41**, 333 (1996).
- [4] Б.А. Акимов, А.М. Гасков, М. Лабо, С.Е. Подгузова, М.Н. Румянцева, Л.И. Рябова, А. Тадеев. ФТП, **33**, 205 (1999).
- [5] Р.Б. Васильев, А.М. Гасков, М.Н. Румянцева, А.С. Рыжиков, Л.И. Рябова, Б.А. Акимов. ФТП, **34**, 993 (2000).
- [6] J.A. Agapito, J.P. Santos. Sensors Actuators B, **31**, 93 (1996).

Редактор Л.В. Шаронова

Interface states and capacitance–voltage characteristics of $n\text{-SnO}_2(\text{Ni})/p\text{-Si}$ heterostructures under gas absorption

R.B. Vasil'ev, A.M. Gaskov, M.N. Rumyantseva,
L.I. Ryabova, B.A. Akimov

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

Abstract Heterostructures of $n\text{-SnO}_2(\text{Ni})/p\text{-Si}$ with the mean size of SnO_2 crystallites 6–8 nm and film thickness 0.8–1 μm are prepared. Capacitance–voltage characteristics are measured in the dry air and under the absorption of NO_2 or $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ molecules. Capacitance–voltage curves at different frequencies (0.5–20 kHz) point out a significant interface states contribution to the capacitance value. The absorption of NO_2 gas molecules results in the reduction of interface states density while the absorption of ethanol gas molecules leads to interface states density increase. Sensitivity of the heterostructure to gas absorption is found to be bias dependent.