

Влияние сероводорода на электрические и фотоэлектрические свойства гетероструктур Al-*p*-Si-SnO₂:Cu-Ag

© С.В. Слободчиков, Е.В. Руссу, Э.В. Иванов, Ю.Г. Малинин, Х.М. Салихов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 30 декабря 2003 г. Принята к печати 15 марта 2004 г.)

Для гетероструктуры Al-*p*-Si-SnO₂:Cu-Ag проведены исследования вольт-амперных характеристик, спектральной фоточувствительности, зависимости фототока от смещения и влияния на них газовой смеси 1%-H₂S/N₂. Установлен механизм токопереноса для темновых и световых носителей $J \propto U^2$. Результатом экспонирования в сероводороде является сдвиг спектральной кривой фотоэдс в коротковолновую область. Кинетика спада фототока в атмосфере сероводорода характеризуется большими временами релаксации.

1. Введение

Диоксид олова SnO₂ широко используется для создания сенсоров различных газов: сероводорода H₂S, метана CH₄, окиси углерода CO и некоторых других [1,2]. Действие таких сенсоров основано на изменении электропроводности слоя SnO₂ в атмосфере детектируемого газа.

Несмотря на ряд важных достоинств, к числу которых относятся высокая чувствительность и простота конструкции, указанные сенсоры имеют и существенные недостатки. Одним из таких отрицательных качеств является необходимость в нагреве чувствительного элемента до 300–400°C, что в свою очередь требует значительных затрат мощности. Кроме того, селективность сенсоров на основе диоксида олова по отношению к некоторым газам не слишком высока.

Между тем именно технические требования выступают на первый план в большинстве случаев практического использования газоанализаторов. Необходимо, в частности, чтобы прибор был выполнен в переносной (или даже портативной) модификации, имел низкое энергопотребление, обеспечивал необходимую чувствительность и селективность анализа и при этом был способен эффективно функционировать в специфических производственных условиях.

В этой связи представляет интерес исследование свойств диоксида олова применительно к задаче детектирования различных газов с помощью физических эффектов, отличных от тех, что применяются в существующих газоанализаторах на основе SnO₂.

В ряде работ [3–5] было показано, что чувствительность традиционных газовых сенсоров, использующих принцип изменения электропроводности рабочего элемента, может быть существенно повышена за счет легирования диоксида олова медью. Такие структуры, очевидно, привлекают к себе внимание в первую очередь.

В настоящей работе представлены некоторые результаты экспериментов по созданию гетероструктур на основе SnO₂:Cu, изучению их электрических и фотоэлектрических характеристик и исследованию влияния сероводорода на данные характеристики.

2. Технология изготовления гетероструктур

Для подложек использовался *p*-Si с кристаллографической ориентацией (100), пластины которого размещались в реакторе горизонтального типа.

Осаждение тонких слоев SnO₂:Cu осуществлялось методом пульверизации. Технологический процесс проводился в атмосфере кислорода при температуре подложки 300–400°C. При этом расход кислорода составлял 0.7 л/мин. Длительность пульверизации раствора на подложку составляла 90–220 с. Осаждение проводилось через круглые маски, так что диаметр гетероструктуры составлял 1 мм.

Раствор для пульверизации получался растворением хлорида олова в этаноле до достижения вязкости 0.04 П. Легирование медью проводилось из раствора 0.1M SnCl₂ · 2H₂O + 0.01M CuCl₂ · 2H₂O в этиловом спирте.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

На полученных образцах гетероструктур были проведены измерения вольт-амперных и вольтемкостных характеристик, спектральных кривых фотоэдс, а также зависимостей фототока от смещения.

Чтобы изучить влияние сероводорода на указанные характеристики, исследуемые образцы помещались на некоторое время в газовую кювету, наполненную смесью азота и сероводорода. Объемная концентрация сероводорода в кювете составляла 1%.

Все измерения проводились при комнатной температуре 20–25°C.

3.1. Электрические характеристики гетероструктур

Вольт-амперные характеристики (ВАХ) одного из типичных образцов при прямых смещениях (плюс на *p*-Si) представлены на рис. 1. Кривые были измерены до

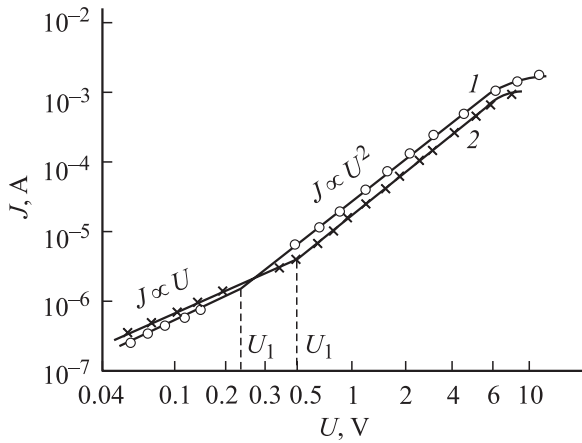


Рис. 1. Вольт-амперные характеристики гетероструктуры Al-p-Si-SnO₂:Cu-Ag при прямом смещении (кривая 1 — до экспозиции в газовой смеси 1%-H₂S/N₂, кривая 2 — после экспозиции).

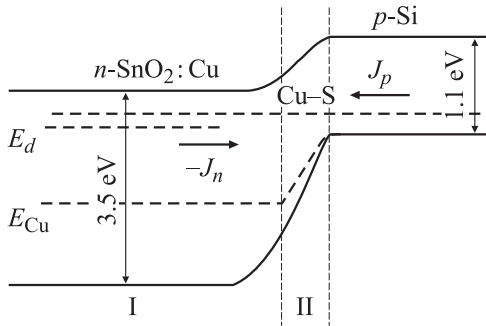


Рис. 2. Зонная схема гетероструктуры Al-p-Si-SnO₂:Cu-Ag.

экспонирования образца в атмосфере 1%-H₂S/N₂ (кривая 1), а также после экспозиции в указанной газовой смеси в течение 5–10 мин и последующей выдержки в воздухе в течение суток (кривая 2).

Как видно из рисунка, характер зависимости прямого тока от напряжения в обоих случаях одинаков, однако имеются некоторые количественные расхождения. Обе кривые содержат два участка: омический ($J \propto U$) и квадратичный ($J \propto U^2$). Наличие этих участков, очевидно, обусловлено особенностями электрических и зонных характеристик гетероструктуры.

Оценка толщины относительно высокоомного слоя данной структуры, сделанная на основе емкостных измерений, дает величину 1.0–1.5 мкм. При этом значение концентрации электронов, вычисленное исходя из зависимости $C^{-2} = f(U)$, составляет $n_0 \leq 10^{12} \text{ см}^{-3}$. Данная высокоомная область могла образоваться вследствие компенсации доноров в n-SnO₂ примесью меди. Возможная зонная схема гетероструктуры представлена на рис. 2.

Исходя из этого наблюдаемые особенности прямой ветви ВАХ объясняются двойной инжекцией носителей: дырок из p-Si (ток J_p) и электронов из металла в

n-SnO₂:Cu (ток J_n), причем коэффициенты инжекции J_p/J и J_n/J (где J — полный ток) будут неодинаковы.

Следует отметить, что обратная ветвь ВАХ не показывает механизма двойной инжекции (т.е. J_n/J и $J_p/J \ll 1$), выявляя область насыщения тока, характерную для обычной диодной структуры.

Рассмотрим особенности двойной инжекции применительно к исследуемой гетероструктуре. Преобразовывая уравнение сохранения числа частиц, можно записать [6]

$$(n_0 - p_0)dE/dx + (2kT/q)d^2n/dx^2 \approx (b + 1)(n - n_0)/(\mu_n\tau), \quad (1)$$

где $b = \mu_n/\mu_p$, E — напряженность электрического поля, а все остальные обозначения имеют свой обычный смысл. При выводе уравнения (1) используется предположение о том, что влиянием плазмы, инжектированной в изолятор, можно пренебречь.

Если в большей части слоя SnO₂:Cu (область I на рис. 2) преобладает первый член уравнения (1), то

$$J \approx q(n_0 - p_0)\mu_n\mu_p\tau U^2/L^3, \quad (2)$$

где L — длина области I. Данный механизм токопереноса как раз и наблюдается в нашей гетероструктуре.

Поскольку этот механизм должен преобладать при $L/L_A \gg 1$, где $L_A = [(2kT/q)\mu_n\tau/(b + 1)]^{1/2}$ — амбиполярная диффузионная длина, а длина области I относительно невелика, можно сделать вывод о малой величине диффузионного смещения и соответственно о малом времени жизни носителей.

Данный результат не вызывает удивления, если принять во внимание особенности микроструктуры слоя SnO₂:Cu. Действительно, в области высоких смещений после участка ВАХ, описываемого выражением (2), не наблюдается резкого роста тока, обусловленного заполнением основного уровня захвата и определяющего темп рекомбинации. Этот факт может свидетельствовать о вкладе нескольких центров захвата, происхождение которых связано не только с химической примесью, но также и с дефектами структуры света.

На рис. 1 напряжение U_1 , соответствующее точке пересечения омического и квадратичного участков ВАХ, может быть представлено выражением

$$U_1 = U_{1,n}(1 + bn_0/p_0)/(1 - n_0/p_0),$$

где

$$U_{1,n} = L^2/(\mu_p\tau). \quad (3)$$

До выдержки образца в газовой смеси 1%-H₂S/N₂ данное напряжение составляло $U_1 \approx 0.22 \text{ В}$. После экспозиции гетероструктуры в указанной смеси и последующей выдержки на воздухе $U_1 \approx 0.5 \text{ В}$.

Как уже отмечалось, после экспонирования в сероводороде характер зависимости „ток-напряжение“ не изменился. При этом величина тока в области двойной

инъекции стала примерно в 1.5 раза меньше, чем до экспонирования, тогда как в омической области произошло увеличение тока на 20–30%.

Указанное изменение величины тока в омической области обусловлено ростом концентрации равновесных носителей, а не повышением их подвижности, так как для нейтрализации инжектированной плазмы необходимо увеличение смещения. Данный вывод подтверждается ростом значения U_1 , который наблюдается на рис. 1.

Снижение тока двойной инжекции в квадратичной области ВАХ после воздействия сероводорода можно связать с уменьшением коэффициента инжекции дырок со стороны гетерограницы $\text{SnO}_2:\text{Cu}-p\text{-Si}$. Этот эффект является весьма заметным, однако еще более существенная роль указанной гетерограницы выявляется при исследовании фотоэдс и фототока.

3.2. Фотоэлектрические характеристики гетероструктур

На рис. 3 представлены две зависимости спектральной фоточувствительности, зарегистрированные до экспозиции в сероводороде (кривая 1) и после экспозиции с дальнейшей выдержкой на воздухе (кривая 2). Указанные зависимости были сняты в режиме фотоэдс разомкнутой цепи.

Прежде всего из рис. 3 следует, что спектральная фоточувствительность исследуемых гетероструктур определяется наиболее узкозонной компонентой, т. е. $p\text{-Si}$.

Далее, в результате воздействия сероводорода абсолютная величина фотоэдс (кривая 2) выросла в 1.5 раза по сравнению со своими исходными значениями (кривая 1). При этом максимум данной зависимости сместился в коротковолновую область на величину 0.12 эВ.

На рис. 4 представлена зависимость фототока от величины прямого и обратного смещения. Для кривых 1 и 2, которые были зарегистрированы при прямом смещении,

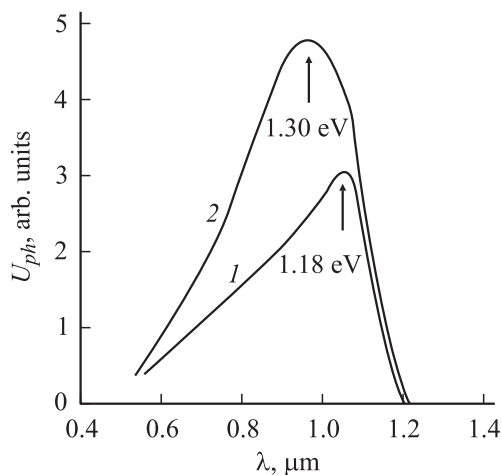


Рис. 3. Спектральная фоточувствительность структуры $\text{Al}-p\text{-Si}-\text{SnO}_2:\text{Cu}-\text{Ag}$ (кривая 1 — до экспозиции в газовой смеси 1%- $\text{H}_2\text{S}/\text{N}_2$, кривая 2 — после экспозиции).

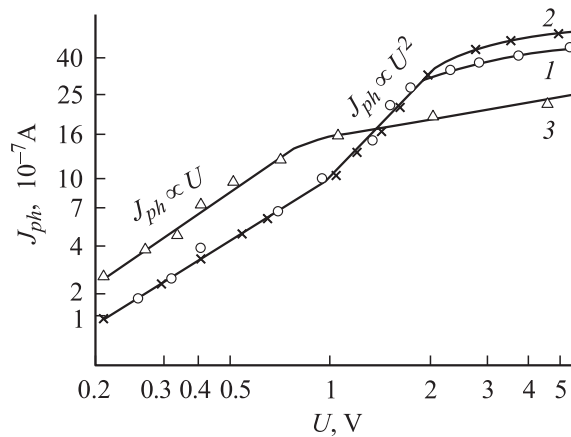


Рис. 4. Зависимость фототока от приложенного смещения (кривые 1 и 3 — до экспозиции в газовой смеси 1%- $\text{H}_2\text{S}/\text{N}_2$ соответственно при прямом и обратном смещении; кривая 2 — после экспозиции при прямом смещении).

соответственно до и после экспозиции в сероводороде, линейный участок ($J \propto U$) сменяется квадратичным участком ($J \propto U^2$) при $U > 1$ В. На кривой 3, снятой при обратном смещении до экспозиции в смеси 1%- $\text{H}_2\text{S}/\text{N}_2$, линейный участок постепенно переходит в область насыщения.

На всех кривых рост фототока на линейном участке определяется в основном изменением сопротивления области I гетероструктуры при условии, что концентрация равновесных носителей $n_0 \geq \Delta n, \Delta p$.

При дальнейшем росте смещения концентрация неравновесных световых носителей превысит величину n_0 и возникнет режим двойной инжекции световых носителей, соответствующий квадратичному участку кривой, т. е. фактически будет происходить усиление фототока. Данный режим, однако, в большей степени определяется захватом и рекомбинацией неравновесных носителей как в области I, так и в области II на гетерогранице.

При проверке влияния внешней немодулированной засветки было обнаружено падение фототока с ростом интенсивности излучения, что свидетельствует о перезарядке соответствующих уровней захвата. Полагая, что уровень меди в SnO_2 является акцепторным, можно считать область I сильно компенсированной. Поэтому при инжекции световых носителей (так же, как и для темновых носителей в рассмотренном ранее случае) наблюдается сильный захват неравновесных электронов. Эти процессы находят отражение в поведении ВАХ: квадратичный участок переходит в область насыщения.

Согласно уравнению (1), при отсутствии захвата (т. е. при постоянном τ) следует ожидать вклада второго, диффузионного члена $(2kT/q)d^2n/dx^2$ в перенос носителей, как результат накопления электронов у гетерограницы $\text{SnO}_2:\text{Cu}-p\text{-Si}$. Накопление электронов и дырок привело бы к уменьшению напряженности электрического поля и к преобладанию влияния диффузионного

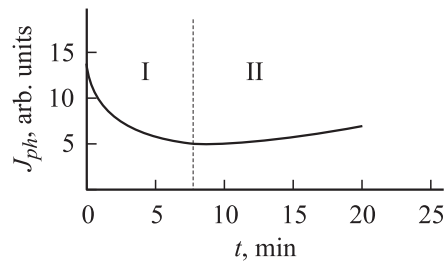


Рис. 5. Кинетика изменения фототока при экспозиции гетероструктуры в газовой смеси 1%-H₂S/N₂ (область I) и при последующей выдержке на воздухе (область II).

члена. В этом случае показатель степени при U в формуле (2) должен быть больше двух. В нашем случае, благодаря захвату электронов, такого накопления не происходит. Как следствие — напряженность электрического поля, возрастающая по направлению к гетерогранице, достигает вблизи нее некоторого конечного максимального значения.

На рис. 5 представлен экспериментальный график изменения фототока для случая немодулированной внешней засветки в зависимости от времени при экспонировании гетероструктуры в газовой смеси 1%-H₂S/N₂ (область I) и последующей выдержке на воздухе (область II). При впуске сероводорода в кювету, содержащую исследуемый образец, фототок почти безынерционно падает до уровня 77% от своего исходного значения. В результате последующей выдержки образца в смеси H₂S в течение 8 мин величина фототока снижается до 34% от первоначального уровня. После выпуска газовой смеси 1%-H₂S/N₂ и при дальнейшей выдержке на воздухе наблюдается постепенный рост фототока. В итоге значения фототока при прямом смещении, измеренные до и после экспозиции в сероводороде, оказались почти одинаковыми, в том числе и в режиме двойной инжекции (см. кривые 1 и 2 на рис. 4).

Возможное объяснение влияния сероводорода на фотоэлектрические характеристики исследованных структур связано с ролью гетерограницы SnO₂:Cu-*p*-Si. Поскольку фотоэдс возникает благодаря наличию гетеробарьера, изменение ее величины следует связывать с изменением высоты этого барьера. Используемая технология нанесения слоев SnO₂:Cu неизбежно приводит к высокой концентрации крупных сквозных пор в этих слоях, позволяющих газам из окружающей атмосферы быстро проникать к гетерогранице. Обратимость влияния газов на фотоэлектрические свойства гетероструктур свидетельствует, скорее всего, не о химическом механизме эффекта, а о физической сорбции-десорбции газов, изменяющей зарядовое состояние гетерограницы. При этом может меняться высота энергетического барьера и, как следствие, величина фототока. Сдвиг кривой фотоэдс в коротковолновую область, помимо других причин, может быть вызван снижением темпа рекомбинации вблизи гетерограницы (в местах максимальной

концентрации меди в слое SnO₂) при адсорбции там молекул сероводорода.

Далее, при небольших сигналах $U_{ph} \approx J_{ph}R_0$, где R_0 — сопротивление при нулевом смещении. Для случая генерации-рекомбинации последний пример определяется выражением

$$R_0A = (\tau_0/n_i)(U_{bi}N_a)^{1/2}/(2\epsilon\epsilon_0q)^{1/2}, \quad (4)$$

где A — активная площадь структуры, U_{bi} — контактный потенциал, τ_0 — время жизни, n_i — собственная концентрация носителей, а остальные обозначения имеют свой обычный смысл. Поскольку вблизи гетерограницы величина τ_0 увеличивается, возрастает также и значение R_0A . В свою очередь это должно приводить к росту фотоэдс, что и происходит в эксперименте.

В связи с изложенным становится ясным отмеченное ранее совпадение зависимостей фототока от смещения (см. рис. 4), измеренных до и после экспозиции в сероводороде, поскольку данные кривые снимались при возбуждающем излучении с длиной волны 1 мкм.

4. Заключение

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о принципиальной возможности использования гетероструктур на основе SnO₂ для регистрации сероводорода с помощью нового физического эффекта — изменения фоточувствительности гетероструктуры в атмосфере детектируемого газа. Для практических целей особенно важным является тот факт, что наблюдаемые процессы являются обратимыми и происходят уже при комнатной температуре.

Дальнейшие исследования, намечаемые в рамках данной тематики, должны дать дополнительную информацию о свойствах изучаемых гетероструктур применительно к задаче создания соответствующих систем газоанализа.

Список литературы

- [1] W. Gopel. *Progr. Surf. Sci.*, **20**, 9 (1985).
- [2] *Solid State Gas Sensors*, ed. by P.T. Moseley, B.C. Tofield (Bristol-Philadelphia, Hilger, 1987) p. 51.
- [3] T. Maekawa, J. Tamaki, N. Miura, N. Jamazoe. *Chem. Lett.*, **4**, 575 (1991).
- [4] J. Tamaki, T. Maekawa, N. Miura, N. Jamazoe. *Sens. Actuators*, **9**, 197 (1992).
- [5] А.М. Гаськов, Л.И. Рябова, М. Лабо, Ж. Делабугриз, М.Н. Румянцева, Т.А. Кузнецова, М.Н. Булова. *Неорг. химия*, **41**, 989 (1996).
- [6] М. Ламперт, П. Марк. *Инжекционные токи в твердых телах* (М., Мир, 1973) гл. 13.
- [7] Б.А. Акимов, А.В. Албул, А.М. Гаськов, В.Ю. Ильин, М. Лабо, М.Н. Румянцева, Л.И. Рябова. *ФТП*, **31** (4), 400 (1997).

Редактор Л.В. Беляков

Influence of hydrogen sulphide upon electrical and photoelectrical properties of Al-*p*-Si-SnO₂:Cu-Ag heterostructure

S.V. Slobodchikov, Ye.V. Russu, E.V. Ivanov,
Yu.G. Malinin, Kh.M. Salikhov

Ioffe Physicotechnical Institute,
Russian Academy of Sciences,
194021 St. Petersburg, Russia

Abstract Current-voltage characteristics, spectral photoresponse and dependence of photocurrent vs bias have been studied for Al-*p*-Si-SnO₂:Cu-Ag heterostructure. The influence of 1%-H₂S/N₂ gas mixture on these properties is also the matter on research. It is found that current transport $J \propto U^2$ takes place for dark and light charge carriers. Exposure to hydrogen sulphide results in shift of photovoltage spectral curve to the short-wave region. In hydrogen sulphide atmosphere photocurrent decrease is distinguished by a long decay time.