

03;06;07

## **Влияние адсорбции газов на фотопроводимость тонкопленочных структур CdSe/диэлектрик**

© О.Е. Коваленко, В.Г. Гузовский

Институт прикладной оптики НАН Беларуси, Могилев

E-mail: iponanb@mogilev.by

*В окончательной редакции 25 апреля 2005 г.*

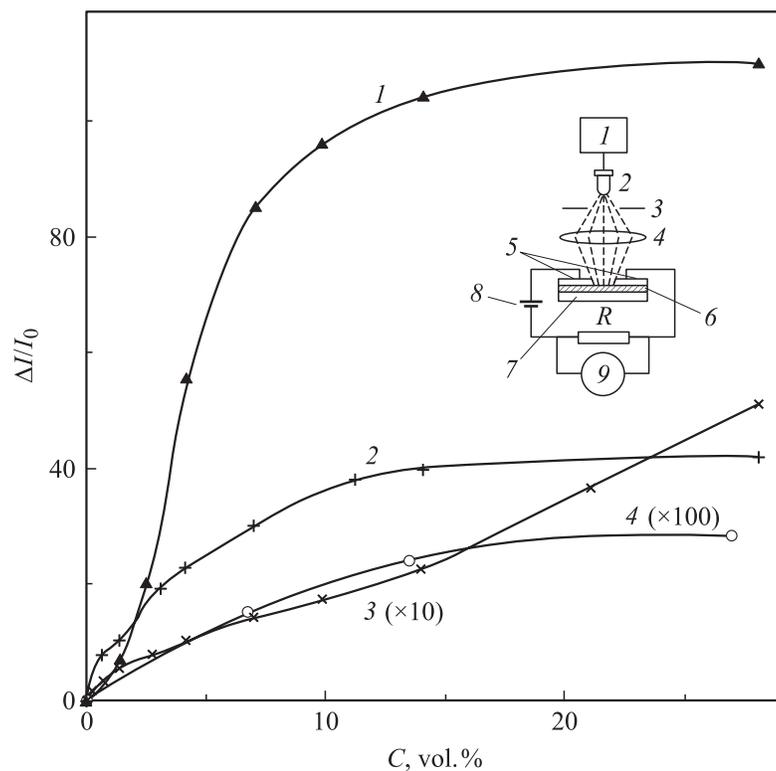
Исследована чувствительность структуры CdSe/полиэтилентерефталат к газовой примеси аммиака, парам водного раствора аммиака и воды при комнатной температуре. Фотопроводимость лучших образцов при воздействии паров аммиака обратимо изменялась на два порядка. Диапазон регистрируемых концентраций аммиака составлял 0.25–25 vol.%.

Активные исследования адсорбции газов на поверхности тонкопленочных полупроводниковых структур обусловлены ярко выраженной зависимостью их электрофизических свойств от состояния окружающей среды [1], а следовательно возможностью использования таких структур в сенсорных системах [2,3]. В большинстве типов тонкопленочных датчиков газов и газовых примесей используется эффект изменения электрического сопротивления полупроводниковых материалов, возникающий вследствие хемосорбции или физической адсорбции детектируемого газа [4]. При этом для обеспечения чувствительности и селективности рабочие температуры таких приборов выбираются в пределах 100...500°C, что обуславливает высокие требования к стабильности параметров тонкопленочной структуры.

Настоящая работа посвящена изучению адсорбции газовых примесей на фотопроводимость тонкопленочных структур на основе CdSe/полиэтилентерефталат (ПЭТФ). Исследуемые структуры были сформированы поочередным осаждением компонент из двух независимых источников методом электронно-лучевого испарения в вакууме [5]. Толщина структур во всех случаях была одинаковой и составляла ~ 0.7 μm. Концентрация полупроводника изменялась в пределах 20...90 vol.%, полупроводниковая фракция представляла собой кри-

сталлиты со средним диаметром  $\sim 6$  nm [5], оцененным по „голубому сдвигу“ ширины запрещенной зоны CdSe. Спектры фотопроводимости измерялись на автоматизированной установке, созданной на базе монохроматора МДР-23 в сочетании с лампой накаливания и селективного усилителя Unipan 232. Число падающих на образец фотонов не зависело от длины волны света. Компланарная система индиевых электродов с шириной межэлектродного зазора 1 mm наносилась на поверхность тонкопленочной структуры методом термического испарения в вакууме. В качестве источника излучения также использовались светодиоды с длиной волны 530 и 630 nm. Свет от источника модулировался с частотой 20 Hz и фокусировался в область межэлектродного промежутка. Измерение фотомодуляционных спектров пропускания тонкопленочных структур выполнено в квазипродольной схеме с использованием фазочувствительного синхронного детектирования при комнатной температуре [6]. Влияние газовых примесей на свойства образцов исследовалось в камере, состав газов в которой можно было обратимо изменять. Для устранения влияния паров воды на свойства структур использовался осушитель, наполненный оксидом кальция. Измерения производились после установления равновесных значений измеряемых величин. Температура в анализируемом объеме во всех случаях поддерживалась постоянной и равной 20°C.

При исследовании свойств тонкопленочной структуры в схеме датчика (см. вставку на рис. 1), появление газовой примеси в камере приводило к изменению свойств пленки, что обуславливало изменение фототока структуры, который регистрировался с помощью селективного усилителя. Изменение тока было использовано в качестве измеряемого параметра чувствительности такого датчика. Исследованы свойства тонкопленочных структур в зависимости от содержания в окружающей среде примеси аммиака, паров водного раствора аммиака и воды. В качестве источника  $\text{NH}_3$  использовался 10%-й водный раствор аммиака. При этом было обнаружено, что пары аммиака изменяют не только фототок, но и темновой ток в структуре. Увеличение темновой проводимости, вероятно, связано с образованием на поверхности образца адсорбированного проводящего слоя. Поэтому для исключения темновой составляющей проводимости, измерения фототока проводились при облучении образца модулированным излучением. Результаты исследования зависимости изменения фототока структуры CdSe/ПЭТФ от концентрации детектируемого газа приведены



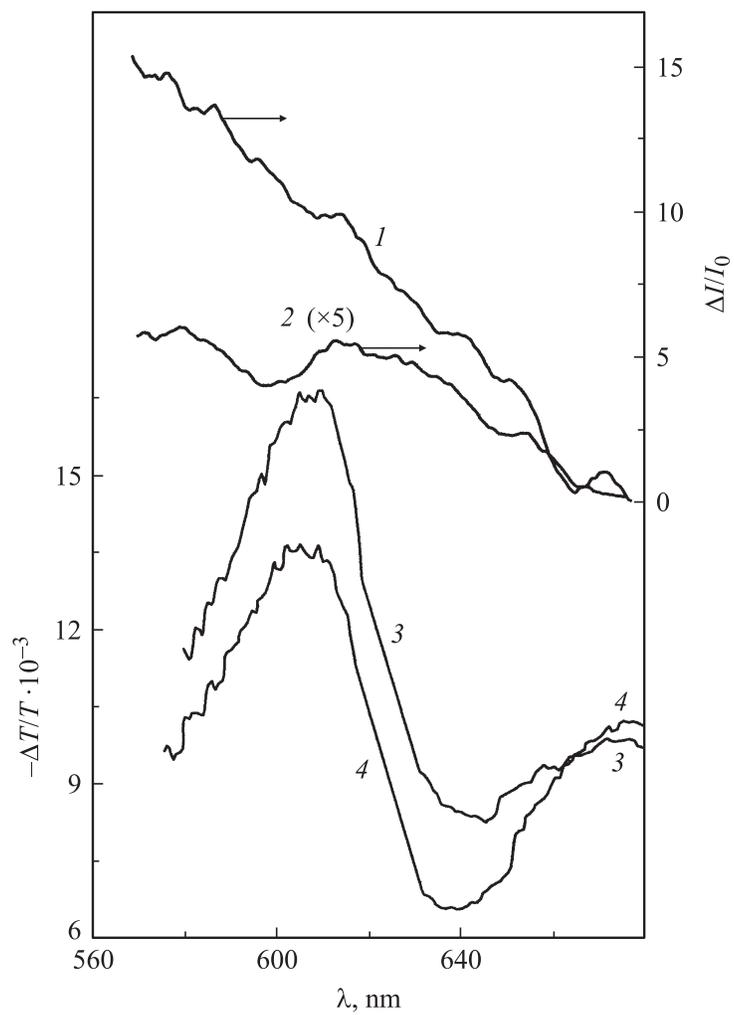
**Рис. 1.** Зависимость относительного изменения фототока от концентрации аммиака для структур с содержанием полупроводника 20, 50 и 90 vol.% (кривые 1, 2 и 3 соответственно) и концентрации паров воды для структуры с содержанием полупроводника 50 vol.% (кривая 4); на вставке схема экспериментальной установки: 1 — генератор, 2 — светодиод, 3 — диафрагма, 4 — собирающая линза, 5 — индиевые электроды, 6 — исследуемая структура, 7 — подложка, 8 — источник питания, 9 — селективный усилитель.

на рис. 1, где  $\Delta I = I - I_0$ , а  $I$  и  $I_0$  — модулированный ток в присутствии газовой примеси в анализируемом объеме и в атмосфере сухого воздуха соответственно. Как видно из рисунка, регистрируемый сигнал претерпевает значительные изменения, что позволяет рассматривать

подобную структуру в качестве датчика газовых примесей. Наибольшей чувствительностью такая структура обладала по отношению к примесям аммиака (рис. 1, кривые 1–3). Регистрируемый при этом фототок был на один-два порядка выше в сравнении с результатами измерений, полученных при использовании других примесей (рис. 1, кривая 4), а диапазон регистрируемых примесей составлял 0.25 . . . 25 vol.%.

Чувствительность структуры к газовым примесям и диапазон их регистрируемых концентраций можно изменять, варьируя соотношение компонентов полупроводник/диэлектрик в процессе изготовления тонкопленочной структуры. Так, уменьшение объемной концентрации полупроводниковой фракции приводило к увеличению регистрируемого сигнала (рис. 1, кривые 1–3). При этом уменьшался диапазон регистрируемых концентраций. Насыщение фототока наблюдалось при меньших концентрациях газовых примесей также для образцов, имеющих более низкое содержание полупроводниковой фракции. Известно, что в таких структурах одиночный слой ПЭТФ толщиной 1–2 nm, который функционально уже является сплошным [5], может служить туннельно-прозрачным барьером с существенно различной проводимостью для электронов и дырок. Такой барьер способен пространственно разделять носители заряда вследствие того, что эффективная масса электрона на порядок меньше массы дырки в нанокристаллитах CdSe [7]. Так как в исследуемых образцах содержание полупроводниковых частиц было различным и, следовательно, толщина слоя диэлектрика, разделяющая эти частицы, отличалась, то и относительное количество генерируемых неравновесных носителей было большим для структур с меньшей концентрацией полупроводника, что приводило к большему относительному изменению фототока структуры.

Величина сигнала исследуемых структур зависела также от длины волны зондирующего излучения. Спектры относительного изменения фототока тонкопленочной структуры в парах аммиака и воды приведены на рис. 2 (кривые 1, 2). Здесь  $\Delta I$  и  $I_0$  имеет тот же смысл, что и на рис. 1. Обнаружено, что обезвоженный аммиак (пары аммиака пропускались через осушитель) практически не изменял фототок структуры, но вызывал изменение фотоиндуцированного поглощения света вблизи края фундаментального поглощения структуры, как и влажный аммиак (рис. 2, кривые 3, 4). Пары воды, напротив, увеличивали фотопроводимость структуры (рис. 2, кривая 2), но при этом изменений в фотомодуляционных спектрах пропускания в указанной области не



**Рис. 2.** Спектры относительного изменения фототока в парах аммиака и воды (1 и 2) и фотомодуляционные спектры пропускания в парах аммиака и в сухом воздухе (3 и 4) для структуры с содержанием полупроводника 90 vol.%;  $\Delta T/T$  — относительное изменение пропускания пленки  $T$  при облучении светом с  $\lambda_p = 633$  nm.

отмечалось. Здесь следует отметить, что присутствие паров воды в окружающей среде сказывалось на изменении фотоиндуцированного поглощения света в области  $> 670$  nm. Это может быть связано с диффузией молекул воды в наноструктуру [8].

Увеличение фотоиндуцированного поглощения в области энергий фотонов  $h\nu \leq E_g$  в присутствии паров аммиака, на наш взгляд, связано с адсорбцией молекул аммиака на уровнях поверхностных состояний наночастиц CdSe, а следовательно с уменьшением концентрации электронных состояний, ответственных за рекомбинацию электронов. Подтверждением данного предположения может служить и увеличение времени жизни электронов при воздействии паров аммиака с 30 до  $70 \mu\text{s}$ . Время жизни дырок при этом оставалось неизменным и составляло  $20 \mu\text{s}$ . Молекулы воды, диффундируя в структуру, способствовали увеличению вероятности переноса носителей заряда через потенциальные барьеры, образованные диэлектриком в исследуемой структуре.

Таким образом, представленные результаты свидетельствуют о том, что структуры на основе CdSe/ПЭТФ могут быть использованы в качестве датчика газовых примесей, работающих при комнатной температуре.

Работа выполнена при поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований.

## Список литературы

- [1] Зайцев В.Б., Зотеев А.В. и др. // Хим. физика. 1999. Т. 18. № 9. С 35–38.
- [2] Герасимов Г.Н., Григорьев Е.И., Григорьев А.Е. и др. // Хим. физика. 1998. Т. 17. С. 168–173.
- [3] Bijan K. Miremadi, Konrad Colbow, Yutaka Harima // Rev. Sci. Instrum. 1997. V. 68. N 10. P. 3898–3903.
- [4] Виглеб Г. // Датчики. М.: Мир, 1989.
- [5] Борбицкий А.С., Войтенков А.И., Редько В.П. // Письма в ЖТФ. 1996. Т. 22. В. 13. С. 1–5.
- [6] Кардона М. // Модуляционная спектроскопия. М.: Мир, 1972.
- [7] Todd D. Krauss, Louis E. Brus // Materials Science and Engineering. 2000. V. 69–70.
- [8] Волькенштейн Ф.Ф. // Электронные процессы на поверхности полупроводников при хемосорбции. М.: Наука, 1987.