

Исследование электрофизических и газочувствительных свойств слоев нанокompозита por-Si/SnO_x

© В.В. Болотов[¶], В.Е. Росликов, Е.А. Курдюкова, О.В. Кривоzubов, Ю.А. Стенькин, Д.В. Чередов

Омский филиал Института физики полупроводников им. А.В. Ржанова
Сибирского отделения Российской академии наук,
644018 Омск, Россия

(Получена 9 июня 2011 г. Принята к печати 15 июня 2011 г.)

Исследованы электрофизические характеристики и чувствительность к химическим реагентам слоев гетерофизических нанокompозитов на основе пористого кремния и нестехиометрического диоксида олова por-Si/SnO_x , полученных методом магнетронного напыления олова с последующим окислением. Показано, что в слоях нанокompозитов формируется система распределенных гетеропереходов (нанокристаллы Si/SnO_x), определяющих электрические характеристики таких структур. Определена чувствительность тестовых сенсорных структур, созданных на основе нанокompозитов por-Si/SnO_x к NO_2 . Предложен механизм влияния адсорбции молекул NO_2 на вольт-амперные характеристики гетеропереходов $\text{por-Si(p)/SnO}_x(n)$.

1. Введение

В настоящее время газовые сенсоры, созданные на основе оксидов металлов (SnO_x , $\text{In/Ga}_2\text{O}_3$ и др.) [1], нашли широкое применение благодаря таким преимуществам, как простота структуры датчика, низкая стоимость изготовления, стабильность, чувствительность к широкому спектру газов [2–6]. При миниатюризации газовых сенсоров возникает необходимость увеличения эффективной площади чувствительного элемента при уменьшении общих линейных размеров, что может быть достигнуто при использовании структур с развитой поверхностью таких, как пористый кремний и слои углеродных нанотрубок.

Пористый кремний имеет большую внутреннюю поверхность, с удельной площадью около $600 \text{ м}^2/\text{см}^3$ [7], что обеспечивает высокую сорбционную способность к молекулам летучих веществ [8–10]. Кроме того, структуры на пористом кремнии легко интегрируются с электронным обрамлением в кремниевом технологическом цикле. Однако стабильность структур на пористом кремнии невелика из-за процессов постепенного окисления стенок пор [1]. В этой связи является перспективным совмещение стабильности чувствительных свойств оксида металла с большой площадью внутренней поверхности пористого кремния.

Цель данной работы заключалась в исследовании электрофизических характеристик и чувствительности к химическим реагентам слоев гетерофазных нанокompозитов на основе пористого кремния и нестехиометрического диоксида олова por-Si/SnO_x , полученных методами магнетронного напыления олова с последующим окислением до SnO_x .

2. Методика эксперимента

Композиты por-Si/SnO_x формировались на слоях пористого кремния, полученных анодным травлением

полированных пластин монокристаллического кремния p -типа КДБ-0.005 (111) толщиной 300 мкм. Для анодного травления использовался электролит состава $\text{HF}(42\%):\text{C}_3\text{H}_7\text{-OH} = 1:1$, плотность тока $j = 75 \text{ мА}/\text{см}^2$. Время травления составляло 40 с при получении слоев толщиной $\sim 1.5 \text{ мкм}$. Пористость полученных слоев составляла 40%, по данным комбинационного рассеяния света элементы скелетона пористого кремния имели размеры 8–10 нм [12,13]. По данным просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), характерные размеры пор в слое пористого кремния составляют 100–200 Å.

Для формирования композита por-Si/SnO_x проводилось магнетронное напыление Sn на поверхность пористого кремния при давлении 0.1 Па в плазме аргона, ток разряда составлял 100 мА, напряжение 500 В, длительность процесса напыления 15 мин. После напыления для дополнительного окисления олова и возможного увеличения глубины проникновения олова в слои пористого кремния структуры por-Si/SnO_x проходили термообработку (ТО) в течение 30 мин на воздухе при температуре 410 и 500 °С.

Электрофизические измерения проводились на LCR-Meter Agilent E4980. Для измерений вольт-амперных характеристик (ВАХ) приготавливались тестовые структуры (рис. 1). На поверхность нанокompозита напылялся алюминиевый контакт диаметром 3.5 мм. Второй контакт, к сильно легированной кремниевой подложке, осуществлялся с помощью In:Ga-пасты. Полученная тестовая структура (рис. 1) помещалась в герметичную из-

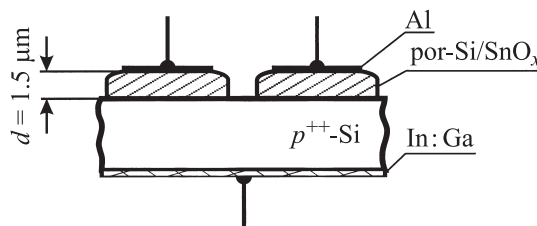


Рис. 1. Схематическое изображение тестовой структуры.

[¶] E-mail: bolotov@obisp.oscsbras.ru

мерительную камеру, оснащенную нагревательным элементом для проведения измерений при $T = 20\text{--}300^\circ\text{C}$. Исследования газовой чувствительности производились путем измерения ВАХ тестовой структуры при экспозиции в газе NO_2 и дегазации на воздухе. Из полученных ВАХ рассчитывалось сопротивление структуры. Чувствительность сенсорного элемента к экспозиции в газе определялась как

$$S = \frac{R_a - R_g}{R_a},$$

где R_g — сопротивление структуры после экспозиции в газе, R_a — начальное сопротивление структуры до экспозиции в газе.

В серии контрольных экспериментов подобным образом была также изучена чувствительность к NO_2 как пористого кремния, так и тонкой пленки оксида олова на подложке из кварца.

3. Результаты и их обсуждение

Как видно из рис. 2, ВАХ тестовой структуры por-Si/SnO_x после термической обработки при 500°C имеет нелинейный характер, который наиболее ярко выражен при температуре измерения 200°C . Согласно данным ПЭМ [11], островки оксида олова образуются на элементах скелетона пористого кремния, формируя распределенную систему гетеропереходов Si-SnO_x . В таком случае следует ожидать, что прямая и обратная ветви ВАХ тестовой структуры в целом будут определяться максимальными сопротивлениями обратных гетеропереходов и должны иметь сходный характер зависимости тока от прикладываемого напряжения независимо от знака. Подобное наблюдается только при температуре измерения 200°C , что может быть объяснено наличием большого последовательного с гетеропереходом сопротивления островков SnO_x , величина которого

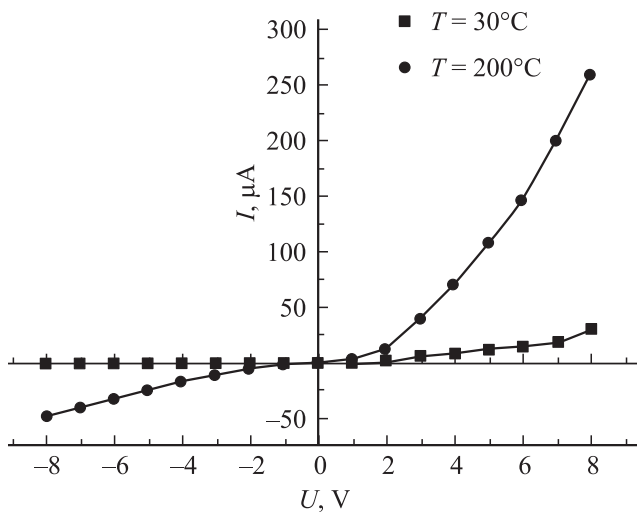


Рис. 2. Вольт-амперные характеристики нанокompозита por-Si/SnO_x после термической обработки 500°C для разных температур измерения.

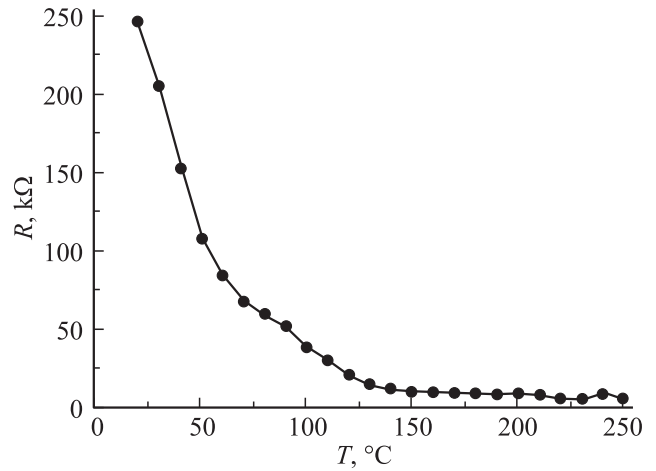


Рис. 3. Температурная зависимость сопротивления нанокompозита por-Si/SnO_x после $\text{TO} = 410^\circ\text{C}$, 30 мин.

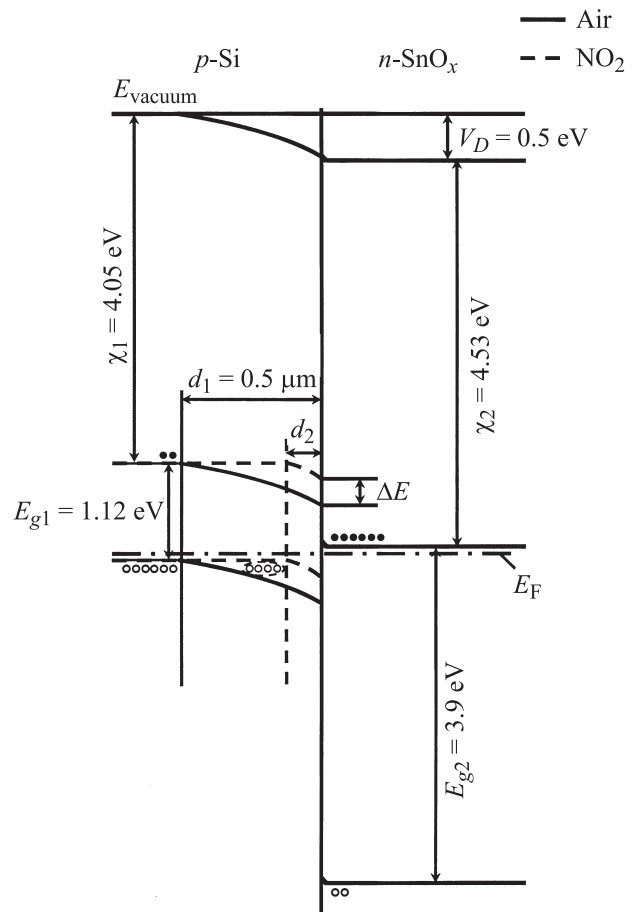


Рис. 4. Энергетическая диаграмма гетероперехода SnO_x/Si . Значения E_{g2} , χ_2 приняты в соответствии с [14].

с повышением температуры падает и становится соизмеримой с сопротивлением гетероперехода por-Si/SnO_x .

Температурная зависимость сопротивления тестовых структур por-Si/SnO_x имеет активационный характер (рис. 3), что определяется как температурной зависи-

Концентрация газа NO_2 , ppm	Нанокompозит por-Si/SnO_x TO = 410°C			Нанокompозит por-Si/SnO_x TO = 500°C		
	S	τ_A , c	τ_D , c	S	τ_A , c	τ_D , c
3	0.29	40	120	0.53	300	600
6	0.42	40	120	0.61	300	600

Примечание. S — чувствительность сенсорной структуры; τ_A , τ_D — время отклика и релаксации к исходному значению сопротивления соответственно; TO — предварительная термообработка.

мостью проводимости островков SnO_x (ширина запрещенной зоны для SnO_x составляет $E_{g2} \approx 3.8$ эВ), так и температурной зависимостью проводимости кремния ($E_{g1} \approx 1.07$ эВ), а также величиной потенциального барьера гетеропереходов Si/SnO_x (рис. 4).

Значительный интерес как в прикладном аспекте, так и для выяснения механизмов протекания тока в системе распределенных гетеропереходов для нанокompозитных структур por-Si/SnO_x представляет исследование влияния адсорбции химических реагентов на их электрофизические характеристики. Изучалась чувствительность структур на слоях нанокompозитов por-Si/SnO_x к двуокиси азота и водородсодержащим молекулам (этанол, бензол). Изменение сопротивления нанокompозитов por-Si/SnO_x при экспозиции в атмосфере, содержащей диоксид азота ($T_m = 200^\circ\text{C}$), изображено на рис. 5, *a* и *b*. Рассчитанная чувствительность к диоксиду азота, время отклика и время релаксации для всех исследованных структур представлены в таблице.

Видно, что при экспозиции в NO_2 происходит уменьшение сопротивления структур, причем чувствительность слоев нанокompозита por-Si/SnO_x после TO при 500°C выше, чем после 410°C , что, по-видимому, обусловлено формированием слоев нанокompозита большей толщины [11]. Экспозиция в водородсодержащей атмосфере (пары этанола, бензола) не вызывали стабильных изменений поперечного сопротивления структур.

С целью объяснения результатов по газовой чувствительности структур $\text{por-Si}(p)/\text{SnO}_x(n)$ нами проведена серия контрольных экспериментов по определению чувствительности к двуокиси азота, этанолу и бензолу структур SnO_x на кварце и пористого кремния. Полученные результаты хорошо соответствуют литературным данным [2] — при экспозиции в NO_2 слоев SnO_x происходит рост сопротивления, а при экспозиции $\text{por-Si}(p)$ происходит падение сопротивления структур, что обусловлено акцепторной природой молекул NO_2 . Экспозиция в парах этанола слоев SnO_x и пористого кремния [12] приводила к уменьшению их сопротивления. Нужно отметить, что чувствительность пористого кремния к экспозиции в NO_2 , парах этанола и бензола исчезала при выдержке в атмосфере в течение нескольких суток.

Сопоставление чувствительности слоев нанокompозитов $\text{por-Si}(p)/\text{SnO}_x(n)$ к NO_2 с результатами контрольных экспериментов показывает, что изменения сопротивления структур происходят не как следствие изменения сопротивления островков SnO_x или пористого кремния

при адсорбции, а вызвано, вероятно, изменением при адсорбции отрицательно заряженных молекул NO_2 потенциальных барьеров ΔE в системе распределенных гетеропереходов (рис. 4).

Поскольку молекулы NO_2 при адсорбции в области гетероперехода приобретают отрицательный заряд $(\text{NO}_2)^-$ и концентрация дырок в p -кремнии растет, то ОПЗ (область пространственного заряда) в кремнии уменьшается. Поскольку концентрация электронов в дырочном кремнии, как минимум, на порядок ниже, чем концентрация носителей заряда в нанокристалле SnO_x n -типа, то очевидно, что протекание окислительных реакций на поверхности кремниевых и оксидных кристаллитов вызовет более значительное изменения ОПЗ в кремниевом кристаллите, чем в SnO_x . Это в свою

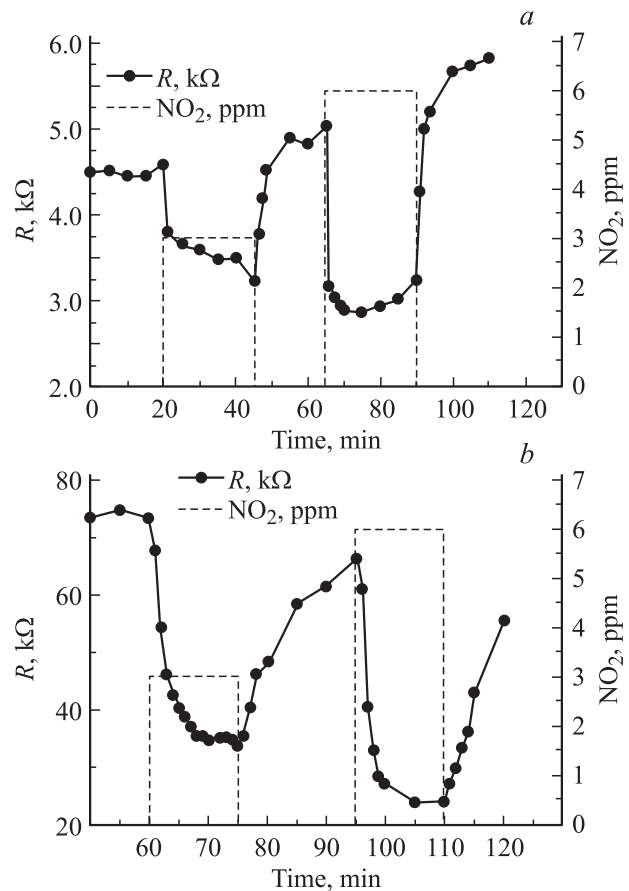


Рис. 5. Кинетика изменения сопротивления нанокompозита por-Si/SnO_x после термической обработки 410°C (*a*), 500°C (*b*), при экспонировании в NO_2 при температуре 200°C .

очередь должно привести к увеличению потока основных носителей заряда в кремниевом кристаллите к границе гетероперехода Si/SnO_x и темпа рекомбинации, определяющего обратный ток гетероперехода. В качестве центров рекомбинации предположительно могут выступать адсорбированные на поверхности кристаллитов SnO_x атомы кислорода, которые, как известно [2], являются акцепторами электронов и находятся в отрицательно заряженном состоянии при температуре ниже 400°С [15].

Для проверки высказанных предположений были исследованы вольт-фарадные характеристики тестовых структур SnO_x(n)/Si(p). В качестве базы гетероперехода использовался кремний *p*-типа проводимости, по удельному сопротивлению близкий к удельному сопротивлению элементов скелетона кремния ($\rho \approx 0.2 \text{ Ом} \cdot \text{см}$), которые, как известно, находятся в обеднении благодаря положительному заряду на поверхности [16]. Из измерений *C*–*V*-характеристик тестовых структур следует, что область пространственного заряда лежит в основном в области кремния.

4. Заключение

1. Исследованы электрофизические характеристики структур на слоях нанокompозитов por-Si/SnO_x. Показано, что в слоях нанокompозитов формируется система распределенных гетеропереходов, определяющих электрические характеристики таких структур.

2. Определена чувствительность тестовых структур на слоях нанокompозитов por-Si/SnO_x к NO₂. Предложен механизм влияния адсорбции молекул NO₂ на ВАХ гетеропереходов por-Si(p)/SnO_x(n).

Список литературы

- [1] K. Kalantar-zadeh, B. Fry. Nanotechnology-Enabled Sensors (Springer Science + Business Media, 2008).
- [2] W. Gopel, K.D. Schierbaum. Sensors Actuators B, **26–27**, 1 (1995).
- [3] В.Г. Петрук, А.Г. Кравец. ЖТФ. **77** (2), 86 (2007).
- [4] J.R. Brown, P.W. Haycock, L.M. Smith, A.C. Jones, E.W. Williams. Sensors Actuators B, **63**, 109 (2000).
- [5] V. Simakov, A. Voroshilov, A. Grebennikov, N. Kucherenko, O. Yakusheva, V. Kisin. Sensors Actuators B, **137**, 456 (2009).
- [6] N. Barsan, M. Schweizer-Berberich, W. Gopel. Fresenius J. Anal. Chem, **365**, 287 (1999).
- [7] S. Borini. Appl. Phys., **102**, 093 7709 (2007).
- [8] G. Amoto, L. Boarino, F. Bellotti. Appl. Phys. Lett., **85**, 4409 (2004).
- [9] Z. Gaburro, C.J. Oton, L. Pavesi, L. Pancheri. Appl. Phys. Lett., **84**, 4388 (2004).
- [10] H. Meixner, U. Lampe. Sensors Actuators B, **33**, 198 (1996).
- [11] В.В. Болотов, П.М. Корусенко, С.Н. Несов, С.Н. Поворознюк, В.Е. Росликов, Е.А. Курдюкова, Ю.А. Стенькин, Р.В. Шелягин, Е.В. Князев, В.Е. Кан, И.В. Пономарева. ФТП, **45**, 702 (2011).
- [12] В.В. Болотов, Ю.А. Стенькин, В.Е. Росликов, В.Е. Кан, И.В. Пономарева, С.Н. Несов. ФТП, **43**, 957 (2009).
- [13] L.E. Davis, N.C. Macdonals, P.W. Palmberg, G.E. Riach, R.E. Weber. *Handbook of Auger electron spectroscopy* (Minnesota, PEI, 1986) p. 8.
- [14] Zhizhong Yuan, Dongsheng Li, Minghua Wang, Peiliang Chen, Daoren Gong. Appl. Phys. Lett., **92**, 121 908 (2008).
- [15] N. Barsan, U. Weimar. J. Electroceramics, **7**, 143 (2001).
- [16] Е.А. Константинова, Л.А. Осминкина, К.С. Шаров, Е.В. Курепина, П.К. Кашкаров, В.Ю. Тимошенко. ЖЭТФ, **126** (4–10), 857 (2004).

Редактор Л.В. Беляков

Investigation of electrophysical and gas sensing properties of por-Si/SnO_x nanocomposite layers

V.V. Bolotov, V.E. Roslikov, E.A. Kurdyukova, O.V. Krivozubov, Yu.A. Syen'kin, D.V. Cheredov

Omsk Branch of Rzhhanov Institute of Semiconductor Physics, Siberian Branch of Russian Academy of Sciences, 644018 Omsk, Russia

Abstract The hetero-phase nanocomposite layers based on porous silicon and nonstoichiometric tin oxide (por-Si/SnO_x) have been produced by magnetron sputting method with subsequent oxidation. Electrophysical and gas sensing properties of these structures to chemical reagents have been investigated. The system of distributed heterojunctions (nanocrystals Si/SnO_x) is formed in the nanocomposite layers which defines electrophysical and gas sensing properties of such structures. The sensitivity of test sensor structures based on por-Si/SnO_x nanocomposite layers to NO₂ has been evaluated. The mechanism of the influence of NO₂ adsorption on current-voltage characteristics of heterojunctions por-Si(p)/SnO_x(n) has been proposed.