

ВЛИЯНИЕ ГАЗОВЫХ ПРИМЕСЕЙ НА ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ НАНОСТРУКТУР ПОЛУПРОВОДНИК – ДИЭЛЕКТРИК

Исследован механизм воздействия газовых примесей на фотоэлектрические свойства тонкопленочных наноструктур полупроводник – диэлектрик, полученных электронно-лучевым испарением в вакууме. Изучено влияние паров аммиака и воды на оптические и фотоэлектрические свойства наноструктур. Показана возможность использования данных структур в качестве селективных датчиков газа.

Введение

Повышенный интерес к системам, получившим название “электронный нос” [1, 2] обусловлен широким спектром их возможных применений во многих отраслях науки и техники [3 – 7]. Эти приборы формируются на основе набора датчиков газа (мультисенсорной системы), генерирующих первичный сигнал, и устройства распознавания образов, обрабатывающих мультисенсорный сигнал. Одной из основных проблем разработки подобных устройств является подбор чувствительного материала для изготовления сенсора. Материалы, используемые в промышленных датчиках, обычно не пригодны для таких целей, так как обладают низкой селективностью и требуют определенного режима работы [8].

Перспективным направлением развития приборов “электронный нос” является формирование сенсорных систем из однотипных чувствительных элементов, расположенных на одном кристалле [2, 9, 10]. В этом случае датчики мультисенсорной системы имеют единый тип сигнала, а вариация свойств и выходных характеристик достигается путем соответствующего выбора внутренних параметров и условий работы. Подобными свойствами обладают тонкопленочные наноразмерные структуры,

созданные на основе диэлектрической матрицы, содержащей полупроводниковые наночастицы [11].

Процессы адсорбции и десорбции газов протекают в приповерхностных слоях нанокристаллов, поэтому, чем больше отношение площади поверхности таких кристаллитов к их объему, тем выше чувствительность датчика и тем эффективнее его работа. При адсорбции молекул газа, обладающих донорными или акцепторными свойствами, происходит изменение ширины потенциального барьера вблизи поверхности наночастицы полупроводника, обуславливающее изменение условий фотогенерации электронно-дырочных пар и, как следствие, изменение фотопроводимости структуры в целом [12]. Диэлектрическая матрица при адсорбции на поверхности пленки молекул газа также изменяет свои токопроводящие свойства [13]. Поэтому при рассмотрении вопросов повышения эффективности работы и селективности чувствительного элемента необходимо учитывать роль всех влияющих факторов.

В настоящей работе представлены результаты исследования механизмов воздействия газовых примесей на фотоэлектрические свойства тонкопленочных наноструктур CdSe/полиэтилентерефталат (ПЭТФ) и CdTe/ПЭТФ, сформированных электронно-лучевым испарением в вакууме. Указанные структуры получены путем послойного (за 100-500 циклов) осаждения компонент из двух независимых источников. Суммарная толщина пленок составляла ~ 0,5 мкм. Полупроводниковая фракция представляла собой отдельные частицы размером 4...6 нм, который оценивался по величине голубого сдвига ширины запрещенной зоны [14].

Основная часть

Эффективность взаимодействия газов с поверхностью наночастицы в структуре “полупроводник – диэлектрик” можно оценить, сравнивая размеры области локализации пространственного заряда в кристаллите (или дебаевскую длину) с его размерами. Чем больше размеры области локализации пространственного заряда по отношению к размерам кристаллита, тем существеннее будет изменяться поверхностное электрическое сопротивление пленки при взаимодействии с газами. Концентрация свободных носителей заряда в объеме пленки по нашим оценкам составляла $\sim 10^{14} \text{ см}^{-3}$, при этом $L \approx 1$ мкм. В таком случае влияние газов на электрофизические свойства структур должно быть существенным, так как размеры области локализации пространственного заряда соизмеримы с толщиной пленки и значительно превышают размеры кристаллических зерен в пленке [15].

Действительно, при исследовании свойств тонкопленочной структуры в схеме датчика (рис. 1), появление газовой примеси в камере приводило к обратимому изменению электрических свойств пленки, что обуславливало изменение фототока структуры, который регистрировался с помощью селективного усилителя. В качестве примесей были использованы пары водного раствора аммиака или воды. При этом было обнару-

жено, что пары аммиака изменяют не только фототок, но и темновой ток в структуре. Исследования показали, что увеличение темновой проводимости 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 детектируемой примеси приведены на рис. 2, 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.

Для определения механизма воздействия газовых примесей на фотоэлектрические свойства тонкопленочных наноструктур изучалась зависимость фотопроводимости структур от интенсивности засветки. Было обнаружено, что состав газовой среды влияет на характер люкс-амперных характеристик (ЛАХ): при помещении структур CdSe/ПЭТФ и CdTe/ПЭТФ в камеру с аммиаком изменение угла наклона ЛАХ в логарифмическом масштабе для некоторых образцов достигало 15% (рис. 3, а).

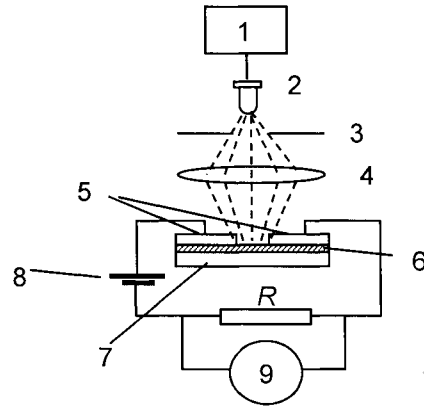


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: 1 – генератор, 2 – светодиод, 3 – диафрагма, 4 – собирающая линза, 5 – индиевые электроды, 6 – исследуемая структура, 7 – подложка, 8 – источник питания, 9 – селективный усилитель

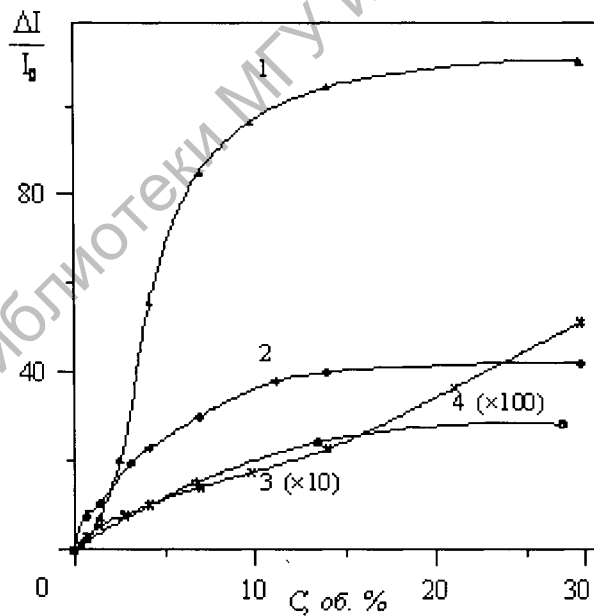


Рис. 2. Зависимость относительного изменения тока фотопроводимости от концентрации аммиака для структур с содержанием полупроводника 20, 50 и 90 об. % (кривые 1, 2, 3 соответственно) и концентрации паров воды для структуры с содержанием полупроводника 50 об. % (кривая 4)

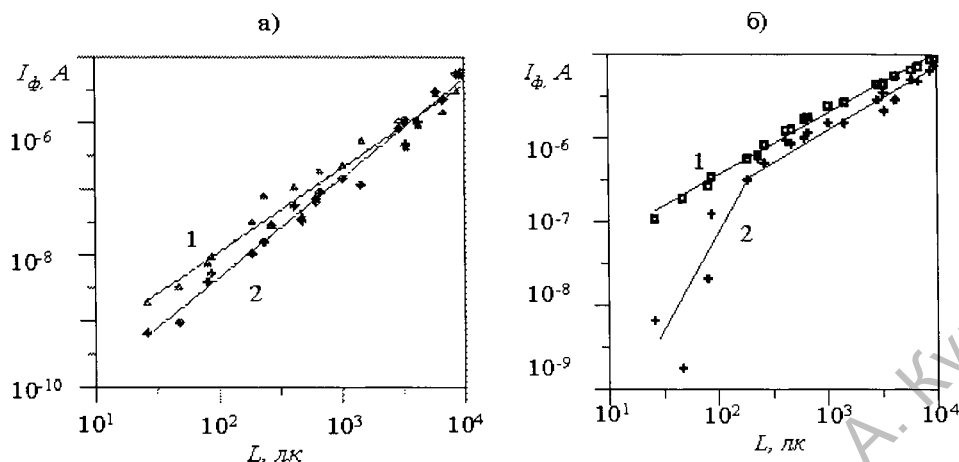


Рис. 3. ЛАХ тонкопленочных структур CdSe/ПЭТФ в сухом воздухе (1) и в парах аммиака (2). Толщина пленки 0,75 нм; содержание полупроводника: а) 50 об. %, б) 25 об. %

Необычно вели себя в данном случае тонкопленочные образцы, содержащие низкую концентрацию полупроводниковой фракции: зависимость фототока от освещенности в присутствии паров аммиака в начале росла квадратично (рис. 3, б, кривая 2), затем ее характер становился таким же, как в сухом воздухе (рис. 3, б, прямая 1). Такой характер ЛАХ свидетельствует об образовании ограниченного количества рекомбинационных центров, влияющих на фотопроводимость пленок. Вероятно, уровень освещенности, при котором происходит изменение характера ЛАХ, зависит от состава окружающей среды, а точка излома на ЛАХ характеризует концентрацию примесных центров, образованных в результате адсорбции газовых примесей и энергетические уровни которых находятся в запрещенной зоне структуры. При интенсивности света, соответствующей точке излома ЛАХ, происходит истощение примеси.

Методы фотопроводимости не позволили обнаружить положение энергетических уровней, соответствующих таким примесям. Однако изучение фотомодуляционных спектров пропускания показало небольшое (5-10%) изменение коэффициента пропускания вблизи зоны проводимости при помещении исследуемого образца в пары аммиака (рис. 4). Пары воды подобных изменений в фотомодуляционный спектр пропускания не вносили и не влияли на наклон ЛАХ. Кроме этого, при таких условиях наблюдалось изменение характера оптического гашения фототока (рис. 5). Иногда эффект гашения при внесении исследуемого образца в пары аммиака полностью исчезал. Дальнейшие исследования показали, что причиной исчезновения оптического гашения является изменение электронных транспортных свойств полимерной матрицы помещенной в газовую среду.

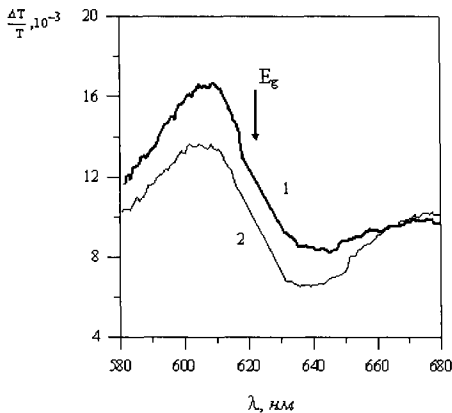


Рис. 4. Фотомодуляционные спектры в парах аммиака (кривая 1) и в сухом воздухе (кривая 2). Содержание полупроводника – 90 об. %; $\Delta T/T$ – относительное изменение коэффициента пропускания пленки при облучении светом с $\lambda_p = 633$ нм

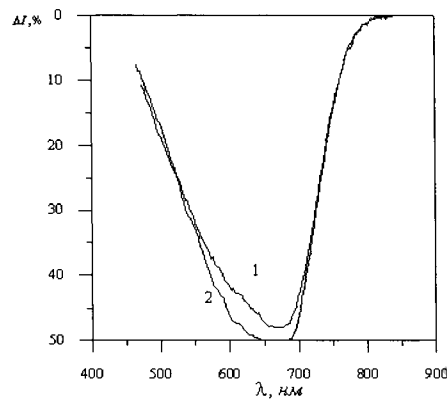


Рис. 5. Спектральная зависимость степени оптического гашения фототока структуры CdSe/ПЭТФ в сухом воздухе (кривая 1) и в парах аммиака (кривая 2)

При этом слаботочный эффект оптического гашения маскируется сильным эффектом увеличения проводимости матрицы.

Известно, что при адсорбции на поверхности пленки молекул газа изменяются электрические свойства полимера [16]. Перенос носителей заряда между наночастицами полупроводника через диэлектрик осуществляется посредством туннельного эффекта, подтверждением чему может служить нелинейность вольтамперных характеристик тонкопленочных структур CdSe/ПЭТФ и CdTe/ПЭТФ при подаче на них импульсного напряжения (рис. 6).

Кроме этого, при увеличении толщины слоя полимера между наночастицами проводимость структур падает и при толщине $l \approx 4$ нм не фиксируется измерительными приборами. Однако при помещении исследуемых образцов в среду, насыщенную парами воды, темновая проводимость и фотопроводимость структуры повышается. Причем изменений в форме спектра фотопроводимости не наблюдается. В тоже время вольтамперные характеристики при подаче импульсного напряжения остаются нелинейными. Это может свидетельствовать об изменении электронных транспортных свойств полимерной матрицы, при этом механизм переноса заряда остается туннельным.

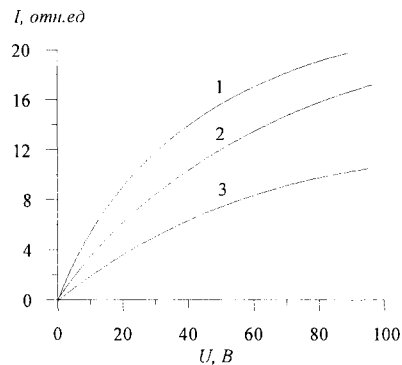


Рис. 6. Вольтамперная характеристика наноструктуры CdTe / ПЭТФ при подаче импульсного напряжения. Частота импульсов: 1 – 500 Гц, 2 – 1 кГц, 3 – 10 кГц

Отмеченное предположение было подтверждено в ходе экспериментов с объемной генерацией носителей импульсами света и последующем разделением противоположно заряженных носителей электрическим полем. В таких условиях на значительные расстояния могли перемещаться носители только одного знака, чем были обусловлены наблюдаемые экспериментально импульсы фототока. На рис. 7 показаны временные развертки импульсов тока, возникающие при облучении образца вблизи отрицательного электрода импульсом света азотного лазера ЛГИ-21 с длиной волны 337 нм. В этом опыте электроны двигались через структуру, а дырки преимущественно захватывались ловушками вблизи освещенного электрода.

Изменение электронных транспортных свойств полимерной матрицы при помещении образца в среду, насыщенную парами воды, отражается на амплитуде релаксационной кривой (рис. 7, б), тогда как при освещении положительного электрода (через образец двигаются преимущественно дырки) в данных условиях релаксационная кривая не изменялась.

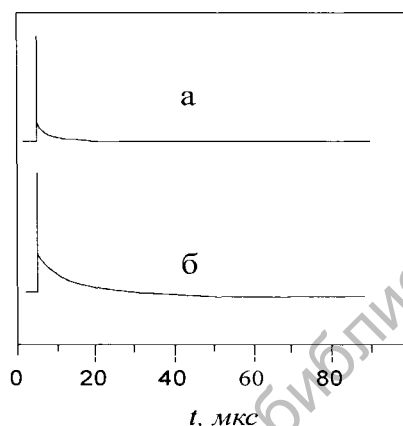


Рис. 7. Осциллограммы импульса фототока в сухом воздухе (а) и в парах воды (б) при возбуждении импульсом света длительностью 10 нс и $\lambda = 337$ нм.

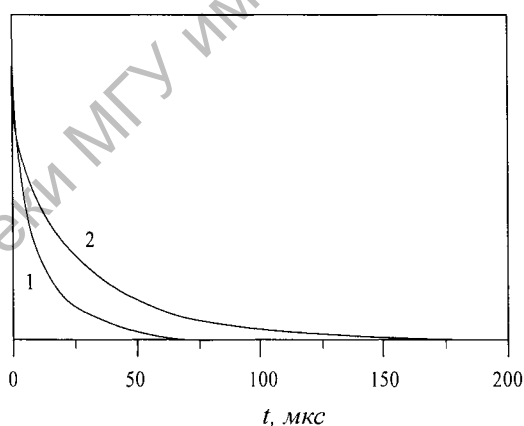


Рис. 8. Осциллограммы импульса фототока в сухом воздухе (кривая 1) и в парах аммиака (кривая 2)

Пары аммиака влияли на форму кривой фотоотклика. Релаксационная кривая состояла из двух частей — быстрой и медленной (рис. 8).

Характерное время быстрой составляющей не зависело от состава окружающей среды и имело значение порядка 10 мкс. В присутствии паров аммиака характерное время медленной составляющей увеличивалось по сравнению его значением в сухом воздухе с 70 до 150 мкс. Причиной такого поведения фотоотклика является образование примесных центров при адсорбции молекул аммиака на поверхности тонкопленочной структуры.

Эта особенность примесных центров отражалась и на ЛАХ записанных при различных частотах модуляции облучения (рис. 9). Пары амми-

ака переставали влиять на характер зависимости фототока от интенсивности излучения уже при частоте модуляции облучающего света 10 кГц. Так как ответственными за быстрые процессы являются центры рекомбинации (т.н. s-центры), а за медленные – центры прилипания (т.н. г-центры) [17], то из анализа релаксационных кривых и ЛАХ следует, что газовые примеси создают медленные центры прилипания для основных носителей заряда.

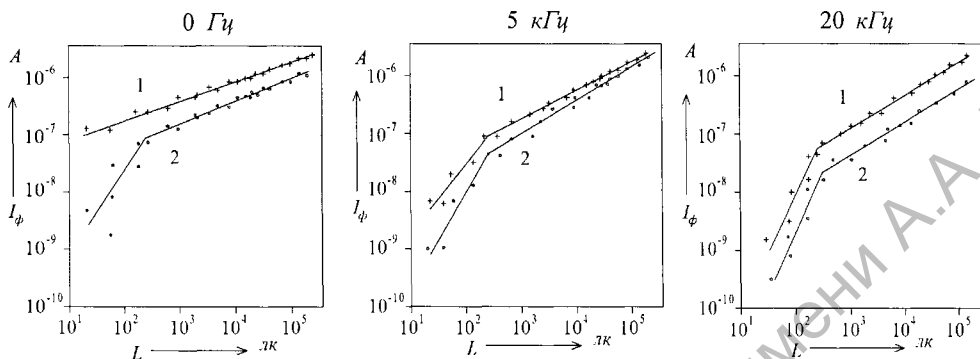


Рис. 9. ЛАХ тонкопленочных структур CdSe/ПЭТФ в сухом воздухе (1) и в парах аммиака (2), записанные при различной частоте модуляции облучения

Заключение

Анализ представленных данных позволяет сделать вывод о том, что адсорбция молекул газа на поверхности тонкопленочной наноструктуры приводит к образованию ограниченного количества медленных рекомбинационных центров, которые обуславливают появление в запрещенной зоне дополнительных энергетических уровней. Причем положение этих уровней зависит от вида газа. Полимерная матрица также изменяет свои токопроводящие свойства при помещении структуры в газовую атмосферу. Прежде всего, улучшаются электронные транспортные свойства матрицы, при этом туннельный механизм токопереноса сохраняется.

Таким образом, тонкопленочные наноструктуры полупроводник-диэлектрик могут быть использованы в качестве высокочувствительных селективных датчиков газовых примесей, причем характеристики таких устройств можно целенаправленно подбирать при изготовлении чувствительного элемента. Одним из важных преимуществ таких сенсорных систем является то, что их стоимость практически не превышает стоимости отдельного датчика, а использование современных микро- и нанотехнологий позволяет разрабатывать эти устройства в тонкопленочном исполнении с малыми размерами, массой и низким энергопотреблением.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. **Persaud, K.** Analysis of discrimination mechanisms in the mammalian olfactory system using a model nose / K. Persaud, G. Dodd // *Nature*. – 1982. – V. 299. – P. 352–355.
2. **Rock, F.** Electronic nose: current status and future trends / F. Rock, N. Barsan, U. Weimar // *Chem. Rev.* – 2008. – V. 108. – P. 705–725.
3. **Gardner, J.W.** Electronic noses principles and applications / J.W. Gardner, P.N. Bartlett. – NY., Oxford University Press, 1999. – 245 p.
4. **Natale, C.D.** Complex chemical pattern recognition with sensor array: the discrimination of vintage years of wine / C.D. Natale, F.A.M. Davide [et al] // *Sensors and Actuators B*. – 1995. – V. 24–25. – P. 801–804.
5. **Gardner, J.W.** Application of an electronic nose to the discrimination of coffees / J.W. Gardner, H.V. Shurmer, T.T. Tan // *Sensors and Actuators B*. – 1992. – V. 6. – P. 71–75.
6. **Pearce, T.C.** Handbook of machine olfaction electronic nose technology / T.C. Pearce, S.S. Schiffman [et al]. – Wiley – VCH., Weinheim, Germany, 2003. – 592 p.
7. **Nagle, H.T.** The how and why of electronic noses / H.T. Nagle, R. Gutierrez-Osuna, S.S. Schiffman // *IEEE Spectrum*. – 1998. – V. 35. – P. 22–31.
8. **Виглеб, Г.** Датчики / Г. Виглеб. – М.: Мир, 1989. – 196 с.
9. **Hagleitner, C.** Smart single-chip gas sensor microsystem / C. Hagleitner, A. Hierlemann, D. Lange [et al] // *Nature*. – 2001. – V. 414. – P. 293–296.
10. **Lundstrom, I.** Olfactory images from a chemical sensor using a light-pulse technique / I. Lundstrom, R. Erlandsson, U. Frykman [et al] // *Nature*. – 1991. – V. 352. – P. 47–50.
11. **Коваленко, О.Е.** Влияние адсорбции газов на фотопроводимость тонкопленочных структур CdSe/диэлектрик / О.Е. Коваленко, В.Г. Гузовский // *Письма в ЖТФ*. – 2005. – Т. 31. – № 17. – С. 63–68.
12. **Miremadi, B.K.** A CdS photoconductivity gas sensor as an analytical tool for detection and analysis of hazardous gases in the environment / B.K. Miremadi, K. Colbow // *Rev. Sci. Instrum.* – 1997. – Vol. 68. – № 10. – P. 3898–3903.
13. **Коваленко, О.Е.** Механизм воздействия газовых примесей на фотоэлектрические свойства тонкопленочных композиционных наноструктур / О.Е. Коваленко, В.Г. Гузовский, А.В. Хомченко // *Материалы, оборудование и ресурсосберегающие технологии: материалы Междунар. науч.-техн. конф.* – Могилев: БРУ, 2010. – Ч. 2. – С. 249.
14. Квантово-размерные структуры селенид кадмия/полимер, изготовленные методом вакуумного испарения / А.С. Борбицкий [и др.] // *Письма в ЖТФ*. – 1996. – Т. 22. – № 13. – С. 1–5.
15. **Коваленко, О.Е.** Фотопроводимость квантово-размерных структур CdSe/диэлектрик / О.Е. Коваленко, А.И. Войтенков, В.П. Редько // *Доклады НАН Беларуси*. – 2000. – Т. 44. – № 5. – С. 49–50.
16. **Волькенштейн, Ф.Ф.** Электронные процессы на поверхности полупроводников при хемосорбции / Ф.Ф. Волькенштейн. – М.: Наука, 1987. – 432 с.
17. **Бьюб, Р.** Фотопроводимость твердых тел / Р. Бьюб. – М.: Издательство иностранной литературы, 1962. – 560 с.

Поступила в редакцию 23.02.2012 г.