

А.В. Ющенко, В.В. Ільченко, Р.В. Гуль, В.М. Телега

## Вплив парів етилового спирту на електрофізичні параметри гетеро структур наноструктурована плівка ( $\text{In}_2\text{O}_3 + 5\%\text{Sn}$ ) - p - Si

*Київський національний університет імені Тараса Шевченка,  
радіофізичний факультет, вул. Володимирська 64, Київ, 01033, Україна,  
E-mail: YAV@mail.univ.kiev.ua, VAI@mail.univ.kiev.ua, GRV@mail.univ.kiev.ua*

Ми розглянули вплив парів етилового спирту на електрофізичні параметри гетероструктур нано структурована плівка ( $\text{In}_2\text{O}_3 + 5\%\text{Sn}$ ) - p - Si з масовою товщиною наноструктурованого шару  $\text{In}_2\text{O}_3 + 5\%\text{Sn}$  приблизно 18 нм. Отримано, що вольт-амперні характеристики в газовому оточуючому середовищі змінюють параметри при зміні лабораторного середовища на середовище насичених парів етилового спирту. Показано, що відносна зміна параметрів вольт-амперних характеристик при зміні газового оточення залежить від зміни висоти потенціального бар'єру гетеропереходу і зміни падіння напруги на адсорбційно-активній нано структурованій плівці  $\text{In}_2\text{O}_3 + 5\%\text{Sn}$ . Встановлено, що зміна висоти потенціального бар'єру гетеропереходу і перерозподіл падіння напруги між адсорбційно активною наноструктурованою плівкою і областю просторового заряду кремнієвої підкладки визначається зміною величини заряду на наноплівці.

**Ключові слова:** гетероструктура, вольт-амперна характеристика, адсорбційно активна наноструктурована плівка.

*Стаття поступила до редакції 15.07.2005; прийнята до друку 15.11.2005.*

### Вступ

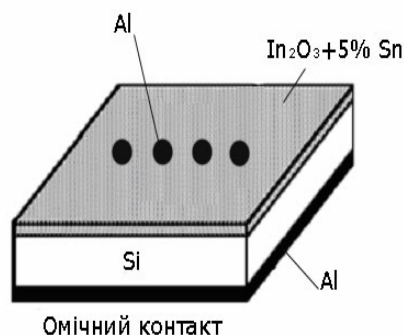
Гетероструктури метал - наношар окислу металу – напівпровідник знаходять своє широке використання в газовій сенсоріці [1]. Відомо, що застосування п'єзоелектричних перетворювачів, газових сенсорів на основі польових транзисторів, резистивних властивостей газо чутливих матеріалів не дозволяє повною мірою проводити селективний аналіз газів [2]. Одним з напрямків розв'язання цієї проблеми є створення матриці сенсорів ("електронний ніс") [3]. Основною перевагою датчиків на основі гетероструктур можна вважати нелінійність їх основних експериментальних характеристик [1]. Ця нелінійність може бути використана для проведення селективної ідентифікації газової суміші. Можливість виконати функціональну базу вимірювання на кремнієвій підкладці також є важливим, як для технології виготовлення, розмірів приладу, так і для вартості системи в цілому.

### I. Експериментальні результати та їх обговорення

В роботі досліджувались електрофізичні

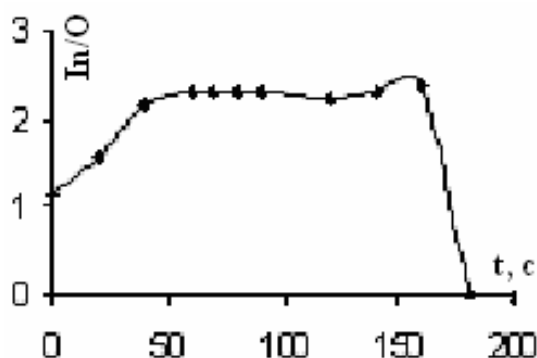
характеристики гетероструктур Al - ( $\text{In}_2\text{O}_3 + 5\%\text{Sn}$ ) – (p - Si) (рис. 1). В якості підкладки використано мікроелектронний кремній КДБ (100) – 1 Ом·см, товщиною 300 мкм. Адсорбційно активна наноструктурована плівка  $\text{In}_2\text{O}_3 + 5\%\text{Sn}$  (ААНСП) нанесена на поверхню кремнієвої підкладки методом магнетронного реактивного розпорошення.

Поверхня Si - підкладки попередньо очищувалась травленням в гексафтористокремнієвій кислоті  $\text{H}_2\text{SiF}_6$ . Безпосередньо перед нанесенням оксиду металу, пластини кремнію травилися в освіжаючому травнику – водному розчині флуоридної (плавикової) кислоти  $\text{HF}:\text{H}_2\text{O} = 1:50$ , потім промивались в бідистильованій воді та просушувались. Напилення ААНСП виконувалось із мішені  $95\%\text{In} + 5\%\text{Sn}$  в середовищі киснево-аргонової суміші (величина фракції кисню була 0,7) при тискові  $7 \cdot 10^{-3}$  Па. Робоча камера попередньо була відкачана до вакууму  $5 \cdot 10^{-5}$  Па. Зразки з різними ваговими товщинами адсорбційно активної наноструктурованої плівки виготовлялися в одному технологічному циклі. Швидкість напилення складала 1 нм/с при температурі підкладки  $\sim 373$  К. Масові товщини плівок в діапазоні 2-20 нм з кроком 2 нм контролювались по параметрам технологічного процесу виготовлення. Напилення алюмінієвих омичних контактів на плівку  $\text{In}_2\text{O}_3 + 5\%\text{Sn}$  виконувалось термічним розпорошенням алюмінію



**Рис. 1.** Схематичний вигляд структури Al-(In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+5%Sn)-p-Si-Al.

через маску з діаметром контактного вікна 1,5 мм. На підкладку кремнію зі зворотної сторони термічно наноситься суцільний алюмінієвий омічний контакт. Структура ААНСП по глибині зразка досліджувалась методом оже-спектроскопії на електронному оже-спектрометрі 09 ИОС-3. Роздільна здатність спектрометра – не гірше 1%. Для пошарового стравлювання матеріалу півки використовувалась іонна гармата, виконана у вигляді вбудованого модуля. Швидкість стравлювання матеріалу півки складала 0,1 нм/с. Травлення відбувалось в атмосфері аргону при тиску не гірше  $1 \cdot 10^{-3}$  Па. Робоча камера попередньо відкачувалась до вакууму  $5 \cdot 10^{-5}$  Па. Енергія іонів травлення лежала в межах 1,5-2 КеВ. Отримані оже-спектри атомів індію MNN та кисню KLL, які відповідають літературним даним [4]. Інтегральні інтенсивності окремих компонент



**Рис. 2.** Залежність відносної інтенсивності In/O оже-випромінювання від часу іонного травлення нано півок In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+5%Sn масовою товщиною 18 нм.

експериментальних ліній дають можливість оцінити відношення атомних концентрацій. На рис. 2 представлена залежність відношення інтегральних інтенсивностей оже-спектрів індію до кисню в залежності від часу травлення півки In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 5%Sn. По результатам дослідження методом електронної оже-спектроскопії зразків встановлено, що склад півок In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 5%Sn близький до однорідного по глибині з незначним домінуванням на поверхні внеску окислів In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SnO<sub>2</sub> та з присутністю частково окисленого металу на межі гетероструктури. Вольт-

амперні характеристики (ВАХ) гетероструктур досліджувалися в лабораторній атмосфері та атмосфері парів етилового спирту. Омичність алюмінієвих контактів на поверхні півок In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 5%Sn спеціально контролювалась багатозондовим методом.

## II. Експериментальні результати та їх обговорення

Результати експериментальних досліджень ВАХ гетероструктур Al-(In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 5%Sn)-p-Si показали, що ВАХ змінюються при зміні лабораторного газового середовища на середовище насичених парів етилового спирту. На рис. 3 представлені у напівлогарифмічному масштабі ВАХ в лабораторному середовищі та середовищі парів етилового спирту при товщині ААНСП порядку 18 нм. Для визначення змін електрофізичних параметрів гетероструктури введемо параметр  $\gamma$ , який в подальшому будемо називати відгуком ВАХ на зміну середовища:

$$\gamma = (I_v - I_g) / I_v, \quad (1)$$

де  $I_v$ ,  $I_g$  – струми відповідно в лабораторному та середовищі парів етилового спирту при однаковій напрузі прикладеній до гетеропереходу. Залежність відгуку гетероструктури (In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+5%Sn)-p-Si від напруги з товщиною адсорбційної півки представлена на рис. 4. Загальний струм через гетероперехід запишемо згідно з [6] слідує чиним:

$$I = I_p + I_n, \quad \text{при цьому струм дірок виразимо:} \quad I_p = I_{sp} \exp(-\phi_b/kT) \cdot [\exp(eV_2/kT) - \exp(-eV_1/kT)], \quad (2)$$

а струм визначений електронами як:

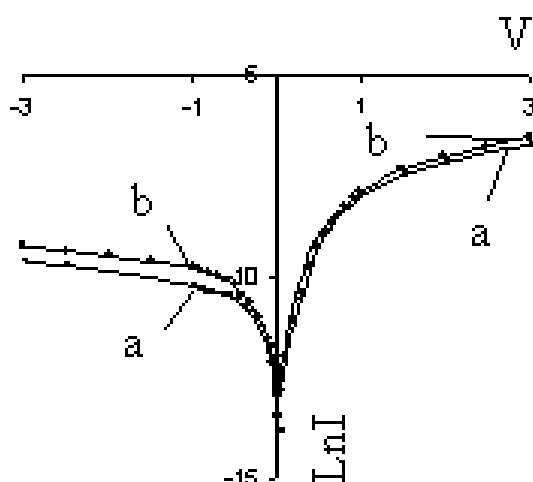
$$I_n = I_{sn} [\exp(eV/kT) - 1], \quad (3)$$

де  $V_1$  та  $V_2$  – падіння напруги відповідно на ААНСП і на області просторового заряду (ОПЗ) кремнію;  $V = V_1 + V_2$  – загальне падіння напруги на структурі. Аналіз виразів (2) і (3) показує, що при зворотному включенні гетеропереходу при падінні напруги на адсорбційній нанопівці значно більший ніж висота потенціального бар'єру  $\ln I_p$  пропорційний  $eV_1/kT$ , а  $\ln I_n$  постійний. Вигляд зворотної напівлогарифмічної ВАХ, яка представлена на рис. 3, дає можливість припустити, що визначну роль в переносі заряду через гетероперехід відіграють основні носії струму, тобто дірки. В такому випадку відгук ВАХ на зміну газового середовища запишеться:

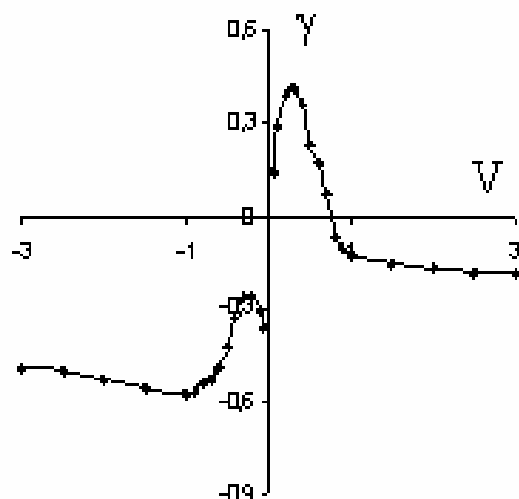
$$\gamma = 1 - \exp[e(\Delta\phi_b + \Delta V_1)/kT], \quad (4)$$

де  $\Delta\phi_b$  та  $\Delta V_1$  – зміна висоти потенціального бар'єра і відповідно зміна падіння напруги на ААНСП при зміні газового середовища.

Будемо вважати, в першому наближенні прозорість бар'єру і ефективна площа протікання струму через гетероперехід не змінюється при зміні газового середовища. Тоді умова використання діодної або дифузійної теорії для гетероструктур, які ми розглядаємо (товщина ААНСП та ОПЗ кремнію) є шаром Шоткі і може бути визначена за критерієм Бете із нерівності між довжиною вільного пробігу  $l_p$  і довжиною  $b$ , на якій бар'єр змінюється на величину



**Рис. 3** Напівлогіфімічна ВАХ в лабораторному середовищі (а) та середовищі парів етилового спирту (б) при товщині адсорбційно активних наноплівки 18 нм.



**Рис. 4.** Відгук гетероструктури Al - (In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+5%Sn) - p - Si товщиною адсорбційно активних наноплівки 18 нм на пари етилового спирту.

$kT/e$ :  $l_p \gg b$ . Це еквівалентно до того, що діодна теорія буде виконуватися, якщо носії заряду на довжині вільного пробігу в ОПЗ набувають енергію значно більшу, ніж подвоєна середня теплова енергія:  $e l_p E_{\max} \gg kT$ . Величину  $l_p$  розрахована за формулою [5] становить:  $l_p = 3\pi\mu_p m_p^* v_p / 8e \approx 32$  нм. Максимальну величину електричного поля в області бар'єра можна оцінити як:  $E_{\max} = (2\phi_b p_2 / \epsilon_0 \epsilon_2)^{1/2} \approx 43 \cdot 10^3$  В/см. В цих виразах  $\mu_p = 625$  см<sup>2</sup>В<sup>-1</sup>с<sup>-1</sup> – рухливість носіїв заряду в кремнії,  $\epsilon_2 = 12$  – відносна діелектрична

проникливість кремнію,  $N_a = 10^{16}$  см<sup>-3</sup> – концентрація домішок в кремнієвій підкладці,  $p_2$  – концентрація дірок (при кімнатній температурі для кремнію  $N_a = p_2$ ). Тоді енергія, яку набувають носії заряду на довжині вільного пробігу  $e$ :  $\approx 0,14$  eВ  $\ll kT \approx 0,025$  eВ і максимальне значення  $b \approx 5,8$  нм  $< l_p \approx 34$  нм. Звідси отримуємо, що для структури Al - (In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 5%Sn) - p - Si використання, в першому наближенні, діодної теорії є коректним. Для діодної теорії при  $\exp(eV/kT) \gg 1$  прямий струм пропорційний  $\exp(eV_2/kT)$ . Падіння напруги на кремнієвій підкладці  $V_2$  визначається ОПЗ р - області кремнієвої підкладки. Ширина ОПЗ може бути визначена наступним чином:  $L = [2\epsilon_0 \epsilon_2 (\phi_b - eV_2) / e^2 p_2]^{1/2}$ . При нульовій напрузі, прикладеній до гетероструктури в повітрі,  $\phi_b = 0,61$  eВ,  $L \approx 28 \cdot 10^{-5}$  см. При зміні газового середовища на пари етилового спирту  $\Delta\phi_b$  зменшується на  $\approx 0,01$  eВ, ширина ОПЗ на  $\Delta L \approx 3,6 \cdot 10^{-5}$  см. Зміна висоти потенціального бар'єру пов'язана зі зміною поверхневого заряду ААНСП. Величину зміни цього заряду ми визначимо через зміну напруженості ОПЗ.  $\Delta E = -(2\Delta\phi_b p_2 / \epsilon_0 \epsilon_2)^{1/2} \approx 5,5 \cdot 10^3$  В/см. Тоді  $\Delta\sigma = \epsilon_0 \epsilon_2 \Delta E_{\max} \approx + 5,8 \cdot 10^{-5}$  Кл/м<sup>2</sup>.

## Висновки

Таким чином отримані результати дозволяють зробити наступні висновки. ВАХ гетероструктури Al - (In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 5%Sn) - p - Si - Al з масовою товщиною півки In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 5%Sn 18 нм, відрізняється в атмосфері повітря і в парах етилового спирту і можуть бути використані, як елементи газових сенсорів. Відгук ВАХ на зміну газового середовища визначається зміною висоти потенціального бар'єра гетеропереходу і зміною падіння напруги на наноструктурованій адсорбційно активній півки. Запропонований аналіз висоти потенціального бар'єра гетеропереходу дозволяє визначити знак адсорбованого заряду та його величину при зміні оточуючого газового середовища від лабораторної атмосфери до насичених парів етилового спирту. Це може бути використано як додатковий параметр селективного аналізу газових сумішей.

**Ільченко В.В.** – доктор фіз.-мат. наук, професор, професор кафедри фізичної електроніки,

**Ющенко А.В.** – канд. фіз.-мат. наук, докторант кафедри фізичної електроніки

**Гуль Р.В.** – аспірант кафедри фізичної електроніки

**Телега В.М.** – кандидат фіз.-мат. наук, ст. наук. співр. кафедри фізичної електроніки.

- [1] J.W. Gardner, V.K. Varadan, O.O. Awadelkarim. *Microsensors, MEMS, and Smart Devices*. Hardcover. 522 p. (2001).
- [2] V.K. Varadan, K.J. Vinoy, K.A. Jose. *RF MEMS and Their Applications*. Hardcover. 406 p. (2002).
- [3] J.G. Korvink, A.S. Greiner. *Semiconductors for Micro- and Nanotechnology: An Introduction for Engineers*. Paperback. 324 p. (2002).

- [4] V. Korobov, Y. Shapira, B. Ber, K. Faleev, D. Zushinsky // Effect of deposition parameters on properties of  $\text{In}_2\text{O}_3/\text{InP}$  junctions // *J. Appl. Phys.* **75**(4), pp. 2264-2269 (1994).
- [5] Г.П. Пека, В.І. Стріха, *Поверхневі та контактні явища у напівпровідниках*. Либідь, Київ, 336 с. (1992).

V.V. Il'chenko, A.V Yushchenko, R.V. Gul, V.M Telega.

## **The influence of vapor etyl alcohol on the electrophysical parameters of the heterostructure of the nano scale film ( $\text{In}_2\text{O}_3 + 5\%\text{Sn}$ ) - p - Si**

*Radiophysical Dept., Kiev University, Volodymyrska st, 64, Kiev 01033, Ukraine*

The influence of vapor etyl alcohol on the electrophysical parameters of the heterostructure of the nano scale film ( $\text{In}_2\text{O}_3 + 5\%\text{Sn}$ ) - p - Si with the mass thickness of the nano scale layer  $\text{In}_2\text{O}_3 + 5\%\text{Sn}$  about 18 nm we have considered.

It is received that the current - voltage characteristics in the gas environment change the parameters at the replace the gas of laboratory environment to the saturated vapor of the etyl alcohol. It is shown that the relative change of the current - voltage characteristics parameters at the change of the gas environment depend from the change of the potential barrier height of the heterojunction and from the change of voltage drop on the adsorptive-active nano scale  $\text{In}_2\text{O}_3 + 5\%\text{Sn}$ . The change of the potential barrier height of the heterostructure and redistribution of the voltage drop between the adsorptive-active nano scaled layer and the space charge region of the silicon substrate is determined by the change of the charges volume which are in the layer were established.

**Key words:** heterostructure, current - voltage characteristics, adsorptive-active nano scaled film.