

# ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

## PHYSICAL CHARACTERISTICS AND THEIR STUDY

Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2017. Т. 20, № 2. С. 122—128.

DOI: 10.17073/1609-3577-2017-2-122-128

УДК 621.15

### Расчет потенциального барьера на границах кристаллитов в поли- и нанокристаллических полупроводниках

© 2017 г. А. С. Ильин<sup>1,§</sup>, В. М. Гололобов<sup>1</sup>, Е. А. Форш<sup>2</sup>, П. А. Форш<sup>1,2</sup>, П. К. Кашкаров<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> *Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, Физический факультет,  
Ленинские горы, д. 1, стр. 2, Москва, 119991, Россия*

<sup>2</sup> *Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»,  
пл. Академика Курчатова, д. 1, Москва, 123182, Россия*

**Аннотация.** Проведен численный расчет распределения потенциала и параметров потенциального барьера для электронов в полупроводниковом кристаллите. Расчет выполнен в кристаллите сферической формы с равномерно распределенными поверхностными состояниями и равномерно распределенными донорами. При расчете учтено, что экранировка поверхностного заряда происходит на ионизованных донорах, а также на свободных электронах, экранировкой на которых нельзя пренебрегать в полупроводниках с высокой концентрацией свободных электронов. Показано, что высота потенциального барьера немонотонно зависит от концентрации доноров в кристаллите. При этом на зависимости высоты потенциального барьера от концентрации доноров можно выделить два участка, соответствующих случаям полного и частичного истощения кристаллита. На первом участке высота потенциального барьера возрастает с ростом концентрации доноров, а на втором — падает. Установлено, что высота потенциального барьера возрастает при увеличении концентрации поверхностных состояний. Оценена возможность появления поверхностных потенциальных барьеров в nano- и поликристаллических металлооксидных полупроводниках, применяемых в качестве чувствительного слоя газовых сенсоров. Сделан вывод о том, что в случае, когда радиус кристаллитов в металлооксидных полупроводниках не превышает 10 нм, объяснение чувствительности сенсора к газу с помощью часто используемой барьерной модели представляется маловероятным. Продемонстрирована необходимость учета формы кристаллита и экранирования поверхностного заряда свободными носителями для расчета ширины потенциального барьера.

**Ключевые слова:** полупроводник, сферический кристаллит, изгиб энергетических зон, потенциальный барьер, электронный транспорт, электрические свойства, газовые сенсоры

#### Введение

Нанокристаллические и поликристаллические полупроводниковые материалы представляют в настоящее время большой интерес для применения в различных областях электронной техники [1—5].

**Ильин Александр Сергеевич**<sup>1</sup> — аспирант, e-mail: as.ilin@physics.msu.ru; **Гололобов Виктор Михайлович**<sup>1</sup> — аспирант, e-mail: Viktor-Gololobov@yandex.ru; **Форш Екатерина Александровна**<sup>2</sup> — канд. физ.-мат. наук, заместитель начальника отдела, e-mail: forsh\_kate@list.ru; **Форш Павел Анатольевич**<sup>1,2</sup> — доктор физ.-мат. наук, ведущий научный сотрудник, e-mail: phorsh@mail.ru; **Кашкаров Павел Константинович**<sup>1,2</sup> — доктор физ.-мат. наук, заведующий кафедрой, e-mail: pavel@vega.phys.msu.ru

§ Автор для переписки

При описании электронных свойств таких полупроводников часто приходится учитывать наличие потенциальных барьеров на границах кристаллитов [1, 3, 5—12]. В частности, для описания механизма электронного переноса была предложена барьерная модель [8, 9]. Согласно этой модели, на границе раздела кристаллитов, из которых состоит материал, имеются состояния, захватывающие носители заряда, что приводит к возникновению потенциальных барьеров. В случае проводимости по делокализованным состояниям наличие потенциальных барьеров на границах раздела кристаллитов определяет характер переноса носителей заряда и приводит к активационной зависимости холловской подвиж-

ности с энергией активации, равной высоте барьера [8, 9].

Важную роль барьерная модель играет при описании электрических свойств нано- и поликристаллических оксидов металлов. Такие оксиды металлов активно используют в качестве чувствительного материала резистивных газовых сенсоров, работающих по принципу изменения проводимости в атмосфере детектируемого газа [1, 5, 13—19]. Считается, что проводимость используемых в сенсорах оксидов металлов меняется в результате изменения высоты потенциальных барьеров между кристаллитами за счет адсорбции детектируемых молекул. При этом становится крайне важной задача корректного расчета высоты потенциального барьера, существующего на границе кристаллита. Для оценки высоты потенциального барьера часто применяют модель, разработанную J. Y. W. Seto (модель Seto) [1, 3, 5, 9, 10, 12]. Однако эта модель не учитывает экранировку поверхностного заряда на свободных носителях и рассматривает одномерный случай. В то же время кристаллиты в используемых для газовых сенсоров поликристаллических оксидах металлов в подавляющем большинстве случаев имеют близкую к сферической форму и достаточно высокую концентрацию свободных носителей заряда (см., например [17, 20—24]). Следует также отметить, что в литературе практически отсутствуют данные о том, при каких соотношениях между концентрацией поверхностных состояний, концентрацией свободных носителей заряда в кристаллите и его размером могут существовать заметные потенциальные барьеры. Имеющиеся данные основываются, по сути дела, на простейшей модели Seto. Точный расчет параметров (высоты и ширины) потенциального барьера становится особенно важным в случае нанокристаллических оксидов металлов, где размер кристаллита (нанокристалла) может быть меньше характерной толщины потенциального барьера.

Ниже приведен численный расчет параметров потенциального барьера в случае кристаллита сферической формы с учетом экранирования на свободных носителях заряда и проанализирована возможность применения барьерной модели для описания чувствительности оксидов металлов с различным размером кристаллитов к детектируемому газу.

### Описание модели

Оксиды металлов, применяющиеся в качестве чувствительного материала газовых сенсоров, в большинстве своем являются полупроводниками  $n$ -типа проводимости. Поэтому рассмотрим невырожденный полупроводник в форме сферического кристаллита  $n$ -типа проводимости с одним донорным уровнем и для простоты будем предполагать, что доноры полностью ионизованы. Пренебрегая

концентрацией свободных дырок, уравнение Пуассона для распределения потенциала  $\varphi$  внутри кристаллита запишем в виде [25]

$$\nabla^2\varphi = \frac{e}{\varepsilon\varepsilon_0}(n - N_d),$$

где  $\varepsilon$  — диэлектрическая проницаемость полупроводника;  $n$  — концентрация свободных электронов;  $N_d$  — концентрация доноров;  $e$  — заряд электрона.

Вдали от границы вне области объемного заряда из условия электронейтральности следует, что положительный заряд доноров полностью компенсируется отрицательным зарядом электронов:

$$N_d = n_0,$$

где  $n_0$  — концентрация электронов в объеме полупроводника. Концентрация свободных электронов в области объемного заряда в отсутствие тока определяется выражением

$$n = n_0 \exp\left(\frac{e\varphi}{kT}\right),$$

где  $k$  — константа Больцмана;  $T$  — температура. При этом уравнение Пуассона, описывающее распределение потенциала в кристаллите, принимает вид

$$\nabla^2\varphi = \frac{eN_d}{\varepsilon\varepsilon_0} \left[ \exp\left(\frac{e\varphi}{kT}\right) - 1 \right]. \quad (1)$$

Переходя к сферическим координатам и учитывая, что в силу сферической симметрии задачи потенциал будет функцией только радиальной переменной, уравнение (1) можно переписать как

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial \varphi}{\partial r} \right) = \frac{eN_d}{\varepsilon\varepsilon_0} \left[ \exp\left(\frac{e\varphi}{kT}\right) - 1 \right]. \quad (2)$$

Запишем граничные условия: в центре кристаллита

$$\left. \frac{d\varphi}{dr} \right|_{r=0} = 0;$$

на границе  $r = R$  ( $R$  — радиус кристаллита)

$$\varepsilon_0\varepsilon \left. \frac{d\varphi}{dr} \right|_{r=R} = -eN_s,$$

где  $N_s$  — концентрация равномерно распределенных поверхностных состояний кристаллита. Вводя переменные  $x = r/R$  и  $y = e\varphi/kT$  (переменная  $y$  численно равна энергии электрона относительно дна зоны проводимости в единицах  $kT$ ) уравнение (2) вместе с граничными условиями примет вид

$$\begin{cases} \frac{1}{x^2} \frac{\partial}{\partial x} \left( x^2 \frac{\partial y}{\partial x} \right) = \frac{e^2 N_d R^2}{(\varepsilon_0 \varepsilon k T) (e^y - 1)}; \\ \left. \frac{dy}{dx} \right|_{x=0} = 0; \\ \left. \frac{dy}{dx} \right|_{x=1} = -\frac{e^2 R N_s}{\varepsilon_0 \varepsilon k T}. \end{cases} \quad (3)$$

### Численные результаты

Отметим, что задача (3) в общем случае решается численно. Решение проводили в среде Matlab с использованием программы `bvr5c`. В качестве примера на рис. 1 представлено численное решение задачи (3) при следующих параметрах:  $T = 300$  К,  $\epsilon = 10$ ,  $R = 100$  нм,  $N_s = 10^{11}$  см $^{-2}$  и  $N_d = 10^{17}$  см $^{-3}$ . Из рис. 1 видно, что при удалении от границы кристаллита потенциал по абсолютному значению спадает практически до нуля. Из рис. 1 также видно, что потенциал отрицательный, поэтому он препятствует продвижению электрона к границе кристаллита (т. е. для электрона существует потенциальный барьер). Определим высоту потенциального барьера как разность между энергией электрона в центре кристаллита и на его границе:

$$E_b = e\varphi(x=0) - e\varphi(x=R).$$

Под характерной шириной потенциального барьера  $W$  будем понимать расстояние от границы кристаллита, на котором высота потенциального барьера уменьшается в  $e$  раз.

На рис. 2 показаны зависимости высоты потенциального барьера от концентрации доноров, рассчитанные для разных концентраций поверхностных состояний. Расчет проводили для кристаллита с параметрами  $R = 100$  нм,  $T = 300$  К,  $\epsilon = 10$ . Из рис. 2 видно, что зависимости имеют немонотонный характер, и на каждой из них можно выделить два характерных участка. На первом участке высота потенциального барьера монотонно возрастает с ростом  $N_d$ . Этот участок лежит в области концентраций доноров  $N_d < 3N_s/R$  и соответствует случаю полного истощения. Поверхностные состояния в этом случае заполнены не полностью и концентрация заполненных состояний растет при увеличении концентрации доноров. Когда выполняется равенство  $N_d = 3N_s/R$ , высота потенциального барьера достигает максимума. При дальнейшем увеличении концентрации доноров наблюдается второй участок, на котором высота потенциального барьера уменьшается с ростом  $N_d$ . Этот участок описывает случай частичного истощения кристаллита, при этом поверхностные состояния заполнены полностью и их концентрация равна  $N_s$ . С увеличением концентрации поверхностных состояний потенциальный барьер становится выше.

Аналогичный характер зависимости высоты потенциального барьера от концентрации доноров наблюдается и в модели Seto. Однако наши оценки показывали, что сами значения высоты потенциального барьера и положение максимума на зависимостях  $E_b(N_d)$  могут заметно отличаться в рассматриваемом случае от полученных в модели Seto. В частности, при некоторых значениях параметров  $N_d$  и  $N_s$

высоты потенциальных барьеров отличаются более чем на порядок. Поэтому учет формы кристаллитов и вклада свободных носителей заряда при экранировании может быть принципиально важным при интерпретации экспериментальных результатов, основанной на наличии потенциальных барьеров на границах кристаллитов.

Как следует из рис. 2, с увеличением  $N_s$  растет высота потенциального барьера при любых  $N_d$ . Согласно работам [5, 14, 26–28], концентрация свободных носителей заряда в оксидах, используемых в газовых сенсорах, как правило, не превышает  $10^{18}$  см $^{-3}$ . Кроме того, полупроводник с концентрацией до-

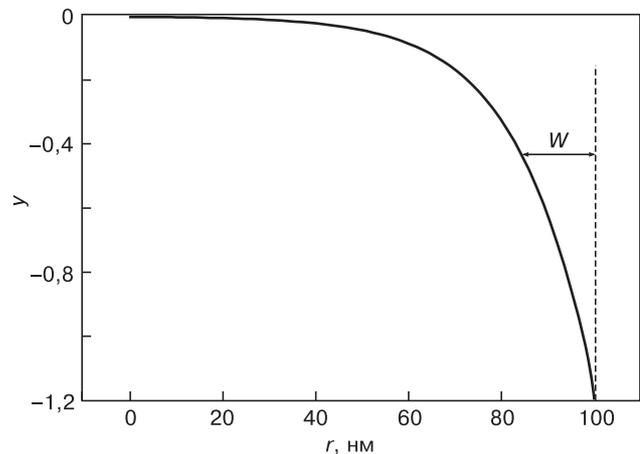


Рис. 1. Зависимость энергии электрона ( $y$ ) от расстояния до центра кристаллита ( $r$ ) с параметрами  $T = 300$  К,  $\epsilon = 10$ ,  $R = 100$  нм,  $N_s = 10^{11}$  см $^{-2}$  и  $N_d = 10^{17}$  см $^{-3}$

Fig. 1. Dependence of the electron energy ( $y$ ) on the distance to the center of the crystallite ( $r$ ) with the parameters  $T = 300$  K,  $\epsilon = 10$ ,  $R = 100$  nm,  $N_s = 10^{11}$  cm $^{-2}$  and  $N_d = 10^{17}$  cm $^{-3}$

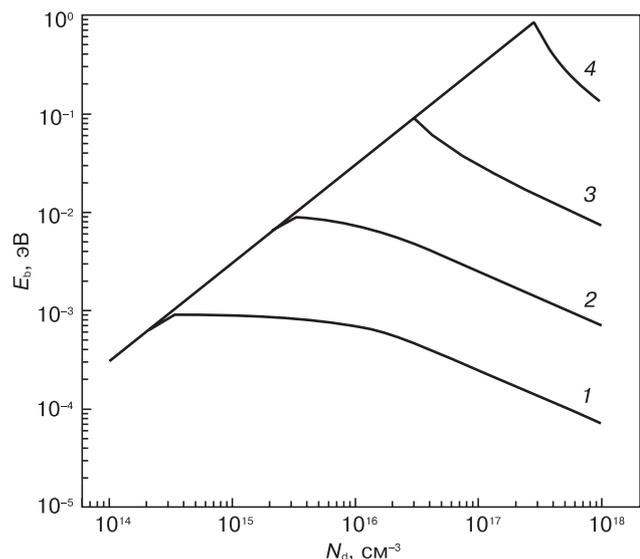


Рис. 2. Зависимости высоты потенциального барьера на границе сферического кристаллита ( $R = 100$  нм,  $T = 300$  К и  $\epsilon = 10$ ) от концентрации доноров  $N_d$  при различных концентрациях поверхностных состояний  $N_s$ , см $^{-2}$ : 1 —  $10^9$ ; 2 —  $10^{10}$ ; 3 —  $10^{11}$ ; 4 —  $10^{12}$

Fig. 2. Dependences of the potential barrier height at the boundary of a spherical crystallite ( $R = 100$  nm,  $T = 300$  K and  $\epsilon = 10$ ) on the concentration of  $N_d$  donors at various concentrations of surface states  $N_s$ , cm $^{-2}$ : 1 —  $10^9$ ; 2 —  $10^{10}$ ; 3 —  $10^{11}$ ; 4 —  $10^{12}$

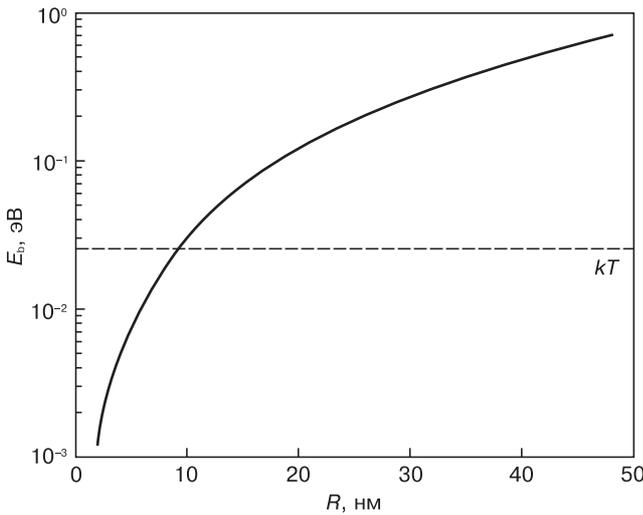


Рис. 3. Зависимость максимальной высоты потенциального барьера от радиуса сферического кристаллита ( $N_d = 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ,  $T = 300 \text{ К}$  и  $\epsilon = 10$ ). Пунктир — величина  $kT$

Fig. 3. Dependence of the maximum height of the potential barrier on the radius of a spherical crystallite ( $N_d = 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ,  $T = 300 \text{ K}$  and  $\epsilon = 10$ ). Dotted line —  $kT$  value

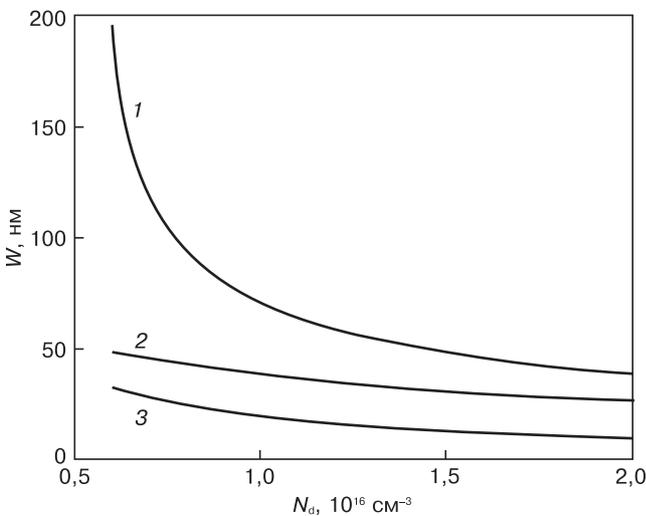


Рис. 4. Зависимости ширины потенциального барьера от концентрации доноров для кристаллита с параметрами  $T = 300 \text{ К}$ ,  $\epsilon = 10$ ,  $R = 600 \text{ нм}$ ,  $N_s = 10^{11} \text{ см}^{-2}$ . Цифрами обозначено: 1 — численный расчет; 2 — оценка по модели Seto; 3 — длина Дебая

Fig. 4. Dependences of the potential barrier width on the concentration of donors for a crystallite with parameters  $T = 300 \text{ K}$ ,  $\epsilon = 10$ ,  $R = 600 \text{ nm}$ ,  $N_s = 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ . The numbers denote: 1 — numerical calculation; 2 — assessment by the Seto model; 3 — Debye length

норов больше  $10^{18} \text{ см}^{-3}$  следует, скорее, рассматривать как сильнолегированный (неупорядоченный), а, следовательно, нельзя вводить представление о потенциальном барьере на границе кристаллитов. Для анализа зависимости высоты потенциального барьера от размера кристаллита, зафиксируем концентрацию доноров на уровне  $10^{18} \text{ см}^{-3}$  и для каждого радиуса кристаллита найдем максимальное значение высоты потенциального барьера (т. е. найдем значение  $N_s$ , при котором  $E_b$  будет максимальным при заданных  $N_d$  и  $R$ ). Рассчитанная зависимость  $E_b$  (максимального значения) от  $R$  представлена

на рис. 3. Из рис. 3 видно, что для кристаллитов с  $R < 10 \text{ нм}$  высота потенциального барьера не превышает характерную тепловую энергию носителей ( $kT$ , см. пунктирную линию на рис. 3). Таким образом, этот потенциальный барьер будет «не заметен» для носителей заряда. Следует отметить, что мы рассчитали максимальную высоту потенциального барьера, для других  $N_d$  (при фиксированном  $R$ ) потенциальный барьер будет еще меньше. Поэтому можно заключить, что для нанокристаллических оксидов металлов с характерным радиусом кристаллитов менее  $10 \text{ нм}$  объяснение изменения проводимости при адсорбции молекул за счет изменения высоты потенциального барьера представляется маловероятным. Такое объяснение является маловероятным еще и потому, что при малых размерах кристаллитов свободных носителей заряда не будет хватать для зарядки поверхности каждого кристаллита.

Для оценки возможности применения барьерной модели к нанокристаллическим и поликристаллическим полупроводникам кроме высоты потенциального барьера, необходимо знать его ширину. Особенно это важно, в случае учета туннелирования носителей заряда сквозь потенциальный барьер. На рис. 4 показана зависимость ширины потенциального барьера от концентрации доноров для модели сферического кристаллита (кривая 1). Расчеты проводили для кристаллита с параметрами  $R = 600 \text{ нм}$ ,  $N_s = 10^{11} \text{ см}^{-2}$ ,  $T = 300 \text{ К}$ ,  $\epsilon = 10$ . Следует отметить, что ширину потенциального барьера часто оценивают по модели Seto или используют значение длины Дебая [1, 20, 26, 29, 30]. Для сравнения на рис. 4 показаны зависимости ширины потенциального барьера, рассчитанного по модели Seto, (кривая 2) и длины Дебая (кривая 3) от концентрации доноров. Из рис. 4 видно, что даже в случае размера кристаллита порядка нескольких сотен нанометров ширина потенциального барьера, рассчитанная по модели Seto, и длина Дебая могут давать существенно заниженные значения. При увеличении концентрации доноров ширина барьера сферического кристаллита приближается к длине Дебая, но все еще в несколько раз превышает ширину барьера по модели Seto. Поэтому учет формы кристаллита и экранирования свободными носителями заряда важны для правильного расчета ширины потенциального барьера.

### Заключение

Проведен численный расчет параметров потенциальных барьеров (высоты и толщины), которые могут существовать на границах кристаллитов в нанокристаллических и поликристаллических полупроводниках. Расчеты выполнены для кристаллитов сферической формы с учетом экранирования поверхностного заряда положительно заряженными донорами и свободными носителями заряда. Рассчи-

тано распределение электрического потенциала в кристаллите, построены зависимости высоты потенциального барьера от концентрации доноров, концентрации поверхностных состояний и радиуса кристаллита. Показано, что для радиуса кристаллитов, меньше 10 нм, потенциальный барьер не превышает  $kT$  (при всех разумных соотношениях между концентрациями доноров и поверхностных состояний), и, следовательно, не может существенно влиять на процессы переноса носителей заряда. Этот факт, в частности, указывает на то, что объяснение изменения в результате адсорбции проводимости используемых в газовых сенсорах нанокристаллических полупроводниковых оксидов металлов не может быть связано с изменением потенциальных барьеров (что часто предполагается в литературе) в случае радиуса кристаллита меньше 10 нм. Показана также необходимость учета формы и экранирования поверхностного заряда свободными электронами для расчета ширины потенциального барьера.

#### Библиографический список

- Zhang J., Liu X., Neri G., Pinna N. Nanostructured materials for room-temperature gas sensors // *Adv. Mater.* 2016. V. 28. P. 795–831. DOI: 10.1002/adma.201503825
- Kirillin M. Y., Sergeeva E. A., Agrba P. D., Krainov A. D., Ezhov A. A., Shuleiko D. V., Kashkarov P. K., Zaboltnov S. V. Laser-ablated silicon nanoparticles: optical properties and perspectives in optical coherence tomography // *Laser Physics.* 2015. V. 25. P. 75604. DOI: 10.1088/1054-660X/25/7/075604
- Polster S., Jank M. P. M., Frey L. Correlation of film morphology and defect content with the charge-carrier transport in thin-film transistors based on ZnO nanoparticles // *J. Appl. Phys.* 2016. V. 119. P. 024504. DOI: 10.1063/1.4939289
- Kashaev F. V., Kaminskaya T. P., Zaboltnov S. V., Golovan L. A. Structural properties of silicon nanoparticles obtained via femtosecond laser ablation in gases at different pressures // *Optical and Quantum Electronics.* 2016. V. 48. P. 348. DOI: 10.1007/s11082-016-0617-8
- Korotcenkov G., Brinzari V., Cho B. K. In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- and SnO<sub>2</sub>-Based Thin Film Ozone Sensors: Fundamentals // *J. Sensors.* 2016. V. 2016. Article 3816094 (31 p). DOI: 10.1155/2016/3816094
- Marques V. P. B., Cilense M., Bueno P. R., Orlandi M. O., Varela J. A., Longo E. Qualitative evaluation of active potential barriers in SnO<sub>2</sub>-based polycrystalline devices by electrostatic force microscopy // *Appl. Phys. A.* 2007. V. 87. P. 793–796. DOI: 10.1007/s00339-007-3922-z
- Tsurekawa S., Kido K., Watanabe T. Measurements of potential barrier height of grain boundaries in polycrystalline silicon by Kelvin probe force microscopy // *Philosophical Magazine Letters.* 2005. V. 85. P. 41–49. DOI: 10.1080/09500830500153859
- Lecomber P. G., Willeke G., Spear W. E. Some new results on transport and density of state distribution in glow discharge microcrystalline silicon // *J. Non-Crystalline Solids.* 1983. V. 59–60. P. 795–798. DOI: 10.1016/0022-3093(83)90290-9
- Seto J. Y. W. The electrical properties of polycrystalline silicon films // *J. Appl. Phys.* 1975. V. 46. P. 5247–5254. DOI: 10.1063/1.321593
- Ni J., Arnold E. Electrical conductivity of semi-insulating polycrystalline silicon and its dependence upon oxygen content // *Appl. Phys. Lett.* 1981. V. 39. P. 554–556. DOI: 10.1063/1.92791
- Weis T., Lipperheide R., Wille U., Brehme S., Kanschat P., Fuhs W. Barrier-limited carrier transport in highly n-doped mc-Si:H thin films // *J. Non-Crystalline Solids.* 2002. V. 299. P. 380–384. DOI: 10.1016/S0022-3093(01)00954-1
- Kara I., Atilgan A., Serin T., Yildiz A. Effects of Co and Cu dopants on the structural, optical, and electrical properties of ZnO nanocrystals // *J. Materials Science: Materials in Electronics.* 2017. V. 28. P. 6088–6092. DOI: 10.1007/s10854-016-6285-4
- Ilin A., Forsh E., Fantina N., Martyshev M., Forsh P., Kashkarov P. Influence of In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanocrystal Size on the Conductivity and Photoconductivity in the NO<sub>2</sub> Atmosphere // *J. Nanoelectronics and Optoelectronics.* 2015. V. 10. P. 680–682. DOI: 10.1166/jno.2015.1731
- Grossmann K., Weimar U., Barsan N. *Semiconducting Metal Oxides Based Gas Sensors*, Tuebingen, Germany, Elsevier Inc., 2013, 477 p. DOI: 10.1016/B978-0-12-396489-2.00008-4
- Lu F., Liu Y., Dong M., Wang X. Nanosized tin oxide as the novel material with simultaneous detection towards CO, H<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> // *Sensors and Actuators B: Chemical.* 2000. V. 66. – P. 225–227. DOI: 10.1016/S0925-4005(00)00371-3
- Бельшева Т. В., Иким М. И., Ильин А. С., Кашкаров П. К., Мартышов М. Н., Палтий Я., Трахтенберг Л. И., Фантина Н. П., Форш П. А. Особенности электрических и фотоэлектрических свойств пленок нанокристаллических оксидов индия и цинка // *Химическая Физика.* 2016. Т. 35. С. 42–48. DOI: 10.7868/S0207401X16100046
- Ilin A., Martyshev M., Forsh E., Forsh P., Rummyantseva M., Abakumov A., Gaskov A., Kashkarov P. UV effect on NO<sub>2</sub> sensing properties of nanocrystalline In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // *Sensors and Actuators B: Chemical.* 2016. V. 231. P. 491–496. DOI: 10.1016/j.snb.2016.03.051
- Ильин А. С., Фантина Н. П., Мартышов М. Н., Форш П. А., Воронцов А. С., Румянцева М. Н., Гасков А. М., Кашкаров П. К. Влияние напряжения на чувствительность нанокристаллического оксида индия к диоксиду азота в условиях ультрафиолетовой подсветки // *Письма в ЖТФ.* 2015. Т. 41, № 5. С. 97–102.
- Forsh E. A., Abakumov A. M., Zaytsev V. B., Konstantinova E. A., Forsh P. A., Rummyantseva M. N., Gaskov A. M., Kashkarov P. K. Optical and photoelectrical properties of nanocrystalline indium oxide with small grains // *Thin Solid Films.* 2015. V. 595. P. 25–31. DOI: 10.1016/j.tsf.2015.10.053
- Khiabani P. S., Marzbanrad E., Zamani C., Riahifar R., Raissi B. Fabrication of In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> based NO<sub>2</sub> gas sensor through AC-electrophoretic deposition // *Sensors and Actuators B: Chemical.* 2012. V. 166–167. P. 128–134. DOI: 10.1016/j.snb.2012.01.028
- Ayeshamariam A., Bououdina M., Sanjeeviraja C. Optical, electrical and sensing properties of In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles // *Materials Science in Semiconductor Processing.* 2013. V. 16. P. 686–695. DOI: 10.1016/j.mssp.2012.12.009
- Rummyantseva M. N., Gaskov A. M., Rosman N., Pagnier T., Morante J. R. Raman surface vibration modes in nanocrystalline SnO<sub>2</sub>: correlation with gas sensing performances // *Chemistry of Materials.* 2005. V. 17. P. 893–901. DOI: 10.1021/cm0490470
- Chizhov A. S., Rummyantseva M. N., Vasiliev R. B., Filatova D. G., Drozdov K. A., Krylov I. V., Marchevsky A. V., Karakulina O. M., Abakumov A. M., Gaskov A. M. Visible light activation of room temperature NO<sub>2</sub> gas sensors based on ZnO, SnO<sub>2</sub> and In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sensitized with CdSe quantum dots // *Thin Solid Films.* 2016. V. 618. P. 253–262. DOI: 10.1016/j.tsf.2016.09.029
- Бельшева Т. В., Гатин А. К., Гришин М. В., Иким М. И., Матюк В. М., Сарвадий С. Ю., Трахтенберг Л. И., Шуб Б. П. Структура и физико-химические свойства наноструктурированных пленок оксидов металлов — чувствительного слоя газовых сенсоров // *Химическая Физика.* 2015. Т. 34. С. 56–67. DOI: 10.7868/S0207401X15090046
- Бонч-Бруевич В. Л., Калашников С. Г. *Физика полупроводников.* – М.: Наука, 1977.
- Korotcenkov G. The role of morphology and crystallographic structure of metal oxides in response of conductometric-type gas sensors // *Materials Science and Engineering R: Reports.* 2008. V. 61. P. 1–39. DOI: 10.1016/j.mser.2008.02.001
- Bierwagen O. Indium oxide — a transparent, wide-band gap semiconductor for (opto)electronic applications // *Semiconductor Science and Technology.* 2015. V. 30. P. 24001. DOI: 10.1088/0268-1242/30/2/024001
- Barsan N., Weimar U. Conduction Model of Metal Oxide Gas Sensors // *J. Electroceramics.* 2001. V. 7. P. 143–167. DOI: 10.1023/A:1014405811371

29. Gerasimov G. N., Gromov V. F., Ilegbusi O. J., Trakhtenberg L. I. The mechanisms of sensory phenomena in binary metal–oxide nanocomposites // *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2017. V. 240. P. 613—624. DOI: 10.1016/j.snb.2016.09.007

30. Ansari S. G., Boroojerdian P., Sainkar S. R., Karekar R. N., Aiyer R. C., Kulkarni S. K. Grain size effects on H<sub>2</sub> gas sensitivity of thick film resistor using SnO<sub>2</sub> nanoparticles // *Thin Solid Films*. 1997. V. 295. P. 271—276. DOI: 10.1016/S0040-6090(96)09152-3

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты № 16–32–60060 мол\_а\_дж и № 15–29–01185 офу\_м).

Статья поступила в редакцию 7 июня 2017 г.

*Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoy tekhniki = Materials of Electronics Engineering*. 2017, vol. 20, no. 2, pp. 122—128. DOI: 10.17073/1609-3577-2017-2-122-128

## Calculation of the grain potential barrier in the poly- and nanocrystalline semiconductors

A. S. Ilin<sup>1,§</sup>, V. M. Gololobov<sup>1</sup>, E. A. Forsh<sup>2</sup>, P. A. Forsh<sup>1,2</sup>, P. K. Kashkarov<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> *Lomonosov Moscow State University, Faculty of Physics, 1-2 Leninskie Gory, Moscow 119991, Russia*

<sup>2</sup> *National Research Centre «Kurchatov Institute», 1 Akademika Kurchatova Pl., Moscow 123182, Russia*

**Abstract.** The distribution of potential and parameters of potential barrier in semiconductor crystallite was calculated numerically. The calculation was carried out in spherical crystallite with evenly distributed donors and surface states. The calculation assumed that the surface charge is screened by both ionized donors and free electrons, the contribution of which cannot be neglected in semiconductors with high concentration of free electrons. The height of potential barrier is shown to nonmonotonically depend on the concentration of donors. The dependence of height of potential barrier on the concentration of donors may be divided into two part. One part of dependence describes the fully depleted crystallite and the second part describes the party depleted crystallite. On the first part the height of potential barrier increases with the donor concentration but on the second part the height of potential barrier decreases. The height of the potential barrier increases with increasing of concentration of surface states. The possibility of existing of potential barriers is estimated in nano- and polycrystalline metal oxide semiconductors used as sensitive layers of gas sensors. It is concluded that if the radius of crystal grains in metal oxide semiconductors does not exceed 10 nm, the explanation of the sensitivity of the sensor to gas by using a commonly barrier model seems unlikely. It is demonstrated that shape of crystallite and the contribution of free electrons to screening of surface charge have to be taken into account to calculation of width of potential barrier.

**Keywords:** semiconductor, spherical crystal, energy zone bending, potential barrier, electrical transport, electric properties, gas sensor

### References

- Zhang J., Liu X., Neri G., Pinna N. Nanostructured Materials for Room-Temperature Gas Sensors. *Adv. Mater.*, 2016, vol. 28, pp. 795—831. DOI: 10.1002/adma.201503825
- Kirillin M. Y., Sergeeva E. A., Agrba P. D., Krainov A. D., Ezhov A. A., Shuleiko D. V., Kashkarov P. K., Zaboltnov S. V. Laser-ablated silicon nanoparticles: optical properties and perspectives in optical coherence tomography. *Laser Physics*, 2015, vol. 25, pp. 75604. DOI: 10.1088/1054-660X/25/7/075604
- Polster S., Jank M. P. M., Frey L. Correlation of film morphology and defect content with the charge-carrier transport in thin-film transistors based on ZnO nanoparticles. *J. Appl. Phys.*, 2016, vol. 119, pp. 024504. DOI: 10.1063/1.4939289
- Kashaev F. V., Kaminskaya T. P., Zaboltnov S. V., Golovan L. A. Structural properties of silicon nanoparticles obtained via femtosecond laser ablation in gases at different pressures. *Optical and Quantum Electronics*, 2016, vol. 48, pp. 348. DOI: 10.1007/s11082-016-0617-8

### Information about authors:

**Alexander S. Ilin**<sup>1,§</sup>: Postgraduate Student (as.ilin@physics.msu.ru); **Viktor M. Gololobov**<sup>1</sup>: Postgraduate Student (Viktor-Gololobov@yandex.ru); **Ekaterina A. Forsh**<sup>2</sup>: Cand. Sci. (Phys.–Math.), Deputy Head of Department (forsh\_kate@list.ru); **Pavel A. Forsh**<sup>1,2</sup>: Dr. Sci. (Phys.–Math.), Leading Researcher (phorsh@mail.ru); **Pavel K. Kashkarov**<sup>1,2</sup>: Dr. Sci. (Phys.–Math.), Head of Department (pavel@vega.phys.msu.ru)

§ Corresponding author

- Korotcenkov G., Brinzari V., Cho B. K. In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and SnO<sub>2</sub> Based Thin Film Ozone Sensors: Fundamentals. *J. Sensors*, 2016. Article 3816094. DOI: 10.1155/2016/3816094
- Marques V. P. B., Cilense M., Bueno P. R., Orlandi M. O., Varela J. A., Longo E. Qualitative evaluation of active potential barriers in SnO<sub>2</sub>-based polycrystalline devices by electrostatic force microscopy. *Appl. Phys. A*, 2007, vol. 87, pp. 793—796. DOI: 10.1007/s00339-007-3922-z
- Tsurekawa S., Kido K., Watanabe T. Measurements of potential barrier height of grain boundaries in polycrystalline silicon by Kelvin probe force microscopy. *Philosophical Magazine Letters*, 2005, vol. 85, pp. 41—49. DOI: 10.1080/09500830500153859
- Lecomber P. G., Willeke G., Spear W. E. Some new results on transport and density of state distribution in glow discharge microcrystalline silicon. *J. Non-Crystalline Solids*, 1983, vol. 59—60, pp. 795—798. DOI: 10.1016/0022-3093(83)90290-9
- Seto J. Y. W. The electrical properties of polycrystalline silicon films. *J. Appl. Phys.*, 1975, vol. 46, pp. 5247—5254. DOI: 10.1063/1.321593
- Ni J., Arnold E. Electrical conductivity of semi-insulating polycrystalline silicon and its dependence upon oxygen content. *Appl. Phys. Lett.*, 1981, vol. 39, pp. 554—556. DOI: 10.1063/1.92791
- Weis T., Lipperheide R., Wille U., Brehme S., Kanschat P., Fuhs W. Barrier-limited carrier transport in highly n-doped mc-Si:H thin films. *J. Non-Crystalline Solids*, 2002, vol. 299, pp. 380—384. DOI: 10.1016/S0022-3093(01)00954-1
- Kara I., Atilgan A., Serin T., Yildiz A. Effects of Co and Cu dopants on the structural, optical, and electrical properties of ZnO

nanocrystals. *J. Materials Science: Materials in Electronics*, 2017, vol. 28, pp. 6088–6092. DOI: 10.1007/s10854-016-6285-4

13. Ilin A., Forsh E., Fantina N., Martyshev M., Forsh P., Kashkarov P. Influence of In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanocrystal Size on the Conductivity and Photoconductivity in the NO<sub>2</sub> Atmosphere. *J. Nanoelectronics and Optoelectronics*, 2015, vol. 10, pp. 680–682. DOI: 10.1166/jno.2015.1731

14. Grossmann K., Weimar U., Barsan N. *Semiconducting Metal Oxides Based Gas Sensors*, Tuebingen, Germany, Elsevier Inc., 2013, 477 p. DOI: 10.1016/B978-0-12-396489-2.00008-4

15. Lu F., Liu Y., Dong M., Wang X. Nanosized tin oxide as the novel material with simultaneous detection towards CO, H<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub>. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2000, vol. 66, pp. 225–227. DOI: 10.1016/S0925-4005(00)00371-3

16. Belysheva T. V., Ikim M. I., Ilin A. S., Kashkarov P. K., Martyshev M. N., Paltiel Y., Trakhtenberg L. I., Fantina N. P., Forsh P. A. Features of the Electrical and Photoelectrical Properties of Nanocrystalline Indium and Zinc Oxide Films. *Russian Journal of Physical Chemistry B*, 2016, vol. 10, pp. 810–815. DOI: 10.1134/S1990793116050171

17. Ilin A., Martyshev M., Forsh E., Forsh P., Rummyantseva M., Abakumov A., Gaskov A., Kashkarov P. UV effect on NO<sub>2</sub> sensing properties of nanocrystalline In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2016, vol. 231, pp. 491–496. DOI: 10.1016/j.snb.2016.03.051

18. Ilyin A. S., Fantina N. P., Martyshev M. N., Forsh P. A., Vorontsov A. S., Rummyantseva M. N., Gaskov A. M., Kashkarov P. K. Voltage effect on the sensitivity of nanocrystalline indium oxide to nitrogen dioxide under ultraviolet irradiation. *Technical Physics Letters*, 2015, vol. 41, pp. 252–254. DOI: 10.1134/S1063785015030074

19. Forsh E. A., Abakumov A. M., Zaytsev V. B., Konstantinova E. A., Forsh P. A., Rummyantseva M. N., Gaskov A. M., Kashkarov P. K. Optical and photoelectrical properties of nanocrystalline indium oxide with small grains. *Thin Solid Films*, 2015, vol. 595, pp. 25–31. DOI: 10.1016/j.tsf.2015.10.053

20. Khiabani P. S., Marzbanrad E., Zamani C., Riahifar R., Raissi B. Fabrication of In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> based NO<sub>2</sub> gas sensor through AC-electrophoretic deposition. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2012, vol. 166–167, pp. 128–134. DOI: 10.1016/j.snb.2012.01.028

21. Ayeshamariam A., Bououdina M., Sanjeeviraja C. Optical, electrical and sensing properties of In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2013, vol. 16, pp. 686–695. DOI: 10.1016/j.mssp.2012.12.009

22. Rummyantseva M. N., Gaskov A. M., Rosman N., Pagnier T., Morante J. R. Raman surface vibration modes in nanocrystalline SnO<sub>2</sub>: correlation with gas sensing performances. *Chemistry of Materials*, 2005, vol. 17, pp. 893–901. DOI: 10.1021/cm0490470

23. Chizhov A. S., Rummyantseva M. N., Vasiliev R. B., Filatova D. G., Drozdov K. A., Krylov I. V., Marchevsky A. V., Karakulina O. M., Abakumov A. M., Gaskov A. M. Visible light activation of room temperature NO<sub>2</sub> gas sensors based on ZnO, SnO<sub>2</sub> and In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sensitized with CdSe quantum dots. *Thin Solid Films*, 2016, vol. 618, pp. 253–262. DOI: 10.1016/j.tsf.2016.09.029

24. Belysheva T. V., Gatin A. K., Grishin M. V., Ikim M. I., Matyuk V. M., Sarvadii S. Y., Trakhtenberg L. I., Shub B. R. Structure and physicochemical properties of nanostructured metal oxide films for use as the sensitive layer in gas sensors. *Russian Journal of Physical Chemistry B*, 2015, vol. 9, pp. 733–742. DOI: 10.1134/S1990793115050048

25. Bonch-Bruevich V. L., Kalashnikov S. G. *Fizika poluprovodnikov*, Moskva, Nauka, 1977.

26. Korotcenkov G. The role of morphology and crystallographic structure of metal oxides in response of conductometric-type gas sensors. *Materials Science and Engineering R: Reports*, 2008, vol. 61, pp. 1–39. DOI: 10.1016/j.mser.2008.02.001

27. Bierwagen O. Indium oxide — a transparent, wide-band gap semiconductor for (opto)electronic applications. *Semiconductor Science and Technology*, 2015, vol. 30, pp. 24001. DOI: 10.1088/0268-1242/30/2/024001

28. Barsan N., Weimar U. Conduction Model of Metal Oxide Gas Sensors. *J. Electroceramics*, 2001, vol. 7, pp. 143–167. DOI: 10.1023/A:1014405811371

29. Gerasimov G. N., Gromov V. F., Ilegbusi O. J., Trakhtenberg L. I. The mechanisms of sensory phenomena in binary metal-oxide nanocomposites. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2017, vol. 240, pp. 613–624. DOI: 10.1016/j.snb.2016.09.007

30. Ansari S. G., Boroojerdian P., Sainkar S. R., Karekar R. N., Aiyer R. C., Kulkarni S. K. Grain size effects on H<sub>2</sub> gas sensitivity of thick film resistor using SnO<sub>2</sub> nanoparticles. *Thin Solid Films*, 1997, vol. 295, pp. 271–276. DOI: 10.1016/S0040-6090(96)09152-3

**Acknowledgements.** This work was supported by the Russian Foundation for Basic Research (projects No. 16-32-60060 mol\_a\_dk and No. 15-29-01185 ofi\_m).

Received Juny 7, 2017