

**ФИЗИЧЕСКАЯ ПРИРОДА АДсорбЦИОННОЙ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ  
К ВОДОРОДУ МДП- И МП-СТРУКТУР**

**ФІЗИЧНА ПРИРОДА АДсорбЦІЙНОЇ ЧУТЛИВОСТІ  
ДО ВОДНЮ МДН- ТА МН-СТРУКТУР**

**THE PHYSICAL NATURE OF THE ADSORPTION SENSITIVITY  
TO HYDROGEN MIS- AND MS-STRUCTURES**

**Аннотация.** Рассматриваются основные физико-химические процессы, происходящие в МДП- и МП-структурах при взаимодействии с водородом. Устанавливается физический механизм адсорбционной чувствительности таких структур.

**Анотація.** Розглядаються основні фізико-хімічні процеси, що проходять в МДП- та МН-структурах при взаємодії з воднем. Установлюється фізичний механізм адсорбційної чутливості таких структур.

**Summary.** The basic physicochemical processes happening in MIS- and MS-structures are considered at interaction with hydrogen. The physical mechanism of the adsorption sensitivity of such structures is described.

К настоящему времени опубликовано огромное количество работ, посвященных исследованию физико-химических процессов на поверхности твердых тел полупроводников [1...4]. Исследования физических механизмов процессов адсорбции молекул на поверхности полупроводниковых материалов сохраняют свою актуальность и необходимость для дальнейшего развития полупроводниковой электроники. Дальнейший прогресс в области физико-химии поверхности полупроводников невозможен без детального изучения физической природы адсорбционной чувствительности (АЧ) твердых тел. Известные методы определения АЧ полупроводниковых материалов не всегда дают возможность исследовать ее зависимость от парциального давления газа и во многих случаях не позволяют сравнивать полученные экспериментальные результаты между собой и прогнозировать свойства материалов. Это, в свою очередь, создает проблему как при разработке физических моделей взаимодействия поверхности твердых тел с газами, так и в тестировании различных полупроводниковых материалов по параметру адсорбционной чувствительности. В настоящее время исследования физической природы адсорбционной чувствительности твердых материалов, ориентированные на разработку технологии изготовления микроэлектронных сенсоров в основном осуществляется эмпирическим путем. Это связано с наличием малоудовлетворительного математического определения параметра адсорбционной чувствительности, с помощью которого можно было бы описывать и сопоставлять адсорбционные свойства различных материалов. Сейчас только в технологических процессах промышленности необходимо контролировать концентрации более 200 газовых компонент. Все они отличаются между собой по физико-химическим свойствам и для каждой требуется анализ механизма взаимодействия ее с поверхностью твердого тела.

Изучение механизмов изменения физических параметров полупроводниковых материалов при адсорбционно-десорбционном взаимодействии газовой среды невозможно без определения их адсорбционной чувствительности. В связи с вышеизложенным возникает задача установления физического механизма адсорбционной чувствительности, разработка методов определения ее величины. Однако решение такой задачи не описано в литературе.

*Цель данной работы* – исследование физической природы адсорбционной чувствительности к водороду МДП- и МП- структур.

Газовые датчики на основе структуры металл-диэлектрик полупроводник (МДП) и металл-полупроводник (МП) представляют собой конденсаторы или транзисторы, характеристики которых (полная емкость или пороговое напряжение) изменяются под действием анализируемого газа [3, 5...7]. Работа таких датчиков основана на явлении каталитической адсорбции некоторыми металлами или их сплавами молекул газа с последующей их диссоциацией.

Если поверхность металла адсорбирует определенный газ, то изменяется работа выхода металла [1]. Этим свойством и можно воспользоваться для измерения концентрации данного газа. Самые первые сенсоры на основе МДП-структур были предназначены для определения концентрации водорода. Экспериментальное изучение взаимодействия водорода с чистыми металлическими поверхностями представляет большой научный интерес, так как водород играет важную роль во многих гетерогенных каталитических реакциях.

В качестве металлического электрода в водородных сенсорах на основе МДП- структур используется палладий (реже платина). Это связано с его уникальными свойствами по отношению к водороду. Данные о распределении электронов в атомах палладия показывают, что палладий – это единственный элемент в периодической системе, для которого все заполненные уровни (4s, 4p, 4d) по количеству электронов в точности отвечает уровням соответствующих элементов нулевой группы с замкнутыми оболочками, а на других возможных энергетических уровнях (5s, 5p) электроны отсутствуют. Следовательно, поведение водорода в палладии должно существенно отличаться от его поведения в никеле, серебре, золоте и других металлах. Можно предположить, что отсутствие 5s – электронов и заполненность 4d – зоны палладия должно приводить в одних условиях к высокой эксклюзионной способности палладия по отношению к водороду, а в других – к высокой проницаемости решетки палладия для водорода. Максимальное экспериментально достигнутое насыщение палладия водородом составляет 2800 объемов водорода на один объем палладия, что соответствует 2,22 атомам водорода на один атом палладия [8].

Благодаря тому, что палладий может быстро адсорбировать большие массы водорода, между поглощаемым водородом и водородом в газовой камере быстро устанавливается динамическое равновесие. При комнатной температуре водород диффундирует через слой палладия толщиной 50 нм менее чем за одну миллисекунду [3], поэтому время установления динамического равновесия, в основном определяется временем адсорбции и диффузии водорода через слой палладия. Pd – МДП – структуры изготавливаются по стандартной планарной технологии. В зависимости от конкретной постановки исследовательской задачи толщина пленок палладия, также как и толщина диэлектрических слоев, варьируется в диапазоне 3...200 нм.

Когда Pd – МДП – структура подвергается действию водорода, молекулы водорода адсорбируются на поверхности палладия и диссоциируют на атомы. Из-за высокого коэффициента диффузии водорода в палладии ( $D_{H_2} \sim 10^{-7} \text{ см}^2 / \text{с}$ ) быстро устанавливается динамическое равновесие между объемом и внешней поверхностью. Это означает, что атомы водорода также адсорбируются и на внутренней поверхности палладия, т. е. на границе раздела палладий-диэлектрик (Pd-SiO<sub>2</sub>, Pd-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> и т.д.). Таким образом, существует квазиравновесие между количеством атомов водорода на внутренней и внешней поверхности палладиевой пленки. Атомы водорода на границе раздела палладий-диэлектрик поляризуются, и, накапливаясь в процессе установления динамического равновесия с водородосодержащей средой, образуют двойной электрический слой. Следствием появления двойного электрического слоя является изменение работы выхода металла. Пленка палладия действует как селективный фильтр, позволяя проходить через нее только водороду. Таким образом, изменение работы выхода палладия зависит только от количества водорода, адсорбированного на внутренней поверхности палладиевой пленки.

При адсорбции водорода на поверхности металла на основе квантово-механического рассмотрения делается вывод о существовании двух видов хемосорбированного состояния – g-состояний и s-состояний, условно называемых g- и s- атомами. g- Атомы и s- атомы, вообще говоря не строго нейтральны. g- Атом – это атом водорода хемосорбированный в условном смысле: он расположен над атомом поверхности металла вне электронного облака металла. s- Атом локализован в зазоре между внешней границей двойного электрического слоя и слоем самых внешних атомов металла (он почти внедрен в электронное облако). Возникновение двойного электрического слоя на поверхности металла приписывается следующему механизму. Свободные электроны проводимости должны уходить за пределы металла и образовывать вблизи поверхности отрицательно заряженный электрический слой, поле которого будет тормозить проходящие сквозь него электроны из металла. Число центров адсорбции для g- и s-атомов равно числу атомов металла на базисной плоскости решетки.

g- Атом всегда слегка отрицательно поляризован. Отрицательная поляризация g-атома имеет величину порядка 0,02 единицы элементарного заряда, поэтому адсорбция g-типа увеличивает работу выхода металла. Взаимодействие g-атомов с электронами металла приводит к ярко выраженному отталкиванию между ними, так как два g-атома ослабляют связи друг друга, конкурируя при захвате

электронов металла, когда их эффективные сечения перекрываются. s-Атом можно представить себе как атом, растворенный в металле и достигающий более или менее стабильного положения равновесия на плоскости, параллельной границе двойного электрического слоя и расположенный на расстоянии порядка 0,05 нм внутри решетки. С s-атомом связан положительный дипольный момент величиной порядка 0,06 единиц элементарного заряда, возникающий в результате явления выравнивания выступа электронного облака атомарного водорода под действием двойного электрического слоя, что уменьшает работу выхода металла.

Модель идеального кристалла адсорбента может модифицироваться путем введения дефектов металлической решетки, таких как дислокации, вакансии и границы зерен, что, согласно квантовомеханической теории хемосорбции, приводит к появлению новых центров адсорбции, способных адсорбции s-атома с существенно меньшей энергией, чем нормальные центры.

Существование двух видов адсорбированных атомов в модели кристаллической плоскости экспериментально доказано данными по влиянию хемосорбции водорода на электропроводность напыленной пленки, инфракрасному поглощению адсорбированного водорода, ширине полос поглощения и т. д. Один из двух типов, преобладающий при температуре ниже 77 К и при небольшом покрытии, увеличивает и электрическое сопротивление и работу выхода, тогда как другой тип, преобладающий при высоких температурах (> 200 К), уменьшает и сопротивление и работу выхода. Первый тип разумно приписать г-атомам, в то время как второй тип – s-атомам. При комнатных температурах адсорбция водорода на поверхности никеля, платины и палладия, очевидно, связана с адсорбцией s-атомов, т. е. работа выхода металлов в результате этой адсорбции уменьшается.

По первоначальным представлениям Ленгмюра [1], наибольшее понижение работы выхода  $\Delta\varphi_{\max}$  соответствует адсорбированному монослою водорода на поверхности металла, т. е.

$$\varphi_{\max} = 4\pi r n_1, \quad (1)$$

где  $r$  – дипольный момент адсорбированного атома водорода;  $n_1$  – число атомов на 1 см<sup>2</sup> в монослое. При  $n < n_1$  ( $n$  – число адсорбированных атомов)

$$\Delta\varphi = 4\pi r n = \frac{n}{n_1} 4\pi r n_1 = \theta \Delta\varphi_{\max}, \quad (2)$$

где величину  $\theta = \frac{n}{n_1}$  называют степенью покрытия.

Однако, при измерении зависимости  $\Delta\varphi$  от  $\theta$  оказалось, что она не носит линейного характера. Это может быть связано с тем, что поля соседних диполей в области каждого диполя стремятся уменьшить электрический момент этого диполя. Поэтому по мере увеличения  $n$  и уменьшения средних расстояний между диполями, деполяризующее поле соседей будет расти, момент каждого диполя будет уменьшаться, а не оставаться постоянным, как предполагал вначале Ленгмюр, т. е. при определенном  $\theta < 1$  эффект деполяризации окажется сильнее, чем влияние увеличения поверхностной плотности, и  $\Delta\varphi$  будет незначительно уменьшаться с ростом  $\theta$ . По теоретическим расчетам этот эффект начинает действовать, когда  $\theta$  достигает значения 0,7.

Атомы водорода, адсорбировавшиеся на металлической поверхности, не только перемещаются по поверхности металла, но и диффундируют в его объем. Чувствительность к водороду Pd- МДП-структур связана с диффузией водорода к границе палладий-диэлектрик и его адсорбцией на внутренней поверхности палладиевого электрода. Такая адсорбция подчиняется тем же закономерностям, что и адсорбция водорода на внешней поверхности палладия, т. е. атомы также положительно поляризуются, образуя двойной электрический слой, и уменьшают работу выхода палладия. Однако, в отличие от внешней поверхности, на поляризуемость атомарного водорода влияет также и свойства контакта палладий-диэлектрик. Действительно, в области контакта возникают электрические поля напряженностью  $10^7 \dots 10^8$  В/см [9]. Под действием этого поля в атоме водорода электроны будут смещаться против поля, а ядро в направлении поля. Образуется система, обладающая некоторым дипольным моментом, который называется наведенным или индуцированным.

Таким образом, при адсорбции водорода на внутренней поверхности палладиевого электрода, чувствительность Pd- МДП-структур усиливается за счет дополнительной поляризации атомарного водорода в электрическом поле контакта (электрическое поле в контакте имеет такое направление, которое действуя на положительно поляризованные s-атомы водорода и еще более их поляризует). Поэтому этот метод регистрации является более чувствительными к незначительным количествам водорода по сравнению с другими адсорбционными методами.

Следует отметить, что кроме воздействия на поляризуемость атомарного водорода, свойства контакта влияют и на энергию связи атомарного водорода. Так, в работе [10] определено, что энергия связи водорода на внешней границе палладиевого слоя ( $E = 1,7$  эВ) больше, чем на границе палладий-диэлектрик, в данном случае Pd-SiO<sub>2</sub>, ( $E = 1,4$  эВ). Это связано с тем, что внутренняя поверхность палладиевого слоя имеет больше дефектов, что, в свою очередь, приводит к уменьшению энергии связи.

Основными экспериментальными методами исследования измерений работы выхода в результате водородного воздействия на МДП-структуры являются методы высокочастотных и квазистатических вольт-фарадных измерений, а также метод измерений поверхностной проводимости. Результатом изменения работы выхода после водородного воздействия является изменение напряжения плоских зон  $\Delta V_{FB}$  Pd- МДП-структуры. Это разность потенциалов между поверхностью и объемом полупроводника, при которой концентрация носителей заряда у поверхности сравнивается с объемной и изгиб энергетических зон у поверхности исчезает.

Выяснение зависимости  $\Delta V_{FB}$  от парциального давления водорода  $P_{H_2}$  и кислорода  $P_{O_2}$  является очень важным, так как знание именно этой зависимости и позволяет измерить количество газа, в данном случае водорода, в окружающей среде.

Если все удерживающие водород адсорбционные узлы на внутренней поверхности палладия заняты водородом (степень заполнения адсорбционных узлов  $\theta = 1$ ), то происходит максимальное изменение напряжения плоских зон  $\Delta V_{FBmax}$ . Если степень заполнения  $\theta < 1$ , то изменение соответственно меньше.

$$\Delta V_{FB} = \theta \Delta V_{FBmax}, \quad (3)$$

где  $\Delta V_{FBmax}$  – максимальный сдвиг напряжения плоских зон при водородной адсорбции, соответствующей одному монослою водорода, а  $\Delta V_{FB}$  – изменение напряжения плоских зон, соответствующее неполному заполнению всех адсорбционных узлов.

Найдем связь между степенью заполнения  $\theta$  и парциальным давлением водорода  $P_{H_2}$ . Для этого рассмотрим реакцию, которая протекает на поверхности палладия. Одна молекула водорода  $H_2$  диссоциативно адсорбируется на поверхности палладия с получением двух атомов водорода  $H$ , которые могут быть адсорбированы двумя адсорбционными узлами  $M$



где  $H_{2газ}$  – молекула водорода;  $H_{ад}$  – адсорбированный атом водорода;  $K_1$  – кинетический коэффициент, связанный с образованием  $H_{ад}$ ;  $K_{-1}$  – кинетический коэффициент, связанный с обратной реакцией образования  $H_{ад}$ . При работе датчика в водородно-воздушном окружении нужно иметь в виду, что адсорбированный водород будет окисляться кислородом воздуха. На самом же деле кислород должен адсорбироваться, а уже потом реагировать с водородом на поверхности палладия



где  $O_{2газ}$  – молекула кислорода;  $K_2$  и  $K_{-2}$  – кинетические коэффициенты, связанные с образованием  $OH_{ад}$  и обратной реакцией  $OH_{ад}$  соответственно.

При дальнейшем расходе адсорбированного водорода  $OH_{ад}$  превращается в воду.



где  $K_3$  – кинетический коэффициент, связанный с образованием  $H_2O$ ;  $K_{-3}$  – кинетический коэффициент, связанный с обратной реакцией образования  $O_2$ .

Из кинетики реакций (4) и (5) можно найти связь между  $H_{ад}$  и парциальным давлением водорода  $P_{H_2}$ . Процесс измерения концентрации адсорбированного водорода описывается следующими кинетическими уравнениями (вынесенные в прямые скобки величины означают в каждом случае концентрацию соответствующего компонента реакции):

$$\frac{1}{2} \frac{d[H_{ад}]}{dt} = K_1[H_{2газ}][M^2] - K_{-1}[H_{ад}]^2, \quad (7)$$

$$\frac{1}{2} \frac{d[H_{ад}]}{dt} = -K_2[O_{2газ}][H_{ад}]^2 + K_{-2}[OH_{ад}]^2, \quad (8)$$

$$\frac{1}{2} \frac{d[H_{ад}]}{dt} = -K_3[OH_{ад}][H_{ад}] + K_{-3}[H_2O_{газ}] \quad (9)$$

Для рассматриваемого случая (наличие водорода в воздухе) обратимостью реакции (6)  $H_2O \xrightarrow{K_{-3}} H_{ад} + OH_{ад}$  можно пренебречь. Так как концентрация адсорбированных OH-групп тоже очень низкая, членами, содержащими множитель  $OH_{ад}$  можно пренебречь. Складывая уравнения (7) и (8), получим скорость образования адсорбированного водорода:

$$\frac{d[H_{ад}]}{dt} = K_1[H_{2газ}][M]^2 - K_{-1}[H_{ад}]^2 - K_2[O_{2газ}][H_{ад}]^2 \quad (10)$$

В состоянии динамического равновесия  $d[H_{ад}]/dt = 0$ .

$\theta$  соответствуют концентрации адсорбированного водорода на внутренней поверхности палладия.  $(1 - \theta)$  соответствует количеству свободных адсорбционных узлов в результате десорбции молекулы водорода  $H_2$ . При отношении  $\theta/(1 - \theta)$  получим

$$\frac{\theta}{1 - \theta} = \left( \frac{K_1}{K_{-1} + K_2[O_{2газ}]} \right)^{1/2} [H_{2газ}]^{-1/2} \quad (11)$$

Из связи между степенью заполнения  $\theta$  и изменением  $\Delta V_{FB}$  получим:

$$\frac{\Delta V_{FBmax}}{\Delta V_{FB}} = 1 + \left( \frac{K_{-1} + K_2[O_{2газ}]}{K_1} \right)^{1/2} [H_{2газ}]^{-1/2} \quad (12)$$

При повышенных температурах уравнение (12) еще более упрощается, так как десорбцией  $H_2$  можно пренебречь (т. е.  $K_{-1} = 0$ )

$$\frac{\Delta V_{FBmax}}{\Delta V_{FB}} = 1 + \left( \frac{K_2}{K_1} \right)^{1/2} \left( \frac{O_{2газ}}{H_{2газ}} \right)^{1/2} \quad (13)$$

Подставляя вместо величин  $O_{2газ}$  и  $H_{2газ}$  значения парциальных давлений кислорода и водорода, получим

$$\Delta V_{FB} = \Delta V_{FBmax} \left( \frac{1}{\left( \frac{K_2}{K_1} \frac{P_{O_2}}{P_{H_2}} \right)^{1/2}} \right) \quad (14)$$

Таким образом, зависимость  $\Delta V_{FB}$  от  $P_{H_2}$  при малых давлениях водорода ( $<10$ Па) и постоянном давлении кислорода имеет квадратичный вид ( $\sim \sqrt{P_{H_2}}$ ), а при давлениях водорода более  $10^2$  Па наступает насыщение ( $\Delta V_{FB}$  не зависит от давления водорода), что соответствует реальным экспериментальным данным.

Однако существуют работы [11], в которых экспериментальная зависимость порогового напряжения  $V_{пор}$  от концентрации водорода МДП-транзисторов с Pd- затвором и подзатворными диэлектриками из  $SiO_2$  и  $Si_3N_4$  более точно описывается логарифмической зависимостью. При температуре  $180^0$  С изменение порогового напряжения для диэлектрического слоя  $Si_3N_4$  составило 35 мВ, а для диэлектрического слоя  $SiO_2$  – 98 мВ при изменении давления водорода на порядок. Теоретические расчеты по уравнению Нернста [2] дают значение  $V_{пор} = 43$  мВ, что близко к значению порогового напряжения Pd- МДП-транзистора с диэлектрическим слоем из  $Si_3N_4$ . Из этого делается вывод, что физический механизм водородной чувствительности связан не с формированием дипольного слоя на межфазной границе металл-диэлектрик, а с изменением окислительно-восстановительного потенциала на этой границе. По нашим представлениям все же нет достаточных оснований отказываться от модели двойного электрического слоя, так как экспериментальные данные только лишь на  $Si_3N_4$  еще не являются доказательством универсальности логарифмической

зависимости, так как поведение МДП-транзисторов с другими диэлектрическими слоями явно не подчиняются этой закономерности.

Время установления динамического равновесия (образец полностью насыщается водородом) в основном определяется суммой времени адсорбции водорода и времени его диффузии через слой палладия. При давлениях  $P_{H_2} = 2 \cdot 10^4$  Па, время адсорбции  $\sim 10^{-3}$  с, а время диффузии, которое можно определить по формуле  $d^2/D_{H_2}$  (где  $d$  – толщина слоя палладия, а  $D_{H_2}$  – коэффициент диффузии водорода в палладию), также порядка  $10^{-3}$  с. Однако реальное время установления равновесия при давлении водорода  $P_{H_2} = 2 \cdot 10^4$  Па порядка 50 с. Есть более лучшие результаты, например, время отклика при  $P_{H_2} = 10^5$  Па в атмосфере азота порядка 0,2 с, что все же значительно больше вышеуказанных расчетных значений. Это может быть связано с пористостью диэлектрических слоев, т. е. атомы водорода «соскальзывают» с внутренней поверхности палладия в поры и накапливаются там. Поры служат своеобразным резервуаром для водорода, поэтому динамическое равновесие устанавливается намного медленнее рассчитанного.

При воздействии водорода на Pd- МДП-структуры их вольтфарадные характеристики (ВФХ) смещаются в сторону отрицательных напряжений на величину  $\Delta V_{FB}$  параллельно самим себе (см. рис. 1). Независимо от типа проводимости подложки сдвиг C-V-характеристик в сторону отрицательных напряжений может вызываться либо уменьшением работы выхода палладия, либо наличием положительного заряда в диэлектрике, либо сочетанием первого и второго [1]. То, что при водородном воздействии на Pd- МДП-структуры уменьшается работа выхода палладия, подтверждено многочисленными экспериментами. Методом последовательных измерений вольтфарадных характеристик (ВФХ) Pd- МДП-структур до и после водородного воздействия и измерения ВФХ при помощи ртутного зонда установлено, что водород проникает в диэлектрические пленки в атомарном виде, т. е. вклада в механизм водородной чувствительности не вносит. При определенных толщинах диэлектрических пленок (менее 30 нм) водород достигает границы раздела Si-SiO<sub>2</sub>, где взаимодействует с поверхностными состояниями, уменьшая их плотность. Об этом свидетельствует анализ высокочастотных ВФХ Pd- МДП-структур, которые при воздействии водорода не только сдвигались в сторону отрицательных напряжений, но и изменяли свою форму – становились более крутыми (см. рис. 2). На изменение крутизны высокочастотных ВФХ при прочих равных условиях оказывает влияние, как правило, только изменение плотности поверхностных состояний. Так как крутизна увеличивается, то это и означает, что плотность поверхностных состояний уменьшается. Выяснение этого факта является очень важным, так как взаимодействие водорода с поверхностными состояниями можно использовать для усиления чувствительности приборов на основе МДП-структур. Кроме того, основным механизмом водородной чувствительности туннельных МДП-диодов и диодов Шотки на основе ковалентных полупроводников (Si, Ge) является пассивация поверхностных состояний атомарным водородом.

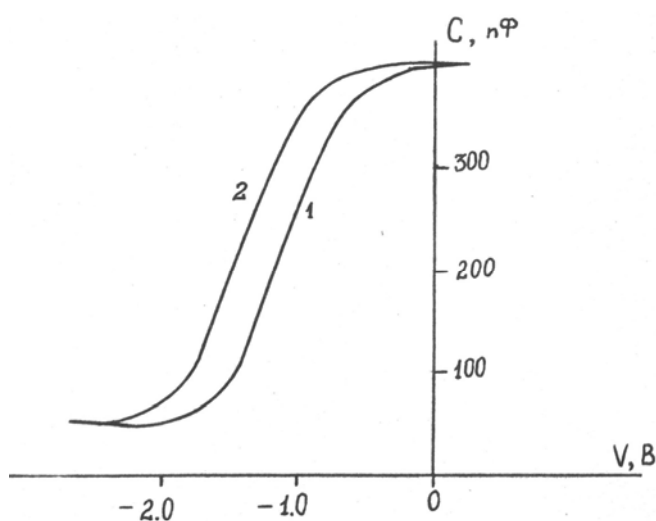


Рисунок 1 – ВФХ Pd – Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> – Si-структуры ( $d_{Si_3N_4} = 90$  нм); 1 – до водородного воздействия, 2 – после водородного воздействия

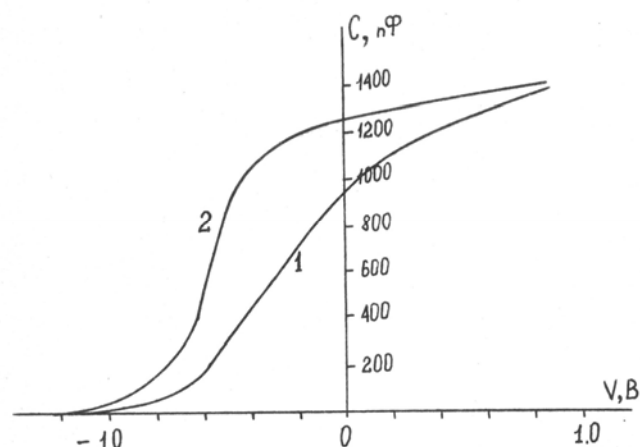


Рисунок 2 – ВФХ Pd – SiO<sub>2</sub> – Si-структуры ( $d_{SiO_2} = 14,5$  нм); 1 – до водородного воздействия, 2 – после водородного воздействия

На поверхности полупроводника всегда существуют поверхностные электронные состояния, которые могут иметь как дискретные, так и квазинепрерывные уровни.

На плотность поверхностных состояний и на их распределение по зоне влияют различия в технологии обработки поверхности полупроводника и выращивания (нанесения) диэлектрического слоя, температура процесса выращивания диэлектрического слоя. Плотность поверхностных состояний зависит от толщины окисла и может уменьшаться с ростом его толщины. Объяснение такому факту можно дать исходя из следующих соображений. В работе [12] отмечалось, что наличие микропор существенно влияет не только на электрические свойства окисла, но и на формирование наиболее активных центров границы раздела. Области вблизи микропор являются местами концентрации дефектов на границе раздела. Именно вблизи этих мест могут быть сосредоточены комплексы, дающие рекомбинационно-активные центры. Действительно, хорошо известным фактом является способность дефектов и относительно легко диффундирующих примесей (типа натрия, золота, водорода и др.) скапливаться вблизи «зародышевых участков» полупроводниковой подложки (дислокаций, мест, содержащих локальные микронапряжения и др.), образуя сложные дефекты и другие напряжения структуры границы раздела полупроводник-диэлектрик. Обнаружены особые локализованные участки поверхности с резко повышенной генерационно-рекомбинационной способностью и значительной ее неоднородностью.

Этот результат дает основания разделить быстрые поверхностные состояния на два типа [12]. Поверхностные состояния первого типа локализованы под сплошными участками окисла. При низкотемпературном прогреве они отжигаются, что уменьшает их плотность. Поверхностные состояния второго типа расположены напротив дефектных мест, являясь наиболее рекомбинационно-активными («пятнистая модель» поверхностных состояний Si-SiO<sub>2</sub>). Они более подвержены влиянию примесных атомов, поэтому поведение этих поверхностных состояний при отжиге оказываются более сложными.

Вероятнее всего в процессе роста пленки SiO<sub>2</sub> происходит доокисление SiO<sub>x</sub> на границе раздела Si-SiO<sub>2</sub>, и те дефекты и поверхностные состояния, которые возникли на границе из-за наличия пор или деформации значительно уменьшаются. Кроме этого, происходит доокисление порового пространства, так как диффузия кислорода в окислительном процессе в основном идет через пустоты в диэлектрическом слое, т. е. по порам.

Таким образом, при воздействии водорода на Pd-МДП-структуры с толщинами диэлектрических слоев менее 30 нм, уменьшается не только работа выхода палладия, но и плотность поверхностных состояний даже при комнатных температурах, причем этот эффект обратим после снятия водородного воздействия [9, 10, 12]. Вышеописанное логично объяснить тем, что форма связи атомарного водорода с поверхностью кремния зависит от температуры, при которой идет процесс взаимодействия. Пассивация поверхностных состояний водородом при комнатных температурах может быть связана с образованием связей типа Si-H-Si, энергия активации которых существенно меньше, чем у связей Si-H.

В работах [3, 12] по исследованию водородной чувствительности туннельных Pd-МДП-диодов показано, что основным ее механизмом является пассивация поверхностных состояний при комнатных температурах, т. е. при уменьшении толщины диэлектрического слоя этот механизм становится преобладающим. Для диода со структурой металл-диэлектрик-полупроводник вольтамперные характеристики критическим образом зависят от толщины диэлектрика. Если диэлектрический слой достаточно толстый (например, для системы Si-SiO<sub>2</sub> более 5 нм), то переходом носителей сквозь этот слой можно пренебречь, а МДП-диод представляет собой обычную МДП-емкость. Если же наоборот, диэлектрический слой очень тонкий (менее 1 нм), то он практически не мешает движению носителей между металлом и полупроводником, тогда структура представляет собой барьер Шоттки. Когда диэлектрический слой имеет промежуточную толщину (1 нм < d < 5 нм), то МДП-диод представляет собой прибор третьего класса – туннельный МДП-диод.

Высокая чувствительность к водороду туннельного Pd-МДП-диода объясняется экспоненциальной зависимостью тока диода от высоты барьера. Ток меняется на 2-3 порядка по сравнению с исходным при парциальном давлении водорода в азоте P<sub>H<sub>2</sub></sub> = 15 Па.

Основной причиной, вызывающей изменение высоты барьера является, как указывалось выше, уменьшение плотности поверхностных состояний из-за их пассивации атомарным водородом. Но это характерно лишь для туннельных МДП-диодов и диодов Шоттки на основе ковалентных полупроводников, таких как кремний, фосфид индия, арсенид галлия, аморфный гидrogenизированный кремний, так как определяющее значение приобретают поверхностные дефекты, образующиеся при нанесении металла. Высокая плотность поверхностных состояний

вызывает фиксацию уровня Ферми на поверхности полупроводника, поэтому высота барьера слабо зависит от работы выхода металла.

В работе [3] было описано влияние материала подложки на чувствительность к водороду диодов Шоттки. Диоды были изготовлены осаждением палладия на монокристаллы  $TiO_2$ ,  $ZnO$ ,  $CdS$ ,  $GaP$ ,  $Si$ . Отмечалось, что приборы на основе барьера  $Pd-TiO_2$  и  $Pd-ZnO$  очень чувствительны к водороду. Объясняется это тем, что на уменьшение высоты барьера основное влияние оказывает изменение работы выхода палладия в результате водородной адсорбции, а не уменьшение плотности поверхностных состояний как в случае ковалентных полупроводников. Дело в том, что в таких полупроводниках как  $CdS$ ,  $ZnO$ ,  $TiO_2$ , высота барьера обычно сильно зависит от природы нанесенного металла, причем обнаружена связь между характеристиками поверхности раздела и электроотрицательностью металла, входящего в состав металлоксидного полупроводника [1].

В завершение хотелось бы отметить, что механизм водородной чувствительности  $Pd$ -МДП-ПТ (полевых транзисторов с изолированным затвором) не отличается от механизма водородной чувствительности  $Pd$ -МДП-структур, так как именно  $Pd$ -МДП-структура является газочувствительной частью полевого транзистора. Поэтому, анализируя влияние металла и диэлектрика на чувствительность и быстродействие  $Pd$ -МДП-структур, нет особого смысла анализировать работу полевых транзисторов с изолированным затвором из палладия отдельно. Это еще связано и с тем, что обычно о чувствительности к водороду  $Pd$ -МДП-структур судят по сдвигу (изменению) напряжения плоских зон  $\Delta V_{FB}$ , а изменение порогового напряжения  $V_{пор}$  в полевых транзисторах при воздействии водорода эквивалентно  $\Delta V_{FB}$ .

Таким образом, исследование электронных и адсорбционно-десорбционных процессов, происходящих на поверхности диэлектрических и полупроводниковых пленок МДП- и МП-структур при взаимодействии их с водородом показало существенное влияние состояния поверхности на электрофизические характеристики и надежность газовых сенсоров на их основе. При этом важным является не только защита поверхности полупроводниковых структур от влияния газовой среды, но и получение чувствительных полупроводниковых элементов, благодаря которым можно регистрировать концентрации молекул определенного газа.

В заключение отметим, что в работе исследована физическая природа адсорбционной чувствительности к водороду МДП- и МП-структур, найдены закономерные связи между этой величиной и объемными, и поверхностными свойствами полупроводниковых материалов, что позволит создать сенсоры, достаточно чувствительные для регистрации его концентрации с целью мониторинга рабочих зон и атмосферы городов.

### Література

1. *Волькенштейн Ф.Ф.* Электронные процессы на поверхности полупроводников при хемосорбции / Волькенштейн Ф.Ф. – М.: Наука, 1987. – 432 с.
2. *Киселев В.Ф.* Электронные явления в адсорбции и катализе на полупроводниках и диэлектриках / В.Ф. Киселев, О. В. Крылов. – М.: Наука, 1979. – 236 с.
3. *Ирха В.И.* Полупроводниковые газовые сенсоры / Ирха В.И. – Одесса, 1996. – 92 с.
4. *Вашпанов Ю. А.* Адсорбционная чувствительность полупроводников / Ю. А. Вашпанов, В. А. Смынтына. – Одесса: Астропринт, 2005. – 216 с.
5. А. с. № 1457582 СССР, МКИ<sup>3</sup> G.01 № 27/02. Газовый детектор / И.М. Викулин, В.И. Ирха, Н.И. Крамаренко, С.К. Криськив. – № 4240006; заявл. 04.05.87; опубл. 8.10.88.
6. А. с. № 1720380 СССР, МКИ<sup>3</sup> G.01 №27/02. Устройство для детектирования водорода / И.М. Викулин, В.И. Ирха. – № 4732232, заявл. 11.07.89; опубл. 15.11.91.
7. Пат. 65105 Україна, МПК G01№27/02. Газочувливий сенсор / Вікулін І.М., Ірха В.І., Німцович А.І., заявитель и патентообладатель Одес. нац. акад. связи им. А.С. Попова. – № И 2011 01239; заявл. 04.02.11; опубл. 10.08.11. Бюл. № 15.
8. *Галактионова Н.А.* Водород в металлах / Галактионова Н.А. – М.: Металлургия. – 1967. – 303 с.
9. Мясников М.А. Влияние поверхности структурных превращений твердых тел на гетерогенные физико-химические процессы. В кн.: Физическая химия; под ред. Конотыркина Я.М. – М.: Химия. – 1984. – 248 с.
10. *Ржанов А.Е.* Энергия связи водорода на границах металлического слоя структуры  $Pd-SiO-Si$  / А.Е. Ржанов, В.И. Филипов // Микроэлектроника. – 1990. – Т. 19. – № 1. – С. 106-109.
11. *Robins I.* The logarithmic respons of palladium-gate metal-insulator-silicon field-effect transistors to hydrogen / I. Robins, J.F. Ross, J.E.A. Shaw // J. Appl. Phys. – 1986. – V. 60. -№ 2. – P. 843-845.
12. *Литовченко В.Г.* Основы физики микроэлектронных систем металл-диэлектрик-полупроводник / В.Г. Литовченко, А.П. Горбань. – К.: Наукова думка, 1978. – 916 с.