

**ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ВОДОРОДОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ  
ТУННЕЛЬНЫХ МДП-ДИОДОВ И ДИОДОВ ШОТТКИ**

**ЕЛЕКТРИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ВОДНЕЧУТЛИВИХ ТУННЕЛЬНИХ  
МДП-ДІОДІВ І ДІОДІВ ШОТТКІ**

**ELECTRIC CHARACTERISTICS OF HYDROGEN-SENSITIVE  
TUNNEL MIS DIODES AND SCHOTTKY DIODES**

**Аннотация.** Рассматриваются процессы, происходящие в туннельных МДП-диодах и диодах Шоттки, при их взаимодействии с водородом и его влияние на электрические характеристики таких структур.

**Анотація.** Розглядаються процеси, що проходять в тунельних МДП-діодах і діодах Шотткі, при їх взаємодії з воднем та його вплив на електричні характеристики таких структур.

**Summary.** Processes that appear in tunnel MIS diodes and Schottky diodes during the interaction with hydrogen we considered. Influence of hydrogen on electrical properties of such structures is being revealed.

Влияние адсорбции газов на электронные параметры полупроводников детально изучалось многими отечественными и зарубежными авторами [1...4]. В настоящее время интерес специалистов сместился в область изучения физических свойств полупроводников и полупроводниковых приборов при адсорбции ими различных газов. Но прогресс в этой области невозможен без детального изучения физической природы адсорбционной чувствительности твердых тел. Особую актуальность приобретает разработка физических принципов и математических алгоритмов работы чувствительных адсорбционных элементов. Уже накоплен значительный объем экспериментальных и теоретических результатов исследований взаимодействия молекул газовой фазы с поверхностью полупроводников. Создание полупроводниковых микроэлектронных газовых сенсоров требует значительного объема экспериментальных исследований.

При наличии большого числа работ, связанных с МДП-структурами, чувствительными к водороду [1...7], по водородочувствительным туннельным МДП-диодам и диодам Шоттки существует не так уж много работ. С одной стороны, по-видимому, это связано с тем, что стабильность таких элементов хуже стабильности МДП-структур. Но с другой стороны диоды Шоттки и туннельные МДП-диоды в качестве водородочувствительных датчиков должны быть более эффективны, чем полевые транзисторы с изолированным затвором и МДП-конденсаторы. Во-первых, они проще в изготовлении, а во-вторых, обладают высокой чувствительностью к водороду [3, 4]. Действительно, величина тока диодов экспоненциально зависит от любого изменения высоты барьера Шоттки, а высота барьера – от адсорбции водорода на границе раздела металл-полупроводник [5]. Существующие методы определения газовой чувствительности полупроводниковых материалов не всегда позволяют сравнивать полученные экспериментальные результаты между собой и прогнозировать свойства газовых датчиков. А это создает проблему как при разработке моделей взаимодействия поверхности твердых тел с различными газами (в том числе и водородом), так и в тестировании различных материалов по их газовой чувствительности. Существующие газовые компоненты также отличаются между собой по физико-химическим свойствам и для каждой необходим анализ ее взаимодействия с поверхностью твердого тела. Таким образом, исследование механизмов изменения параметров туннельных МДП-диодов и диодов Шоттки при адсорбционно-десорбционном взаимодействии газовой среды представляет несомненный интерес, как с точки зрения выяснения физического механизма адсорбционной чувствительности данных диодов, так и для создания быстродействующих высокочувствительных газовых сенсоров. Выбор же адсорбционных чувствительных материалов и способов их получения в большинстве случаев зависит от исследователей. При создании полупроводниковых газовых сенсоров в настоящее время используются различные известные методы. Но наибольший интерес представляет создание чувствительных газовых сенсоров с низкой рабочей температурой, выполненных по микроэлектронной технологии. Это позволяет предельно миниатюризировать устройство газоанализатора и уменьшить потребляемую им мощность. Для вы-

полнения этих задач необходимы исходные полупроводниковые материалы, электрические свойства которых можно было бы варьировать в широких пределах. Кроме того, они должны быть достаточно технологичны с воспроизводимыми параметрами при повторении технологических процессов.

В связи с вышеизложенным возникает задача установления физического механизма адсорбционной чувствительности туннельных МДП – диодов и диодов Шоттки к водороду и его влияние на их электрические характеристики. Однако решение такой задачи не описано в литературе.

**Цель данной работы** – исследование природы чувствительности к водороду туннельных МДП-диодов и диодов Шоттки, приводящей к изменению их электрических характеристик.

В основу работы газовых датчиков на основе туннельных МДП-диодов и диодов Шоттки положены два основных механизма: диффузия газа через металлический контакт с образованием на границе раздела металл-полупроводник дипольного слоя, влияющего на высоту барьера Шоттки, и изменение заряда поверхностных состояний на границе раздела металл-полупроводник в присутствии газа. Время переключения датчика из закрытого состояния в открытое при концентрации, например, водорода 400 ppm составляет 30 с, что позволяет создавать водородные датчики. В работе [6] сообщается о возможности детектирования водорода на уровне 10 ppm в азоте. Время отклика датчика составляет порядка 15 мин. при рабочей температуре 22<sup>0</sup>С. В диодах Шоттки в качестве газочувствительного материала используется сернистый кадмий, оксид цинка, диоксид титана, фосфид индия, арсенид галлия с палладиевым контактом. Диоды Шоттки работают при сравнительно невысоких температурах (до 80<sup>0</sup>С). При напылении палладия на поверхность газочувствительного материала наблюдается их химическое взаимодействие, приводящее к исчезновению чувствительности [5]. Недостатком также является нестабильность плотности поверхностных состояний на границе SiO<sub>2</sub>, связанных с проникновением водорода через тонкий слой диоксида кремния SiO<sub>2</sub>. Присущую неселективность описываемых датчиков можно устранить выбором химического состава чувствительного слоя и температурным режимом работы.

Pd-МДП-туннельные диоды были изготовлены на кремниевой подложке ( $\rho = 2 \dots 4 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ ) с термически выращенным слоем диоксида кремния толщиной 1,5...3 нм. Толщина и площадь палладиевого контакта соответственно равнялась 30 нм и  $0,93 \cdot 10^{-2} \text{ см}^2$ . Измерения проводились при различных температурах (от комнатной до 150<sup>0</sup>С) и газовых смесях, содержащих водород, на постоянном и переменном токе в установившемся состоянии при частотах 100 Гц ... 100 кГц. Были исследованы вольтамперные характеристики Pd-SiO<sub>2</sub>-Si(*n*)-диодов до и после водородного воздействия. При температуре 100<sup>0</sup>С и давлении водорода 10 Па ( $U_{\text{фикс}} = -1,4 \text{ В}$ ) обратный ток диода увеличивался с 8 mA в воздухе до 20 mA в водородно-азотной смеси, т.е. в 2,5 раза. При увеличении температуры и фиксированном значении давления водорода 6,7 Па ( $U_{\text{фикс}} = -3 \text{ В}$ ) обратный ток существенно возрастает (в 3 раза при 90<sup>0</sup>С и более чем в 6 раз при 160<sup>0</sup>С). Время отклика таких датчиков прямо пропорционально температуре и обратно пропорционально давлению водорода, время же восстановления обратно пропорционально температуре и прямо пропорционально давлению водорода (см. табл. 1). При увеличении рабочей температуры исследованных датчиков повышается чувствительность и время восстановления, а время отклика – уменьшается. Поэтому определение оптимальной рабочей температуры является одной из важнейших задач при разработке водородочувствительных датчиков.

Таблица 1 – Время отклика и восстановления при различных температурах и давлениях водорода

Температура, <sup>0</sup> С	Давление, Па	Время отклика, мин.	Время восстановления, мин.
108	10	90 % – 1	2,5
		100 % – 4	
60	4,3	90 % – 1,3	0,3
		100 % – 4	
35	4,3	90 % – 0,3	2,0
		100 % – 2	
24	4,3	90 % – 0,1	3,0
		100 % – 1,5	
24	46	90 % – 0,1	4,0
		100 % – 1	

Туннельные Pd-МДП-диоды можно использовать в качестве переключающего устройства, если их последовательно соединить с *p-n*-переходом (структуры Pd-SiO<sub>2</sub>-Si(*n*)-Si(*p*+) или Pd-SiO<sub>2</sub>-Si(*p*)-Si(*n*+)). Такое устройство может детектировать водород и переключать ток при определенных концентрациях водорода, так как вольтамперная характеристика у него имеет S-образную форму (рис. 1, 2). Чувствительность подобных диодов порядка 1 Па водорода в воздухе, время отклика уменьшается с ростом давления и температуры.

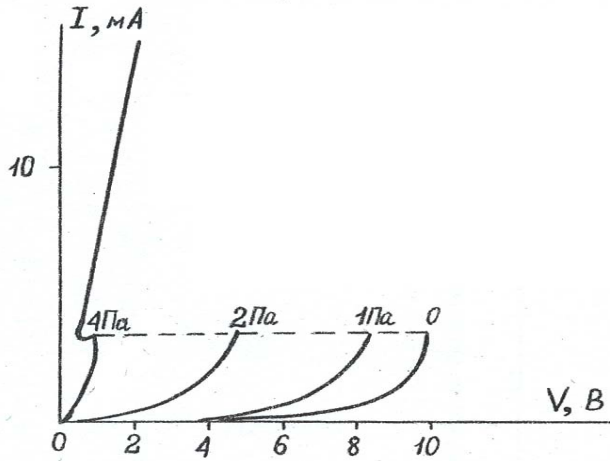


Рисунок 1 –S-образная ВАХ Pd-SiO<sub>2</sub>-Si(*n*)-Si(*p*+)–диода при различных давлениях водорода и температуре 100<sup>0</sup>С (*d*<sub>SiO<sub>2</sub></sub> = 3нм, *d*<sub>Pd</sub> = 15нм)

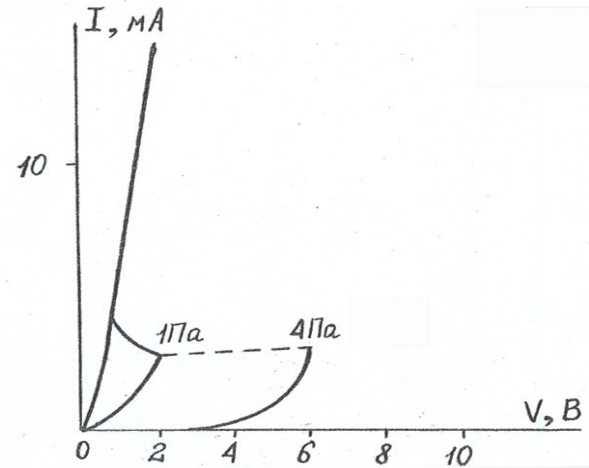


Рисунок 2 –S-образная ВАХ Pd-SiO<sub>2</sub>-Si(*p*)-Si(*n*+)–диода при различных давлениях водорода и температуре 100<sup>0</sup>С (*d*<sub>SiO<sub>2</sub></sub> = 3нм, *d*<sub>Pd</sub> = 15нм)

Газочувствительные диоды Шоттки могут быть созданы на базе большого числа материалов и металлов (Pd, Pt, Au, Ni, Al и т.д.). В таких приборах наблюдалось уменьшение чувствительности к H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, NH<sub>3</sub> и CO согласно ряду металлов (Pd > Pt > Au) [3].

Необходимо отметить, что вместо тонкого (≤ 3 нм) слоя SiO<sub>2</sub> в Pd-МДП-диодах можно применить тонкую пленку Ленгмюра-Блоджет (несколько молекулярных слоев ω-трикосеной кислоты или других органических кислот). Осаждение такой пленки на свежесколотую поверхность кремния предотвращает образование естественного пассивирующего окисла и увеличивает количество ловушек, обусловленных непарными связями на поверхности кремния, что обеспечивает повышение чувствительности к водороду.

При исследовании вольтамперной характеристики Pd-Si-диодов (давление водорода в азоте 15,4 Па) обнаружено, что сила тока увеличивается при водородном воздействии как в прямом так и в обратном направлении. Для туннельных же Pd-МДП-диодов ток увеличивается только в одном направлении: в обратном – для *n*-типа подложки; в прямом – для *p*-типа подложки.

Значения прямых и обратных токов диодов Шоттки до и после водородного воздействия при рабочей температуре 25<sup>0</sup>С даны в табл. 2.

Таблица 2 – Значение прямых и обратных токов диодов Шоттки до и после водородного воздействия

	Прямой ток ( <i>U</i> <sub>фикс</sub> = 1, В)	Обратный ток ( <i>U</i> <sub>фикс</sub> = -4В)
До водородного воздействия	3 · 10 <sup>-7</sup> А	10 <sup>-7</sup> А
После водородного воздействия	3 · 10 <sup>-3</sup> А	7 · 10 <sup>-4</sup> А
Увеличение тока	3 · 10 <sup>4</sup> раз	в 7 · 10 <sup>3</sup> раз

С ростом температуры время адсорбции уменьшается, но такой связи между ростом температуры и временем десорбции как в туннельных диодах, не наблюдается.

Таким образом, исследование природы чувствительности к водороду туннельных МДП-диодов и диодов Шоттки, приводящей к изменению их электрических характеристик, показала, что водородная чувствительность туннельных Pd-МДП-диодов связана с пассивацией поверхностных состояний при комнатных температурах атомарным водородом, что приводит к уменьшению их плотности. Это же характерно и для диодов Шоттки, что описано и в работах [3, 5]. В диодах Шоттки на основе ионных полупроводников, таких как ZnO, CdS, TiO<sub>2</sub> и др. чувствительность связана с изменением работы выхода при адсорбции газа, так как высота барьера обычно сильно зависит от природы нанесенного металла [7].

В заключение отметим, что туннельные МДП-диоды и диоды Шоттки как на ковалентной, так и на ионной полупроводниковой основе являются высокочувствительными к водороду. Дальнейшее исследование и модификация известных диодов, а также применение новых полупроводниковых материалов и каталитических металлов, позволит усовершенствовать эти приборы и улучшить их стабильность. Исследованная природа чувствительности к водороду туннельных МДП-диодов и диодов Шоттки, а также изменение их электрических характеристик при водородном воздействии позволит создать высокочувствительные сенсоры водорода (да и других газов) для регистрации его в окружающей атмосфере.

### **Литература**

1. Ржанов А.Е. Энергия связи водорода на границах металлического слоя структуры Pd-SiO<sub>2</sub>-Si / А.Е. Ржанов, В.И. Филипов // Микроэлектроника. – 1990. – Т.19. – №1. – С. 106-109.
2. Литовченко В.Г. Основы физики микроэлектронных систем металл-диэлектрик-полупроводник / В.Г. Литовченко, А.П. Горбань. – К.: Наукова думка, 1978. – 916 с.
3. Ирха В.И. Полупроводниковые газовые сенсоры / Ирха В.И. – Одесса, 1996. – 92 с.
4. Шарапов В.М. Датчики / [В.М. Шарапов, И.М. Викулин, Ш.Д. Курмашев и др.]. – Черкассы.: Брама, 2008. – 1027 с.
5. Ирха В.И. Физическая природа адсорбционной чувствительности к водороду МДП и МП-структур / В.И. Ирха, И.М. Викулин, С.К. Криськив // Наукові праці ОНАЗ ім. О.С.Попова. – 2011. – № 2. – С. 83-90.
6. Евдокимов А.В. Микроэлектронные датчики химического состава газов / А.В. Евдокимов, М.Н. Муршудли, Б.И. Подлепецкий // Зарубежная электронная техника. – 1988. – № 2 (321). – С. 3-39.
7. Yamamoto N. Effect of various substrates on the hydrogen sensitivity of palladium semiconductor diodes / N. Yamamoto, S. Tomura, T. Matsuoka, H. Tsubomura // J. Surface Sci. – 1984. – V. 146. – №1. – P. 10-16.