

**ПРОЦЕССЫ, ПРОИСХОДЯЩИЕ В ПОЛУПРОВОДНИКАХ
ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ С ГАЗОВОЙ СРЕДОЙ**

**ПРОЦЕСИ, ЩО ПРОХОДЯТЬ В НАПІВПРОВІДНИКАХ
ПРИ ВЗАЄМОДІЇ З ГАЗОВИМ СЕРЕДОВИЩЕМ**

**THE PROCESSES HAPPENING IN SEMICONDUCTORS
AT INTERACTION WITH A GAS MEDIUM**

Аннотация. Рассматриваются процессы, происходящие в полупроводниках при взаимодействии с газовой средой. Определяются их физические механизмы, позволяющие найти информативные параметры процесса.

Анотація. Розглядаються процеси, що проходять у напівпровідниках при взаємодії з газовим середовищем. Визначаються їх фізичні механізми, що дають можливість знайти інформативні параметри процесу.

Summary. Electro-chemical processes in semiconductors during a changing of concentrations of a components of a gas mixture are considered. Physical analogues for exposition of these processes which allow to set informative parameters are offered.

Стремительное развитие микро-и нанoeлектроники создает большие возможности для широкой автоматизации самых разнообразных процессов в промышленности, в научных исследованиях, в быту. Их реализация в значительной мере определяется возможностями устройств для получения информации о регулируемом параметре или процессе. Это касается и устройств, применяемых для определения содержания различных газов в окружающей среде. Но для создания таких устройств необходимо проводить большие исследования электронных и адсорбционно-десорбционных процессов, происходящих на поверхности металлических, диэлектрических и полупроводниковых пленок при взаимодействии их с окружающей газовой средой. Это связано с существенным влиянием состояния поверхности на электрические характеристики и надежностью целого ряда приборов. При этом в практическом отношении важными являются не только исследования, направленные на защиту поверхностей от влияния газовой среды, но и наоборот, получение чувствительных полупроводниковых элементов, способных преобразовать концентрацию определенного газа в электрический сигнал.

Область применения датчиков и анализаторов газов всё время возрастает. Это связано с появлением новых отраслей промышленности, в которых контроль за окружающей средой имеет важнейшее значение при создании новых качественных материалов и приборов микро-и нанoeлектроники, для безопасности людей, работающих в окружении вредных газов и т.д.

Самими перспективными газочувствительными сенсорами являются приборы на основе полупроводниковых материалов, так как они могут обеспечить лучшую чувствительность, селективность и быстродействия при значительно меньших рабочих температурах и энергозатратах. Кроме этого, миниатюризация и включение таких элементов в интегральные схемы позволит вывести развитие и разработку газоанализаторов на более высокий уровень. Для выполнения 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. Общей проблемой при разработке газовых датчиков, чувствительных к различным газам, а также для их использования является необходимость иметь четкие представления о протекающих в них физико-химических процессах при воздействии на них определенного газа и механизмах газовой чувствительности.

В основе работы полупроводниковых газовых сенсоров лежит явление адсорбции газов поверхностью полупроводника. Оно детально изучалось многими отечественными и зарубежными авторами [1...5] и вызывается наличием нескомпенсированного силового поля, находящегося на границе раздела газ – твердое тело. Явление адсорбции сопровождается всегда уменьшением свободной энергии, т.е. является экзотермическим процессом. По мере установления равновесия между поверхностью и газовой фазой адсорбция уменьшается. Однако общих физических

механизмов для описания процессов, происходящих в полупроводниках при их взаимодействии с газовой средой в литературе не описано. Поэтому исследование физических механизмов процессов адсорбции молекул различных газов на поверхности полупроводниковых материалов сохраняет свою актуальность и необходимость для дальнейшего развития полупроводниковой электроники. В связи с вышеизложенным, возникает задача установления процессов, происходящих в полупроводниках при их взаимодействии с газовой средой, определение их физических механизмов, позволяющих определить информативные параметры.

Цель данной статьи – исследование физической природы процессов, происходящих в полупроводниках при их взаимодействии с газовой средой [1, 3]:

Процесс взаимодействия газа с поверхностью полупроводника состоит из следующих стадий:

1. Физическая адсорбция, обусловленная силами электростатического происхождения. При этом энергия связи адсорбированной молекулы газа с поверхностью полупроводникового материала составляет 0,01...0,1 эВ.

2. Химическая адсорбция, обуславливаемая ковалентными силами, приводящими к химическому соединению молекулы газа с твердым телом. Энергия связи при этом достигает нескольких эВ.

3. Изменение поверхностных (и объемных) электрофизических свойств самого полупроводника (контактной разности потенциалов, потенциального барьера, работы выхода, электропроводности и т.д.)

В полупроводниках при протекании процесса хемосорбции молекул или атомов анализируемого газа на поверхности адсорбента возникает заряд [1]. Величина и знак этого заряда зависят от типа молекул газа (акцепторные или донорные), степени заполнения ими поверхности в результате физической адсорбции, а также положения уровня Ферми полупроводника (типа проводимости).

У полупроводников *n*-типа, таких как CdO, ZnO, SnO₂, Nb₂O₅, при протекании процесса хемосорбции на их поверхности молекулы газов – акцепторов электронов (хлор, йод, озон, кислород и др.) адсорбированные молекулы и атомы газов локализуют электроны проводимости около поверхности полупроводника. Это приводит к уменьшению количества подвижных электронов проводимости в объеме полупроводника, а следовательно, и к уменьшению его электропроводности.

При хемосорбции газов – доноров (пропан, водород, оксид углерода) в приповерхностном слое полупроводника локализуются дырки, что соответственно приводит к увеличению количества электронов проводимости и электропроводности. При использовании в качестве адсорбента полупроводников *p*-типа (оксиды никеля, железа, меди) описанные процессы носят аналогичный характер с учетом изменения знака носителей заряда. Эти процессы иллюстрируются диаграммой искривления энергетических зон у поверхности полупроводника *n*-типа при адсорбции газа – акцептора (рис. 1,а) и полупроводника *p*-типа при адсорбции газа – донора (рис. 1,б) [3].

У большинства полупроводниковых газочувствительных датчиков в качестве выходного параметра измерительного преобразователя служит его электропроводность. Её очень просто измерить и она высокочувствительна к изменениям свойств полупроводника. Характер изменения электропроводности (сопротивления) в таких датчиках приведен на рис. 2 [6]. Понятно, что количество адсорбированных молекул газа *N* на поверхности полупроводника будет сильно зависеть от внешних факторов – давления газа *P* (концентрации) и рабочей температуры полупроводника *T*. Следовательно, можно связать выходное сопротивление *R* с входным информативным параметром – давлением газа *P* (его концентрацией) – $R = f(P)$.

Необходимым условием работы газового датчика адсорбционного типа является повышенная температура чувствительного элемента, потому что она обеспечивает активацию процессов адсорбции – десорбции, селективность и чувствительность к определенному газу в связи с различием в энергиях активации процессов адсорбции того или иного газа. Причем, при слишком низкой температуре чувствительного элемента продукты реакции не будут десорбироваться с поверхностью преобразователя, поверхность нельзя восстановить для нового цикла измерений, что в свою очередь будет препятствовать дальнейшей адсорбции измеряемого газа. При высокой же температуре измеряемый газ не сможет адсорбироваться на поверхности преобразователя. Следовательно, необходим выбор оптимальной рабочей температуры чувствительного элемента [7]. Кроме того, используемый в качестве чувствительного элемента полупроводниковый материал должен селективно реагировать на измеряемый газ, обладать устойчивыми термодинамическими, химическими и электрофизическими характеристиками.

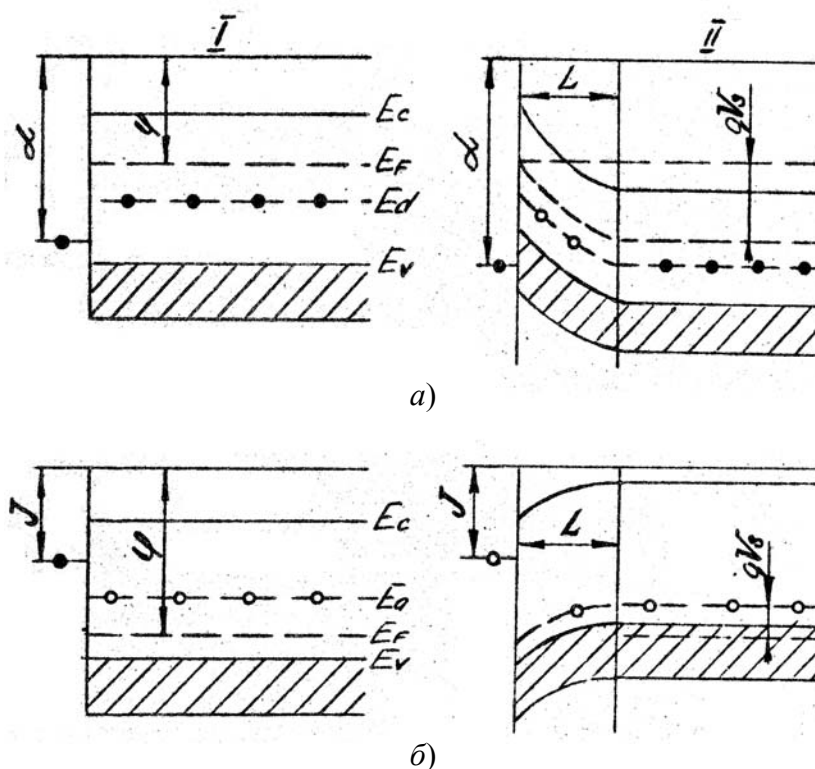


Рисунок 1 – Искривление энергетических зон при хемосорбции газов на поверхности полупроводников *n*-типа (а) и *p*-типа(б): I – до хемосорбции; II – после хемосорбции (α – средство к электрону адсорбируемой молекулы; φ = работа из полупроводника; qV_s – образовавшийся потенциальный барьер; J – ионизационный потенциал адсорбируемой молекулы ; L – область поверхностного заряда)

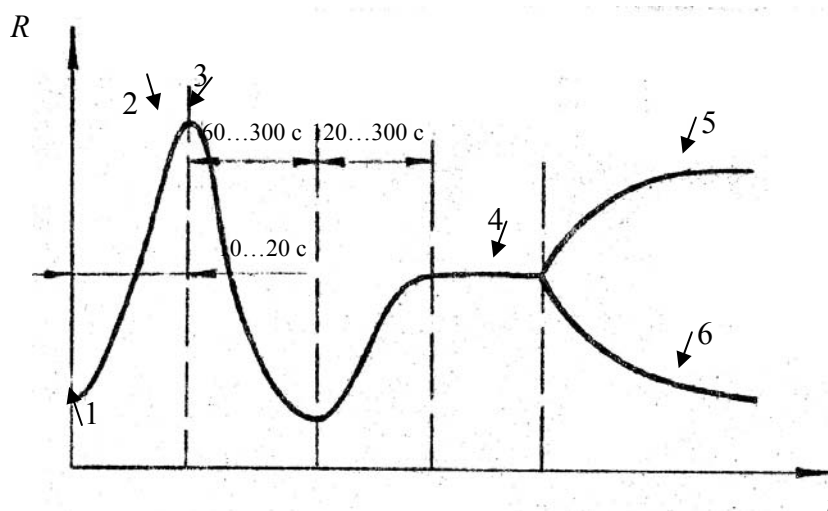


Рисунок 2 – Изменение сопротивления полупроводникового адсорбционного датчика во времени: 1 – начальное сопротивление; 2 – начальный участок пропускания газа; 3 – изменение за счет содержания влаги и влияния примесных газов; 4 – устойчивое состояние; 5 – адсорбция акцепторного газа; 6 – адсорбция донорного газа (5, 6 – кривая адсорбции Ленгмюра)

Наиболее широкое применение в качестве чувствительного элемента в полупроводниковых газовых датчиках нашли полупроводниковые оксиды металлов, такие как оксиды цинка, олова, титана, циркония, кобальта. В области рабочих температур (до 900 К) электропроводность оксидов определяется примесными атомами (как собственными, так и чужеродными). Как правило, оксиды металлов нестехиометричны, и поэтому дефекты их структуры являются центрами адсорбции газа. Этим и определяется активность оксидов и их избирательность к определенным газам. Если оксиды имеют в своем составе катионы металлов с недостроенными *d*-оболочками, то они обладают повышенной избирательной способностью. К таким материалам относятся оксиды переходных металлов.

Электрофизические свойства полупроводникового материала существенно зависят от изменения его химического состава. Источниками свободных зарядов могут быть как посторонние включения, так и избыточные относительно стехиометрического состава атомы вещества. Поэтому в качестве чувствительного элемента в газовых датчиках используются легированные полупроводники. Легирующие примеси, избыток тех или иных ионов по сравнению со стехиометрическим составом вещества резко изменяют не только электропроводность материала, но и определяют знак носителей заряда в нем. Изменения адсорбции частиц газа на поверхности оксидов металлов зависят как от локальных, так и коллективных свойств поверхности. Доминирующая роль того или другого механизма определяется концентрацией и химической природой, введенной в объем или на поверхность примеси. При адсорбции молекул, химическая активность которых меньше, чем атомов, преобладает коллективный механизм [6].

Примесными могут быть как атомы металла, который образует оксид, так и вакансии кислорода в решетке оксида. В качестве примесей могут выступать и ионы другого металла, которые находятся в другом валентном состоянии, чем валентное состояние ионов металла в оксиде. Это состояние вызывает переход некоторых ионов оксида в другое валентное состояние (например, ионы титана Ti^{4+} в оксиде железа Fe_2O_3 вызывают переход некоторых ионов Fe^{3+} в состояние Fe^{2+} . При поверхностном легировании пленок оксидов металла атомами чужеродных металлов независимо от их валентности происходит увеличение как электропроводности оксидов *n*-типа, так и их чувствительности. Т.е. такие металлы являются центрами адсорбции акцепторных частиц. В табл. 1 приведены значения чувствительности, в зависимости от типа легирующей примеси с указанием оптимальной рабочей температуры материала, выраженные в относительных единицах [8].

Таблица 1 – Чувствительность полупроводниковых газовых датчиков на основе диоксида олова в зависимости от типа легирующей примеси

| Материал | Измеряемый газ и температура | | | | | | | |
|------------------|------------------------------|-----|---------------------|-----|------------------------------------|-----|-----------------------|-----|
| | 0,02% CO | Т,К | 0,8% H ₂ | Т,К | 0,2% C ₃ H ₈ | Т,К | 0,5% C H ₄ | Т,К |
| SnO ₂ | 4 | 623 | 37 | 473 | 49 | 623 | 20 | 723 |
| +Pt | 136 | 293 | 3600 | 293 | 38 | 548 | 19 | 573 |
| +Pd | 12 | 293 | 119 | 423 | 75 | 523 | 20 | 598 |
| +Ag | 8 | 373 | 666 | 373 | 89 | 623 | 24 | 673 |
| +Cu | 7 | 423 | 98 | 573 | 48 | 598 | 20 | 623 |
| +Ni | 7 | 473 | 169 | 523 | 67 | 573 | 9 | 623 |

Увеличение примесной проводимости оксидов *n*-типа при хемосорбции донорных частиц предполагает, что адсорбционными центрами для них могут быть электроотрицательные атомы материала, например, регулярные ионы кислорода решетки.

Для ускорения реакций, указанных выше, можно выделить некоторые общие правила подбора наиболее активных полупроводниковых материалов:

- каталитическая активность основного материала чувствительного элемента газового датчика зависит от значения и знака электропроводности, определяющейся положением уровня Ферми;

- с целью роста скорости акцепторной реакции в полупроводник необходимо ввести примеси, повышающие его электронную проводимость, а для увеличения донорной реакции – примеси, повышающие его дырочную проводимость;

- каталитическая активность тем выше, чем выше работа выхода электрона, т.е. чем ниже уровень химического потенциала электронов;

– каталитическая активность полупроводника обратно пропорциональна ширине запрещенной зоны, которая определяется степенью ионной связи, атомными весами элементов, образующих полупроводник, их поляризуемостью.

Необходимо также отметить, что чувствительность пленочных газочувствительных элементов немного выше, чем объемных монокристаллов, а у поликристаллических пленок она существенно выше, чем у монокристаллических [3, 4, 5]. Структура поликристаллических пленок с атомарноразупорядоченными поверхностями более чувствительна к хемосорбции, чем монокристаллическая, так как при давлении порядка 10^{-6} Па плотность поверхностных состояний в поликристаллической пленке достаточно велика для заметного изменения проводимости. В тонких пленках адсорбция газов проявляется при более низких парциальных давлениях, так как изменение концентрации носителей заряда в зоне проводимости не будет шунтироваться объемом, в котором для заметного изменения концентрации носителей необходимы более высокие давления газов. Зависимость между плотностью электрического заряда δ на поверхности и давлением P в условиях адсорбционного равновесия при малых заполнениях поверхности имеет вид [3]:

$$\delta = \frac{e}{\nu s} \left[\exp\left(-\frac{E_E - E_D}{kT}\right) - \exp\left(-\frac{E_A - E_F}{kT}\right) \right] P, \quad (1)$$

где ν – коэффициент, связанный с природой адсорбированных частиц и степенью заполнения поверхности; s – эффективная площадь хемосорбированной частицы; E_A , E_D – энергетические уровни акцепторных и донорных частиц соответственно; E_F – уровень Ферми.

Как видно из (1), значение и знак поверхностного заряда, возникающего при хемосорбции, зависят не только от природы хемосорбированных частиц и степени заполнения поверхности, но и от положения уровня Ферми, т.е. от состояния всей системы в целом. На рис. 3 показана зависимость δ от E_F [3]. Смещая уровень Ферми (например, легированием) при неизменных других условиях (давлении, температуре) можно управлять зарядом поверхности полупроводника, т.е. производить поиск материалов чувствительных элементов газочувствительных датчиков.

Желаемый характер проводимости в твердых оксидных электролитах можно получить путем ввода в базисный оксид примеси, имеющей с основным оксидом общий анион, а катион – меньшей валентности [1]. При этом в кристаллической решетке основного оксида возникают ионные дефекты в той ее части, в которой образуется дефицит ионов. Тип и количество дефектов определяются характером примеси и ее концентрацией. При такой структуре твердого раствора его проводимость обусловлена миграцией анионов кислорода через вакансии под влиянием электрического поля.

Возникновение электронной проводимости в оксидных электролитах связано с возникновением в решетке твердого раствора электронов проводимости, образующихся в результате восстановления катионов $Me^z \rightarrow Me^{z+1} + \Theta$. При этом часть анионов удаляется из решетки твердого оксида (проводимость n -типа).

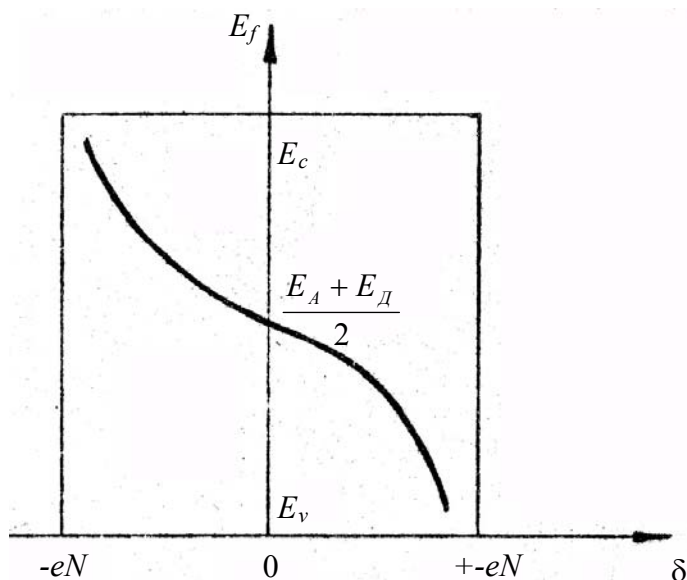


Рисунок 3 – Зависимость плотности электрического заряда δ на поверхности полупроводника от положения уровня Ферми E_F (N – концентрация хемосорбированных частиц с различным типом связи с поверхностью)

Появление дырочной проводимости связано с окислением катионов, т.е. с потерей ими электронов $Me^z \rightarrow Me^{z+1} + \oplus$. Общая проводимость оксидных электронов может быть представлена как

$$\delta = \delta_u + \delta_{\oplus} + \delta_{\ominus} . \quad (2)$$

Характер проводимости электролитов существенно зависит от технологических параметров материала – содержания примесей, размера зерен и т.д.

Температурная граница применимости твердоэлектролитных газовых датчиков находится на уровне 400 К, ниже этой температуры проводимость электролита сравнима с проводимостью диэлектрика. Поэтому на свойства кислородионных электролитов при пониженных температурах влияют электронные процессы, обусловленные примесными и структурными дефектами. Однако авторами [9] в теории твердых электролитов электронам отводится роль второстепенных носителей заряда. Кроме того, в качестве связующего элемента электродных реакций на границах поли- и монокристаллических твердых электролитов целесообразно использовать химический потенциал электронов, а не «химический потенциал кислорода», что лишено физического смысла. В электрохимической форме - это уровень Ферми E_F , который по определению при абсолютном нуле температур отделяет свободные состояния от занятых. Следовательно, твердые электролиты с кислородной проводимостью можно описывать в рамках зонной теории твердого тела.

С учетом вышеизложенного твердые электролиты – это диэлектрики с большой запрещенной зоной $E = 4...6$ эВ, положение уровня Ферми в которых зависит от термодинамического потенциала кислорода на границах кристалла. Таким образом, твердые электролиты – не просто диэлектрики, а кристаллические фазы с ионной проводимостью, обусловленной высокой плотностью вакансий кислорода (до 10^{28} м^{-3}) в анионной подрешетке электролита.

При частичной диссоциации электролита уменьшается плотностью электронных состояний в валентной зоне, что приводит к переходу электронов в зону проводимости. Такой процесс повышает уровень Ферми в запрещенной зоне диэлектрика. Твердый электролит по аналогии с полупроводниками можно рассматривать как примесный полупроводник, в котором содержание донорной (акцепторной) примеси зависит от парциального давления кислорода в окружающей среде.

В заключение можно сказать следующее: в работе представлены исследования о физической природе процессов, происходящих в полупроводниках при их взаимодействии с газовой средой. Таким образом, в результате рассмотрения физических процессов, происходящих на поверхности и в объеме полупроводника, при адсорбции на нем газов, можно выделить следующие выходные информативные параметры, которые изменяются в процессе адсорбции и несут как качественную, так и количественную информацию о подлежащем измерению входном параметре: поверхностная проводимость, объемная проводимость, работа выхода, каталитическая активность полупроводника, поверхностный потенциал, емкость области пространственного заряда, концентрация и подвижность носителей заряда, масса адсорбированных молекул и их концентрация, теплота адсорбции, интенсивность и спектр люминесценции, коэффициенты отражения и поглощения.

Литература

1. Киселев В.Ф. Электронные явления в адсорбции и катализе на полупроводниках и диэлектриках / В.Ф. Киселев, О.В. Крылов. – М.: Наука, 1979. – 236 с.
2. Вашпанов Ю.А. Адсорбционная чувствительность полупроводников / Ю.А. Вашпанов, В.А. Смынтына. – Одесса: Астропринт, 2005. – 216 с.
3. Волькенштейн Ф.Ф. Электронные процессы на поверхности полупроводников при хемосорбции / Волькенштейн Ф.Ф. – М.: Наука, 1987. – 432 с.
4. 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.
5. Ирха В.И. Электрические характеристики водородочувствительных туннельных МДП-диодов и диодов Шоттки / В.И. Ирха, И.М. Викулин, В.Ф. Михалаки // Наукові праці ОНАЗ ім. О.С.Попова. – 2012. – №1. – С. 53-56.
6. Таланчук П.М. Полупроводники и твердоэлектролитные сенсоры / [П.М. Таланчук, Б.А. Шматко, Л.С. Заика, О.Е. Цветкова]. – К.: Техніка, 1992. – 224 с.
7. Windishmann H. A model for the operation of a thin film SnO conductance – modulation carbon monoxide sensor / H. Windishmann, P. Mark // J. Electrochem. Soc. – 1979. – V.126. – № 4. – P. 627-633.
8. Ирха В.И. Полупроводниковые газовые сенсоры/ Ирха В.И. – Одесса, 1996. – 92 с.
9. Унше Е.М. Твердые электролиты / Е.М. Унше, Н.Г. Букун. – М.: Наука, 1977. – 175 с.