

**ВЛИЯНИЕ МЕТАЛЛОВ И ДИЭЛЕКТРИКОВ
НА ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ МДП-СТРУКТУР К ВОДОРОДУ**

**ВПЛИВ МЕТАЛІВ ТА ДІЕЛЕКТРИКІВ
НА ЧУТЛИВІСТЬ МДН-СТРУКТУР ДО ВОДНЮ**

**INFLUENCE OF METALS AND INSULATORS
ON HYDROGEN-SENSITIVITY OF MIS-STRUCTURES**

Аннотация. Рассматривается возможность использования металлов различной толщины и диэлектриков в МДП-структурах, чувствительных к водороду.

Анотація. Розглядається можливість використання металів різної товщини та діелектриків у МДН-структурах, чутливих до водню.

Summary. Probability of using of metals and insulators of various thickness in hydrogen-sensitive MIS-structures.

В настоящее время датчики различных газов широко применяются практически во всех отраслях народного хозяйства, особенно при производстве жидкого воздуха и аммиака, на нефтеперерабатывающих предприятиях, в шахтах, на атомных электростанциях, в военной технике и т.д. Область применения датчиков и анализаторов все время возрастает. Это связано с появлением новых отраслей промышленности, в которых контроль за окружающей средой имеет важное значение при создании новых материалов и приборов микро- и нанoeлектроники, для безопасности людей, работающих в окружении вредных газов и т.д. Существует множество различных детекторов, чувствительных и к водороду. Это чаще всего резистивные детекторы, изменяющие свое сопротивление при адсорбции газа, и МДП-структуры (металл – диэлектрик – полупроводник), изменяющие свою емкость или проводимость канала. Наиболее перспективными являются полупроводниковые датчики, так как имеют минимальные размеры, просты в изготовлении и легко стыкуются с последующими электронными устройствами, менее энергозатратны. Кроме того, миниатюризация и включение таких элементов в интегральные схемы позволит вывести разработку газоанализаторов на более высокий уровень. А для этого необходимы исходные материалы, свойства которых можно было бы изменять в широких пределах. Кроме того они должны быть воспроизводимыми параметрами при повторении технологических процессов. Общей проблемой при разработке газовых датчиков (в том числе и чувствительных к водороду) являются не только физико-химические процессы, протекающие в них при адсорбции газов, и механизмы газовой чувствительности, но и определение оптимальных толщин металлов и диэлектрических слоев для получения наибольшей чувствительности. К настоящему времени опубликовано большое количество работ, посвященных исследованию физико-химических процессов на поверхности твердых тел [1...4]. Однако о конкретном использовании металлов различной толщины и диэлектриков в МДП-структурах, чувствительных к водороду, данные отсутствуют и решение данной задачи в литературе не описано.

Цель данной работы – определение возможности использования различных металлов и диэлектриков оптимальной толщины в МДП-структурах, чувствительных к водороду, для получения максимальной чувствительности сенсора.

Газочувствительные сенсоры на основе структуры металл – диэлектрик -полупроводник (МДП) представляют собой конденсаторы или транзисторы, характеристики которых (полная емкость или пороговое напряжение) изменяются под действием анализируемого газа [5...8]. Их работа основана на явлении каталитической адсорбции некоторыми металлами или их сплавами молекул газа с последующей их диссоциацией.

При адсорбции определенного газа поверхностью металла изменяется его работа выхода [2]. Этим свойством и можно воспользоваться для измерения концентрации данного газа. В качестве металлического электрода в водородных сенсорах на основе МДП-структур используется палладий (реже платина), что связано с его уникальными свойствами по отношению к водороду.

В качестве полупроводниковой основы для Pd-МДП-структур чувствительных к водороду в основном применяется кремний (*n*- или *p*-типа) с ориентацией (100) и удельным сопротивлением в диапазоне 4...24 Ом·см [5].

Выбор кремния в качестве основы связан прежде всего с тем, что в настоящее время он является наиболее исследованным и удобным в использовании с технологической точки зрения, так как он выдерживает достаточно высокие (до 1000°C) температуры при обработке, на нем можно выращивать или получать диэлектрические слои с хорошими электрическими свойствами, кроме того, плотность поверхностных состояний на границе раздела кремний-диэлектрик сравнительно мала и может быть уменьшена до $10^{10} \text{ см}^{-2}\text{эВ}^{-1}$ при дальнейшей технологической обработке.

В работе [1, 5] в качестве полупроводниковой основы предлагается использовать кристаллы A^3B^5 , в частности InP и GaAs соответственно. По мнению ее авторов соединения A^3B^5 очень перспективны для создания приборов микро- и оптоэлектроники, СВЧ-техники и т.д. Поэтому использование соединений A^3B^5 для создания водородочувствительных приборов на основе МДП-структур может расширить возможности этих приборов. Однако, одной из главных проблем является получение таких диэлектрических слоев на поверхности полупроводников типа A^3B^5 , чтобы плотность поверхностных состояний на границе полупроводник-диэлектрик имела минимальное значение. В [1] плотность поверхностных состояний равна $5 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}\text{эВ}^{-1}$, что на порядок больше чем у кремниевых МДП-структур. В работе [4] во избежание высокотемпературного нагрева (выше 500°C), который приводит к декомпозиции и сильному разрушению кристаллической структуры на поверхности GaAs, диэлектрический слой Ge_3N_4 наносится методом химического осаждения из газовой фазы.

Все эти технологические трудности приводят к тому, что в настоящее время в качестве диэлектрических слоев обычно применяются или двуокись кремния SiO_2 или нитрид кремния Si_3N_4 на кремниевой подложке.

Тем не менее, несмотря на технологические трудности появилась необходимость в применении других диэлектриков типа TiO_2 , SnO_2 , BN, так как использование этих диэлектриков позволяет улучшить характеристики газочувствительных элементов на основе МДП-структур и расширить их возможности. Одной из важнейших проблем в разработке газочувствительных датчиков является проблема линеаризации зависимости изменения напряжения плоских зон ΔV_{FB} от давления водорода P_{H_2} . Как отмечено в работах [5, 6] при $P_{H_2} < 10$ Па эта зависимость имеет вид

$\Delta V_{FB} \approx \sqrt{P_{H_2}}$, а при $P_{H_2} \approx 10^2$ Па - $\Delta V_{FB} = \text{const}$. Применение TiO_2 в качестве диэлектрического слоя позволяет расширить диапазон измеряемых давлений водорода. Кроме подбора диэлектриков, для этих целей можно подбирать и металл затвора, о чем будет сказано далее. Использование же SnO_x в системе позволяет измерять давление кислорода, а BN и Al_2O_3 – стабилизировать характеристики приборов.

Использование многослойных диэлектриков, таких как Si_3N_4 - SiO_2 , Al_2O_3 - SiO_2 , BN- SiO_2 и BN- Si_3N_4 - SiO_2 позволяет улучшить и стабильность работы элементов и их быстродействие, так как при водородном воздействии имеет место дрейф водорода в слои SiO_2 [7], что отрицательно сказывается на электрических параметрах приборов на основе МДП-структур. Поскольку диэлектрические слои нитрида бора (BN) и нитрида кремния (Si_3N_4) практически "непрозрачны" для водорода, то структуры Pd-BN- Si_3N_4 - SiO_2 -Si представляют собой наиболее подходящий вариант для применения в качестве водородных датчиков.

Чувствительность и времена отклика Pd-МДП-транзисторов с различными диэлектрическими слоями при постоянном давлении водорода ($P_{H_2} = 1000$ Па) и $t^\circ = 23^\circ\text{C}$ указаны в табл.1.

Таблица 1 – Чувствительность и времена отклика Pd-МДП-транзистора с различными слоями диэлектрика

	Образец А	Образец В	Образец С
ΔI (мА)	3000	1000	64
$t_{\text{откл}}$ (с)	270	120	120

Образец А – Pd- Si_3N_4 - SiO_2 – слой; $d_{Si_3N_4} = 117$ нм; $d_{SiO_2} = 46$ нм.

Образец В – Pd-BN- SiO_2 – слой; $d_{BN} = 100$ нм; $d_{SiO_2} = 87,5$ нм.

Образец С – Pd-BN-Si₃N₄-SiO₂ – слой; d_{BN} = 100 нм, d_{Si₃N₄} = 100 нм; d_{SiO₂} = 82,5 нм.

Сравнительные характеристики структур Pd-SiO₂-Si (А) и Pd-Al₂O₃-SiO₂-Si (В) при температуре $t^p = 75^\circ\text{C}$ и воздействии водорода даны в табл. 2. Диапазон измеряемых давлений водорода 0 ... 50 Па.

Таблица 2 – Чувствительность и быстродействие структур А и В при воздействии водорода

Давление H ₂ (Па)	1	2,5	5	10	50
для А- ΔV (мВ)	240	290	340	440	540
для В- ΔV (мВ)	180	210	260	310	370
для А – t _{откл} (с)	500(50%)	180(50%)	120(50%)	100(50%)	60(50%)
	600(90%)	360(90%)	300(90%)	250(90%)	200(90%)
для В- t _{откл} (с)	120(50%)	60(50%)	50(50%)	35(50%)	20(50%)
	300(90%)	120(90%)	меньше минуты (90%)	меньше минуты (90%)	меньше минуты (90%)

Как видно из табл. 2, применение слоя Al₂O₃ позволяет в несколько раз уменьшить времена отклика и устранить дрейф нулевой точки за счет своей "непрозрачности" для водорода. Стабильность Pd-Al₂O₃-SiO₂-Si-структур – несколько мВ за 20 часов непрерывной работы.

Толщины применяемых диэлектрических слоев могут меняться в широком диапазоне 6...120 нм. Это позволяет использовать один из двух или сочетание механизмов водородной чувствительности в зависимости от поставленной задачи [2, 3, 5, 6].

Особенно важным для МДП-структур, чувствительным к различным газам является выбор металла электрода. Форма этого электрода и различные его модификации в значительной степени определяют чувствительность, селективность, стабильность и быстродействие приборов на основе МДП-структур. Металлом для электрода водородочувствительного сенсора был выбран палладий, целесообразность выбора которого отмечалась в [3, 5]. Толщина слоя палладиевого электрода в большинстве работ равна 100 нм, что позволяет использовать этот слой в качестве контакта без дополнительных трудностей, и в то же время такая толщина еще незначительно влияет на быстродействие водородочувствительного сенсора.

Можно использовать и еще более толстые слои палладия ~ 400 нм. Однако, для увеличения быстродействия применяются более тонкие слои, толщина которых лежит в диапазоне 30...50 нм, [5, 6], и даже слои с толщиной 3 нм как в [1]. Такое уменьшение толщин палладиевого электрода мотивировалось соображением, что чувствительность к водороду Pd-МДП-структуры связана с явлениями на поверхности палладия и на границе палладий-диэлектрик, а объемные эффекты вторичны. Оценка толщины активного слоя палладия, которая уже позволяет регистрировать водород, основана на измерениях работы выхода металла для барьеров Шоттки. Было обнаружено, что высота барьера Шоттки связана приблизительно с 5...10 монослоями металла, т. е. толщина металла в таком случае порядка 3... 5 нм [6].

Как видно из табл. 3, структуры со сверхтонкими слоями палладия дают значительный выигрыш во временах отклика (~ 2 раза) и временах восстановления (~ 10 раз), однако в этом случае чувствительность также уменьшается.

Необходимо отметить, что при насыщении палладиевого электрода водородом, происходит образование β-гидрида палладия PdH [9]. Кристаллическая решетка палладия при формировании β-гидрида увеличивается в размерах, возникают механические напряжения, начинается рост трещин, образуются вздутия и палладиевый электрод постепенно разрушается и отделяется от диэлектрика. Приблизительно то же, только в меньшей степени, происходит и с платиновыми электродами [3]. Во избежание этого нежелательного явления в ряде работ исследовались возможности:

а) формирования многослойных электродов, таких как Pd-Al-Pd, Pd/Pt, Pd/Ti, Au/Pd, Pt/Pd [5], что улучшает адгезию, но уменьшает чувствительность элементов в результате водородного воздействия (см. табл. 4);

б) использование сплава палладия с серебром и золотом, палладия с серебром, палладия с никелем, палладия с никелем, серебром, платиной в качестве электродов для регистрации водорода [3].

Таблица 3 – Чувствительность и быстродействие Pd-МДП-структур к водороду в зависимости от толщины слоя Pd и диэлектрика

	Толщина палладиевого слоя			
	30 нм		3 нм	
Толщина слоя SiO ₂	27,5 нм	7,5 нм	11,5 нм	7,5 нм
тип Si	<i>n</i>	<i>n</i>	<i>p</i>	<i>n</i>
Изменение напряжения плоских зон (В)	0,73	0,84	0,18	0,12
Время отклика (с)				
50 %	32	17	15	25
90 %	64	40	44	50
Время востанов. (с)				
50 %	100	500	20	82
90 %	2570	2570	113	662

Таблица 4 – Влияние многослойных электродов на чувствительность и быстродействие МДП-структур

Толщины слоев из платины и палладия	Pd(30 нм)	Au(30 нм)	Pt(30 нм)	Pt(30 нм)	Pd(30 нм)
		Pd(30 нм)		Pd(30 нм)	Pt(30 нм)
Чувствительность (ΔV_{FB}) для $P_{H_2} = 50$ Па в воздухе при $t^\circ = 150^\circ C$ (В)	0,38	0,17	0,11	0,11	0,38
<i>t</i> отклика (с)	10	100	60	45	12
<i>t</i> восстановления (с)	120	360	300	90	90

Так как платина при наводораживании менее предрасположенна к разрушению, кроме того, как показано в работе [9], использование платины в качестве водородочувствительного электрода позволяет линеаризовать ΔV_{FB} от P_{H_2} в области более высоких давлений водорода, то использование платиновых электродов может улучшить электрические характеристики сенсоров и расширить их возможности. В работе [9] было проведено сравнение между чувствительностью к водороду палладиевых и платиновых электродов. показано, что Pd-МДП-структуры эффективнее использовать в диапазоне давлений $10^{-2} \dots 150$ Па при температуре

$t^\circ = 152^\circ C$. Давление газовой среды ($P_{H_2} + P_{O_2} + P_{Ar}$) в измерительной ячейке равно $1,5 \cdot 10^5$ Па, давление кислорода $P_{O_2} = 20000$ Па. В табл. 5 приведены данные о чувствительности времени отклика водородочувствительных МОП-структур при различных давлениях водорода для палладиевого и платинового электродов.

Таблица 5 – Чувствительность и быстродействие водородочувствительных МОП-структур с Pd-и- Pt-электродами

	Pd-МОП-структура			Pt-МОП-структура
P_{H_2} (Па)	2,4	9	44	При указанных давлениях нет чувствительности к водороду
ΔV_{FB} (мВ)	160	410	490	
<i>t</i> откл. (мин.)	1	0,17	0,16	
<i>t</i> восст. (мин.)	Порядка 1 минуты			

При давлениях водорода менее 150 Па Pt-МОП-структуре не дают отклика. Поэтому такие структуры рациональнее использовать при давлениях водорода, превышающих давление 150 Па.

Однако в работе [7] по поводу чувствительности платиновых электродов нет такой категоричности, т. е. при давлении водорода $P_{H_2} = 5$ Па – $\Delta V_{FB} = 370$ мВ (рабочая температура $t^\circ = 150^\circ C$). МДП-структур с электродами из Al, Ag, Cu, совершенно нечувствительны к водороду, а из никеля Ni – слабочувствительны и очень инерционны [5].

Большинство водородочувствительных датчиков на основе МДП-структур обычно работает при повышенных температурах. Это связано с тем, что высокие температуры увеличивают быстродействие водородочувствительных приборов. К примеру, при $t^\circ = 20^\circ \text{C}$ время отклика на 1000 ppm водорода в азоте равно 540 с., а при $t^\circ = 75^\circ \text{C}$ – 140 с. Быстродействие приборов также зависит и от концентрации водорода в среде [1,3].

Времена восстановления газовых датчиков всегда значительно больше времени отклика и измеряется уже минутами (60 ...2000 сек), но в кислородном окружении эти времена имеют тенденцию к уменьшению. Времена отклика и восстановления измерялись многими исследователями и показали значительные колебания, что, очевидно, связано не только с выбором технологических условий, но и с "биографическими" особенностями прибора. Возможно, что повышение рабочих температур выше 150°C влияет и на характер зависимости изменения плоских зон от давления водорода. Так в [5] логарифмическая зависимость ΔV_{FB} от P_{H_2} для Pd-МДП-ПТ с нитридом кремния в качестве диэлектрика связана с повышением рабочих температур до 180°C изменяет характер чувствительности элементов.

Уменьшение рабочих температур от 150°C до комнатных, уменьшает чувствительность и увеличивает время отклика. Резкое падение чувствительности структуры при температурах ниже 100°C связано с уменьшением адсорбционной способности поверхности палладия к водороду из-за ее покрытия адсорбированными молекулами воды. Однако, такое понижение дает большое преимущество в стабильности, ибо постоянные повышенные температуры ($\sim 150^\circ \text{C}$ и выше) вызывают химические реакции на поверхности и в объеме палладия, что меняет электрические характеристики датчиков. Кроме того, при высоких температурах лаки, используемые для закрепления выводов, начинают «газить», что может вызвать загрязнение газочувствительного элемента. Поэтому крайне необходимо создание чувствительных и быстродействующих датчиков

водорода, работающих при комнатных температурах. Повышение чувствительности и быстродействия при комнатных температурах в этих элементах можно достичь путем уменьшения толщины металлических электродов и диэлектрических слоев, а также подбором различных металлов и диэлектриков.

Таким образом, выбор рабочих температур является очень важной задачей и зависит от конкретных условий работы прибора.

В завершении сравнительного анализа водородочувствительных приборов на основе Pd-МДП-структур можно привести графики зависимости изменения напряжения плоских зон ΔV_{FB} от давления водорода P_{H_2} (см. рис. 1), полученные в работе [3].

Из рисунка видно, что наиболее изученной является область давлений от 10^{-1} Па до 10^3 Па. По-видимому, датчики на основе МДП-структур оптимально работают только в этой области давлений.

В заключение можно сказать следующее: в работе представлены материалы о возможности использования различных металлов и диэлектриков определенной толщины в МДП-структурах, чувствительных к водороду, с целью повышения

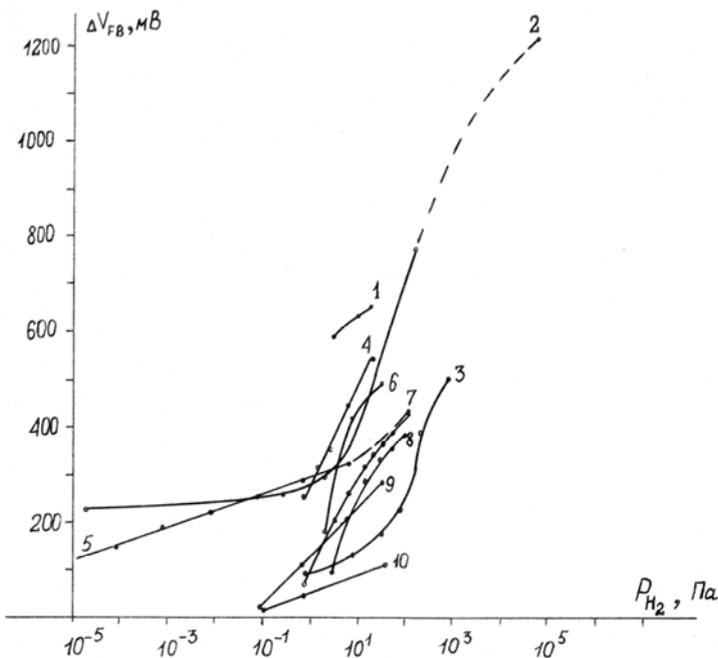


Рисунок 1 – Зависимость изменения напряжения плоских зон ΔV_{FB} от давления водорода P_{H_2} для различных температур, газов-носителей и диэлектриков [3]:
 1 – 23°C , азот, Si_3N_4 ; 2 – азот, SiO_2 ; 3 – 20°C , воздух, SiO_2 ; 4 – 75°C , воздух, SiO_2 ; 5 – 150°C , воздух, SiO_2 ;
 6 – 152°C , воздух, SiO_2 ; 7 – 150°C , воздух, SiO_2 ;
 8 – 75°C , воздух, Al_2O_3 ; 9 – 180°C , воздух, SiO_2 ;
 10 – 180°C , воздух, Si_3N_4

максимальной чувствительности адсорбционного водородочувствительного сенсора. Показаны возможности выбора параметров металлов и диэлектриков в МДП-газочувствительных сенсорах.

Литература

1. *Литовченко В.Г.* Основы физики микроэлектронных систем металл-диэлектрик-полупроводник / В.Г. Литовченко, А.П.Горбань. – К.: Наукова думка, 1978. – 916 с.
2. *Волькенштейн Ф.Ф.* Электронные процессы на поверхности полупроводников при хемосорбции / Волькенштейн Ф.Ф. – М.:Наука, 1987. – 432 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. *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. *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.
7. *Ирха В.И.* Процессы, происходящие в полупроводниках при взаимодействии с газовой средой / В.И. Ирха // Наукові праці ОНАЗ ім. О.С.Попова. – 2012. – № 2. – С. 49-54.
8. *Патент 76166* Україна. МПК G01N27/02. Газовый сенсор / Вікулін І.М., Ирха В.І., власник Одес. нац. акад. зв'язку ім.. О.С.Попова. – N2012 07084, заявл. 12.06.12; опубл.25.12.12.Бюл.№ 24.
9. *Галактионова Н.А.* Водород в металлах / Галактионова Н.А. – М.: Металлургия. – 1967. – 303 с.