

МДП-ТРАНЗИСТОРЫ В КАЧЕСТВЕ ДЕТЕКТОРОВ ГАЗОВ

МДН-ТРАНЗИСТОРЫ В ЯКОСТІ ДЕТЕКТОРІВ ГАЗІВ

MIS-TRANSISTORS AS A DETECTORS OF GASES

Аннотация. Определяются возможности расширения диапазона анализируемых веществ, увеличение стабильности и чувствительности в газовом детекторе на основе МДП-транзистора.

Анотація. Визначаються можливості розширення діапазону аналізованих речовин, збільшення стабільності та чутливості в газовому детекторі на основі МДН-транзистора.

Summary. Possibilities to consider of widening of number of investigated materials, increasing of stability and sensitivity of gas sensors based on MIS-transistor are specified.

Датчики различных газов широко применяются во всех областях деятельности человека, особенно в шахтах, при производстве аммиака и жидкого воздуха, на атомных электростанциях, в военной технике и т.д. И область их применения все время возрастает. Наиболее перспективными являются полупроводниковые датчики, так как они кроме малых размеров просты в изготовлении и хорошо стыкуются с последующими электронными устройствами. Включение их в интегральные схемы позволит вывести разработку газоанализаторов на более высокий уровень. Для этого же необходимо исследовать и использовать новые материалы, свойства которых можно изменять в широких пределах и параметры их должны быть воспроизведены при повторении технологических процессов. В полупроводниковых газовых сенсорах используется явление адсорбции газов поверхностью. В настоящее время существуют газовые датчики, чувствительные к различным газом (аммиаку, водороду, кислороду и т.д.) [1...7]. Это чаще всего резистивные детекторы, изменяющие свое сопротивление при адсорбции газа, и МДП-структуры, изменяющие свою электроемкость или проводимость канала. Недостатком таких детекторов является невысокая стабильность, связанная с протеканием через них электрического тока и сопутствующей электромиграцией атомов чувствительного материала. Кроме того, необходимым условием работы газового детектора адсорбционного типа является повышенная температура чувствительного элемента, чтобы активизировать процессы адсорбции-десорбции, селективность и чувствительность к определенному типу газу в связи с различием в энергиях активации процессов адсорбции у газов. Эти процессы определяют оптимальную температуру чувствительного элемента. К настоящему времени опубликовано большое количество работ посвященных исследованию физико-химических процессов на поверхности твердых тел [1 ... 3, 8]. Однако о конкретном использовании МДП-транзистора в качестве датчиков газов данные практически отсутствуют и решение данной задачи в литературе не описано.

Цель данной работы – определение возможности расширения диапазона анализируемых веществ и увеличения чувствительности в газовом детекторе на основе МДП-транзистора и его стабильности.

Работа газовых датчиков на основе МДП-транзисторов основана на использовании явления каталитической адсорбции некоторыми металлами или их сплавами молекул газа с последующей их диссоциацией и изменении их характеристик под действием анализируемого газа [1,8]. При адсорбции определенного газа поверхностного металла изменяется работа выхода [8]. Этим свойством и можно воспользоваться для измерения концентрации данного газа.

К группе датчиков на основе МДП-транзисторов относятся сенсоры, в которых в качестве затвора используется тонкий чувствительный слой металла. При адсорбции газа таким затвором изменяется работа выхода электронов из металла и тем самым пороговое направление МДП-транзистора. Например, для палладия это уменьшение составляет 0,38 эВ, а платины – 0,11 эВ [9]. В литературе обсуждаются различные механизмы уменьшения работы выхода электронов из металлов в таких датчиках [1,3,8]: адсорбция и диссоциация в самом металле; возникновение дипольного слоя на границе раздела металл-полупроводник в следствии диффузии газа через металл к этой границе; образование нового соединения газа с металлом (например, в случае с палладиевым электродом и водородом - гидридом палладия), имеющего меньшую работу выхода и др.

Однозначной картины процессов, имеющих место в интегральных газовых сенсорах, сегодня предложить нельзя.

МДП-транзистор впервые был использован для детектирования водорода и был изготовлен на базе *n*-канального кремниевого МОП-транзистора с палладиевым затвором с толщиной пленки 10 нм и с пленкой из двуоксида кремния в качестве подзатворного диэлектрика (см. рис. 1). Газовые датчики на основе МДП-транзисторов аналогичны стандартным МОП-ПТ и используются в обычных электронных цепях [4, 5]. Обычный инертный затвор заменен каталитически активным металлом (Pd, Pt) и готовый чип не закрыт герметически, а открыт для окружающей среды. Модифицированный таким образом прибор способен детектировать малые концентрации газа (например, водорода (Pd-затвор) или аммиака (Pt-затвор)) в окружающей атмосфере посредством изменения характеристики полевого транзистора в результате хемосорбции газов на поверхности затворного электрода и их проникновения на границу металл-диэлектрик [5]. Данный газовый датчик позволил измерить содержание водорода в воздухе $5 \cdot 10^{-4}$ Па и $3 \cdot 10^{-5}$ Па в инертной среде при температуре 150°C за время менее двух минут [9]. Созданы газовые сенсоры на основе МДП-транзисторов, чувствительные не только к водороду, но и к различным водородосодержащим газам (аммиак NH_3 , H_2S и др.) различным ферментам, а также к CO , CH_4 , C_2H_4 , C_4H_{10} , CCl_2 , парам $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Помимо палладия для обеспечения каталитической адсорбции могут быть использованы Pt, Ni и их сплавы, а также сплав палладия-никеля-серебра-платины и др. [1, 4, 5]. В ряде случаев для обеспечения чувствительности к определенному газу с помощью фотолитографии можно создать поры в затворе или воздушные пустоты под металлом затвора, или второй монослой из соответствующего каталитического металла (Ir или Pt). Кроме того установлено, что если напыление тонкого слоя титана (1...2 нм) между Pd и диэлектриком увеличивает адгезию и не сказывается на величине чувствительности и времени отклика датчика, то слой хрома их уменьшает, а напыление Nb, V, Au, Al вообще ликвидирует чувствительность к водороду [9]. Если покрыть слой палладия тонким алюминиевым слоем толщиной 20 нм, то резко увеличивается селективность транзистора к CO [7].

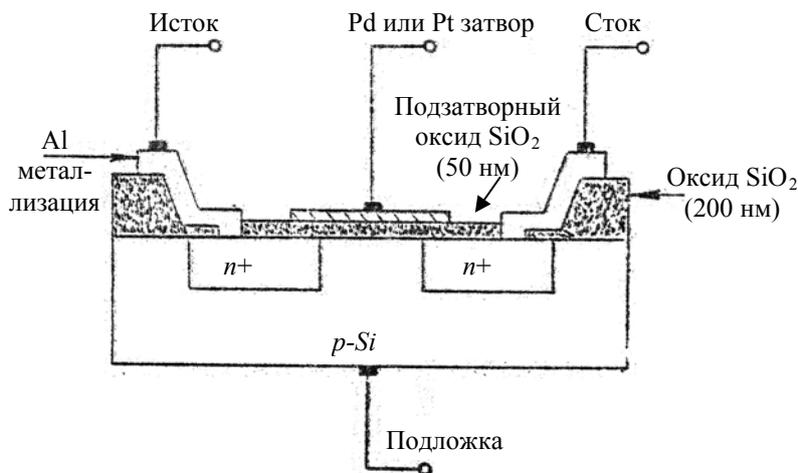


Рисунок 1 – Структура газочувствительного МДП полевого транзистора

Как известно, ток стока МДП-транзистора имеет квадратичную зависимость от порогового напряжения. Для полевого транзистора, работающего в режиме насыщения, ток стока I_c соотносится с напряжением на затворе U_3 и пороговым напряжением U_n следующим образом:

$$I_c = \left(\frac{W \cdot C \cdot \mu}{2\ell} \right) \cdot (U_3 - U_n)^2,$$

где W и ℓ – соответственно ширина и длина канала; μ – подвижность носителей; C – ёмкость на единицу площади подзатворного окисла [1].

Исток и подложка заземлены, на затвор и сток подаётся постоянное напряжение. Присутствие реактивного газа обуславливает изменение порогового напряжения прибора, которое измеряется при контроле напряжения на затворе.

Как уже отмечалось выше, для селективного и точного определения различных газов, включая водород, аммиак, сульфид водорода и различные гидрокарбонаты вплоть до концентраций нескольких частей на миллион (ppm) используют различные композиции затворных материалов [4, 5].

Так, в роботі [7] описуються конструкції, спосіб виготовлення і характеристика МОП-ПТ з затвором із сплаву Pd :Ir в формі тонкої плівки. Пристрій виготовляється на р-Si з удільним опором $1,2 \text{ Ом}\cdot\text{см}$, області стока і истока n^+ -типу утворені дифузійно фосфором, шар оксиду SiO_2 має товщину порядку 100 нм, товщина плівки затвора – близько 50 нм. Порівняльне змінення порогового напруги при зміні концентрації газу до $5 \cdot 10^{-3} \%$ в таких датчиках досягало порядку 120 мВ для аміаку, порядку 30 мВ – для водороду і порядку 40 мВ – для сероводороду.

Нестабільність газочувствительних структур на основі МОП-ПТ з Pd затвором може бути пов'язана, в основному, з дрейфом, індукованим взаємодією водороду з поверхнею двооксиду кремнію. З метою уникнення цього взаємодія в структуру, між шаром оксиду і палладієвим затвором методом хімічного осадження із парів металлоорганічних сполучень наноситься Al_2O_3 .

В якості затвора можна використовувати контакти із будь-якого металу (Al, Au), але виготовляти його або достатньо тонким (пористим), або маючим просвіти (наприклад, зигзаг). В якості адсорбуючого шару або під, або на металічний затвор наносилися плівки модифікованих органічних силікатів (ORMOSIL), що складаються із різних органічних груп або комбінацій цих груп, що дозволяє, по думці авторів, детектувати різні гази (NO_2 , NH_3 , CO_2 , O_2). Крім того, тонкі плівки модифікованих органічних силікатів можуть отримуватися витягиванням із рідкого органічного розчину методом, добре відомим в напівпровідниковій технології для отримання шару фоторезиста. Для таких структур спостерігався ріст струму стока при адсорбції NO_2 і NH_3 .

З метою розширення діапазону аналізованих речовин і збільшення чутливості в роботі [4] затвор виконаний із композиційного матеріалу на основі нікелю з домішками металу платинових груп у формі ячеїстої структури, що збільшувало адсорбцію газу металом затвора.

Автори [10] запропонували конструкцію МОП-ПТ з Pd затвором, в якій методом фотолітографії виготовлені отвори діаметром 1 мкм. В таких датчиках спостерігався зсув напруги плоских зон при адсорбції CO і етанолу. Механізм чутливості пов'язаний з дифузійно молекул CO через пористий затвор і їх адсорбцією по периметру пор. Так як CO – полярна молекула, то адсорбція таких молекул викликає зменшення роботи виходу палладієвого затвора. Частично зсув напруги плоских зон пояснюється і наявністю ємкостної зв'язки затвора з поверхнею напівпровідника. Авторами також був проведений порівняльний аналіз між чутливістю до CO Pd- МДП-транзистора з тонкими і дуже пористими [спеціальна технологія напылення] палладієвими електродами і Pd – електродами зі щелью. Дані цього аналізу наведені в табл. 1.

Таблиця 1 – Чутливість і час реакції газових датчиків на основі Pd МДП-транзисторів до CO з різними типами затворів

| Давлення CO, Па | Затвор зі щелью | | Пористий затвор | |
|---------------------|-----------------|------|-----------------|------|
| | 10 | 30 | 10 | 30 |
| ΔV_{FB} , В | 0,025 | 0,04 | 0,023 | 0,04 |
| Час реакції, с | 40 | 33 | 108 | 190 |

Як видно із таблиці, чутливість до CO майже не змінюється в залежності від форми електрода затвора. Однак час реакції Pd – МДП-транзисторів зі щелевим палладієвим затвором в 2 ... 2,5 рази менше, ніж для пристроїв з пористим затвором. Використання МДП-транзисторів з каталітично активним металом затвора дозволило створити газочувствительні датчики на водород в діапазоні 0...500 ppm, оксид вуглецю CO, аміак NH_3 , діоксид азоту NO_2 , [1]. Чутливість МДП-транзисторів на водород становить 200 мВ на 1000 ppm H_2 з постійною часом реакції більше 100 ч при температурі 150°C. Для датчиків на оксид вуглецю CO чутливість в декілька раз перевищує чутливість серійних датчиків на основі діоксида олова SnO_2 – резисторів, час реакції 1...2 хв. Чутливість до аміаку NH_3 становить близько 700 мВ при 500 ppm NH_3 в повітрі і порівнянна з чутливістю до водороду H_2 . Час реакції датчика менше 30 с при робочій температурі 50°C. Так як швидкість дії газового датчика визначається часом адсорбції газу на затворі МДП-транзистора, часом дифузії газу через шар металу затвора і часом десорбції, яке суттєво більше, то з метою збільшення

быстродействия можно освещать газочувствительную поверхность квантами света во время десорбции газа. При этом быстродействие увеличивается в 2..3 раза.

Таким образом, для расширения диапазона анализируемых веществ, увеличения чувствительности, стабильности и повышения срока службы МДП-транзисторов в качестве детекторов газов затвор для них нужно выполнить из соответствующих композиционных материалов.

В заключение можно сказать следующее: в работе представлены материалы о возможности расширения диапазона анализируемых веществ и увеличение чувствительности в газовых детекторах на основе МДП-транзистора. Показаны возможности выбора параметров металлов в качестве затвора в МДП-газочувствительных детекторах.

Литература

1. *Ирха В.И.* Полупроводниковые газовые сенсоры / Ирха В.И. – Одесса, 1996.– 92 с.
2. *Ирха В.И.* Процессы, происходящие в полупроводниках при взаимодействии с газовой средой / Ирха В.И. // Наукові праці ОНАЗ ім. О.С. Попова. – 2012. – № 2. – С. 49-54.
3. *Вашпанов Ю. А.* Адсорбционная чувствительность полупроводников / Вашпанов Ю.А., Смынтына В. А. – Одесса: Астропринт. – 2005. – 216 с.
4. А. с. СССР №1457582 МКИ³ G.01 №27/02. Газовый детектор / И.М. Викулин, В.И. Ирха, Н.И. Крамаренко, С.К. Криськив. – №4240006, заявлено 04.05.87, опубл. 8.10.88.
5. А. с. СССР №1561678 МКИ³ G.01 №27/02. Газовый детектор / В.И. Ирха, И.М. Викулин, Н.И. Крамаренко. – №4391473, заявлено 14.03.88, опубл. 3.01.90.
6. А. с. СССР №1720380 МКИ³ G.01 №27/02. Устройство для детектирования водовода / И.М. Викулин, В.И. Ирха. – №4732232, заявлено 11.07.89, опубл. 15.11.91.
7. *Ирха В.И.* Влияние металлов и диэлектриков на чувствительность МДП-структур к водороду / В.И. Ирха, И.М. Викулин // Наукові праці ОНАЗ ім. О.С. Попова. – 2013. – №1. – С.49-56.
8. *Волькенштейн Ф.Ф.* Электронные процессы на поверхности полупроводников при хемосорбции / Волькенштейн Ф.Ф.. – М.: Наука. 1987. – 432 с.
9. *Lundstrom I.* Physics with catalytic metal gate chemical sensors / I. Lundstrom, M. Armgarth, L. Petersson //Critical review in solid – state and materials sciences. – 1989. – №3. – P. 201-278.
10. *Dobos K.* A new split-gate – MOS- transistor for detection of gases / K. Dobos, G. Zimmer // Transducers'85: Int. Conf. Solid-State Sens. and Actuators, Dig. Techn. Pap., New York. – 1985. – P. 242-244.