

МДП-КОНДЕНСАТОРЫ ЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ К РАЗЛИЧНЫМ ГАЗАМ

МДН-КОНДЕНСАТОРИ ЧУТЛИВИ ДО РІЗНОМАНІТНИХ ГАЗІВ

MIS-CAPACITORS, WHICH SENSITIVE TO VARIOUS GASES

Аннотация. Определяются возможности расширения диапазона анализируемых веществ, увеличения чувствительности в газовом детекторе на основе МДП-конденсатора.

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

Summary. Possibilities of widening of range of investigated materials, increasing of sensitivity of gas sensors based of MIS-capacitor are specified.

Бурное развитие полупроводниковой электроники и микроэлектроники стимулирует проведение исследований электронных и адсорбционно-десорбционных процессов, происходящих на поверхности и объеме металлических, диэлектрических и полупроводниковых пленок при их взаимодействии с окружающей средой, в том числе при взаимодействии с различными газами. Это связано с существенным влиянием состояния поверхности на электрические характеристики и надежность практически всех современных полупроводниковых приборов. В практическом отношении важными являются не только исследования, направленные на защиту поверхности пленок от влияния газовой среды, но и наоборот, получение чувствительных полупроводниковых элементов, способных преобразовывать концентрацию определенного газа в электрический сигнал. На этой основе созданы и создаются датчики различных газов, область применения которых чрезвычайно велика. В будущем же потребность в более современных датчиках и газоанализаторах существенно будет возрастать. Это связано с появлением новых отраслей промышленности, в которых контроль за окружающей средой будет иметь важное значение при создании новых качественных материалов и приборов микро- и нанoeлектроники, для безопасности людей, работающих в окружении вредных газов и т.д.

Существуют различные физические механизмы, которые можно использовать для преобразования значения концентрации определенного газа в воздухе или жидкости в электрический сигнал. Но самыми перспективными газочувствительными приборами являются и будут являться приборы на основе полупроводниковых материалов, ибо они могут обеспечить лучшую чувствительность, селективность и быстродействие при значительно меньших рабочих температурах и энергозатратах. Кроме того, их миниатюризация и включение в интегральные схемы позволяет вывести развитие газоанализаторов на более высокий уровень. А для этого необходимы исходные материалы, свойство которых можно было бы изменять в широких пределах. Параметры же их должны быть воспроизводимыми при повторении технологических процессов. В современных полупроводниковых газовых сенсорах используется явление адсорбции газов поверхностью. Это чаще всего резистивные детекторы, изменяющие свое сопротивление при адсорбции газа, и МДП-структуры, изменяющие свою емкость или проводимость канала [1 ... 4]. Необходимым условием работы газовых детекторов адсорбционного типа является повышенная температура чувствительного элемента, необходимая для активации процессов адсорбции-десорбции, селективность и чувствительность к определенному типу газа в связи с различием в энергиях активации процессов адсорбции у газов. Они определяют оптимальную температуру чувствительного элемента. К настоящему времени опубликовано большое количество работ, посвященных исследованию физико-химических процессов на поверхности твердых тел [1 ... 6]. Однако о конкретном использовании МДП-конденсаторов в качестве датчиков различных газов данные практически отсутствуют и решение данной задачи в литературе не описано.

Цель данной статьи – определение возможности расширения диапазона анализируемых веществ и увеличение чувствительности в газовом детекторе на основе МДП – конденсатора и его стабильности.

Работа газовых датчиков на основе МДП-конденсаторов 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 ... 3].

Газочувствительные МДП-конденсаторы предложены почти одновременно с МОП-транзисторами. Поскольку напряжение плоских зон прямо пропорционально разности работ выхода электрона из металла и полупроводника, которая может изменяться в присутствии газа, то следовательно, в газовой среде будет изменяться и емкость МДП – конденсатора, если подобрать соответствующий каталитический металл [5]. На рис. 1 представлены схематические диаграммы и выходные характеристики газочувствительного полевого транзистора (а) и МДП-конденсатора (б) в водородосодержащей среде. Величина работы выхода ϕ чувствительна к дефектам структуры поверхности и наиболее сильно зависит от природы и количества адсорбированных примесей. Обычно вследствие адсорбции $\Delta\phi$ колеблется от нескольких долей электронвольт до более чем 1 эВ. Электроотрицательные примеси, например, кислород, галогены обычно повышают работу выхода.

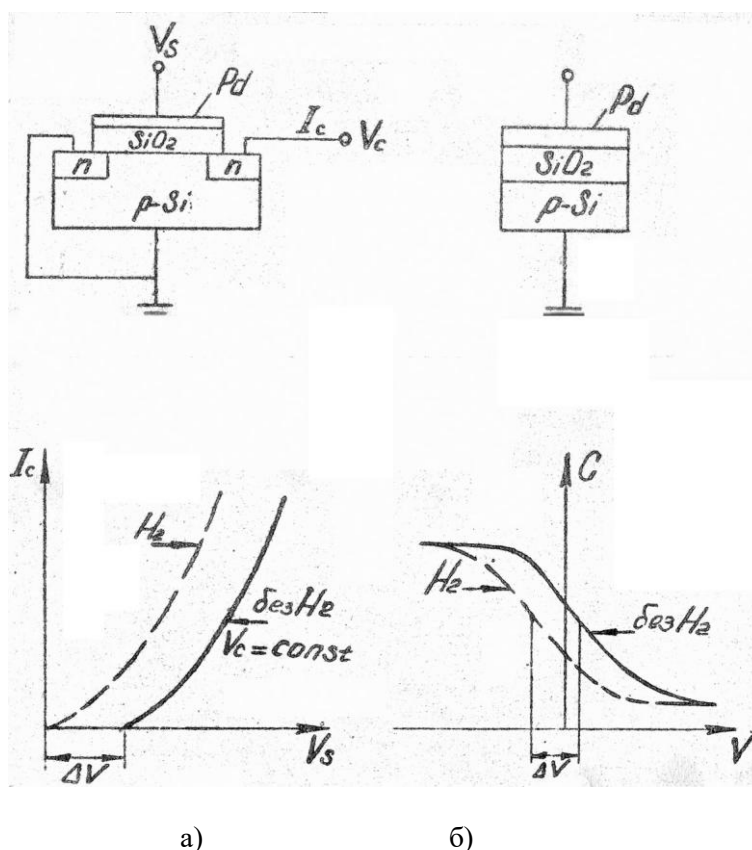


Рисунок 1 – Выходные характеристики газочувствительных полевого транзистора (а) и МОП - конденсатора (б)

Поскольку изменение электропроводности полупроводника $\Delta\delta$ и изменение работы выхода $\Delta\phi$ при адсорбции определяются изменением поверхностного потенциала ΔV_s , между этими величинами существует корреляция. Величины $\Delta\delta$ и $\Delta\phi$ имеют одинаковый знак для p -полупроводника и обладают противоположными знаками в случае n -полупроводника, по абсолютной величине $\Delta\phi$ возрастает вместе с увеличением $\Delta\delta$.

МДП-структуры с палладиевыми затворами создавались как чувствительные детекторы газообразного водорода [3], газообразного аммиака [4], применяя другие металлы в качестве электрода или используя цеолиты, формировали структуры для детектирования H_2S , CO , CH_4 , C_3H_8 , C_4H_{10} и т.д.

Как отмечалось ранее [2], палладий действует как катализатор диссоциации водорода и поглотитель атомов водорода. Достигая границы раздела металл-диэлектрик атомы водорода формируют дипольный слой и, таким образом, вызывают падение напряжения. Это падение

напряжения может быть измерено как смещение на зависимости емкости от напряжения МДП-структуры вдоль оси напряжений. Нижний предел обнаружения для газообразного водорода составлял одну миллионную часть в воздухе.

Есть много работ [4, 7], в которых описаны МДП-структуры, обладающие высокой чувствительностью к газообразному аммиаку NH_3 . Известно, что каталитическая активность чистой палладиевой поверхности к аммиаку, в отличие от водорода, низкая. Металлы, известные своей

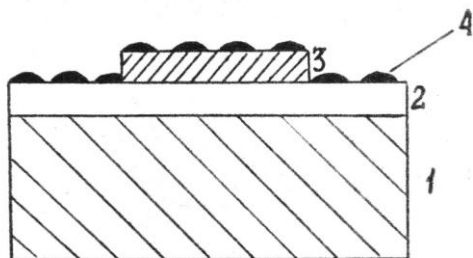


Рисунок 2 – Модифицированная Pd-МОП-структура:

- 1 – полупроводник, 2 – диэлектрик,
- 3 – палладиевый электрод,
- 4 – островковый слой каталитического металла

хорошей каталитической активностью в некоторых реакциях с присутствием радикалов водорода, являются металлами переходной группы с частично заполненными *d*-орбиталями. В целях повышения распада аммиака и, таким образом чувствительности к аммиаку МОП-структуры с Pd электродом, авторы [7] вводили добавки этих металлов в палладиевый контакт. Рабочая температура этих приборов была 150°C , что значительно ниже обычных температур при катализе. Эксперименты проводились в кислородосодержащей атмосфере, т.е. могли происходить перекрестные реакции окисления NH_3 и на металле мог формироваться ингибиторный монослой хемосорбированного кислорода. Образцы были изготовлены из кремния р-типа с термически выращенным сухим слоем окисла толщиной 100 нм (рис. 2).

Палладий толщиной 100 нм наносили методом резистивного напыления через металлическую маску маленькими точками площадью $0,79\text{ мкм}^2$. Специальные каталитические металлы напылялись через маску с большими отверстиями ($3, 14\text{ мкм}^2$) на палладиевые контакты. Толщина этих пленок составляла порядка 3 нм. Алюминиевый контакт изготавливался перед металлизацией электрода. Измерялась зависимость емкости такой структуры от приложенного напряжения. Для определения напряжения, необходимого для поддержания постоянного заранее установленного значения емкости, использовался контур обратной связи. В этом случае можно наблюдать пологий участок сдвига напряжения, вызванного воздействием аммиака. Установлено, что одним из важнейших факторов позволяющим МДП-структурам реагировать на NH_3 , является модификация палладиевого электрода, т.е. напыление сверхтонкого слоя каталитического металла таким образом, чтобы площадь, покрываемая этим металлом была больше в 2...3 раза площади основного электрода. Островковая структура каталитического металла (Ir, Rt, Ru) на диэлектрике позволяет усилить диссоциацию газов с выделением водорода. В работе [7] был проведен сравнительный анализ модифицированной и немодифицированной Pd МОП-структуры к водороду и аммиаку при рабочих температурах равных 150°C . Результаты исследования приведены в табл. 1. Напряжение смещения измерялось после воздействия на образцы газов давлением 5 Па в течение 5 минут. Газ-носитель содержал 20 % кислорода в аргоне.

Таблица 1 – Чувствительность к аммиаку и водороду Pd-МОП-структур

Тонкий каталитический металл	Чувствительность к аммиаку, (мВ)	Чувствительность к водороду, (мВ)
Немодифицированная	5	398
Pd	12	390
Fe	0	0
Ni	0	0
Al	16	178
Au	20	190
Ru	30	40
Rh	38	50
Zr	40	60
La	230	150
Ir	200	70
Pt	300	370

Как видно из рис. 3, модификация иридием предпочтительнее модификации платиной, так как зависимость ΔV_{FB} от P_{NH_3} более линеаризована (насыщение наступает при больших парциальных давлениях аммиака). Таким образом, модификация структур позволяет усилить чувствительность к аммиаку более чем на порядок по сравнению с чувствительностью немодифицированных структур.

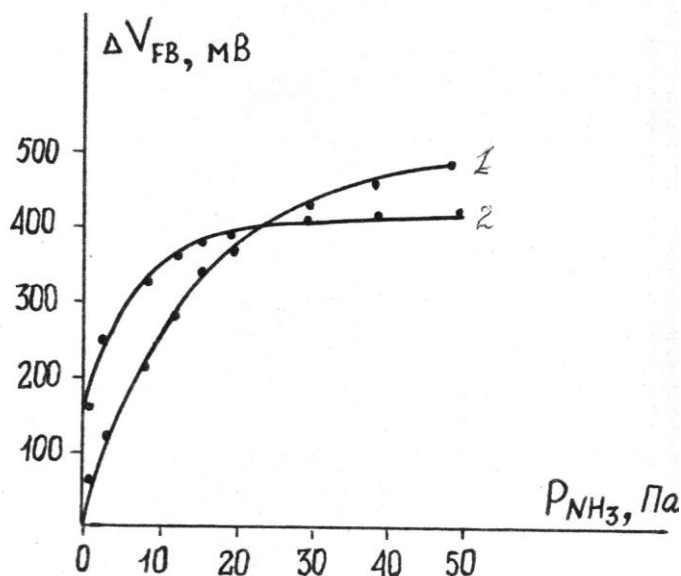


Рисунок 3 – Зависимость изменения напряжения плоских зон ΔV_{FB} от давления аммиака P_{NH_3} для Pd-МОП-структур, модифицированных платиной и иридием

Важную роль при модификации играет подбор толщины модифицирующего металла. В [7] методом ВФХ исследовалось влияние толщины и площади платиновой пленки на чувствительность газового датчика к аммиаку. Датчик представляет собой кремниевую подложку с термически выращенным слоем окисла. На рабочей поверхности датчика сформированы Pd- и Al-контакты, вся площадь контакта и рабочей поверхности покрыта тонкой пленкой платины. Обнаружено, что при толщине платиновой пленки 10...30 нм достигается максимальная чувствительность (рис. 4). Чувствительность датчика с алюминиевым контактом на рабочей поверхности не зависит от площади платиновой пленки. При толщинах платиновой пленки равной 90 нм чувствительности таких датчиков к аммиаку исчезают.

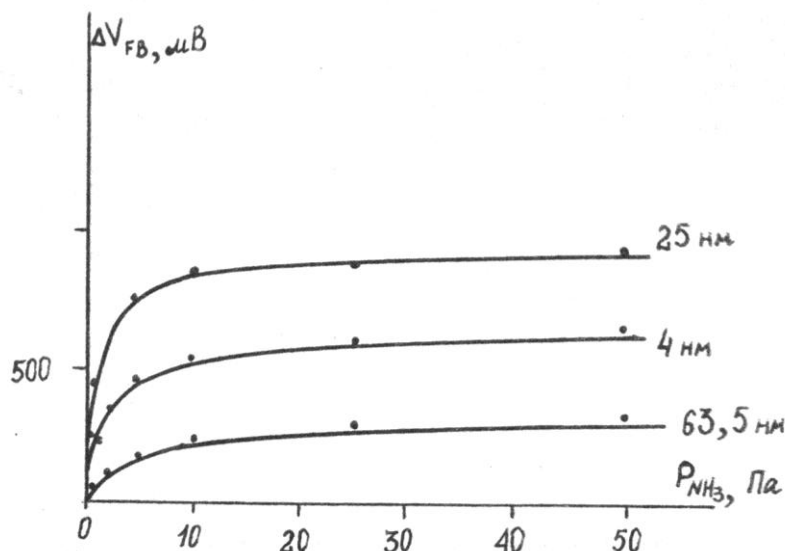


Рисунок 4 – Зависимость напряжения плоских зон ΔV_{FB} от давления аммиака P_{NH_3} при различных толщинах платиновой пленки

В работе [6] описана зависимость чувствительности к аммиаку Pd-МОП-структур от толщины модифицирующих металлических пленок из платины и иридия, изменяющихся в диапазоне 1,5...63,5 нм. Выяснилось, что чувствительность платиновых пленок зависит от числа микротрещин, но при толщинах пленок менее 5 нм чувствительность падает из-за ухудшения ее качества. Иридиевые пленки толщиной порядка 10 нм более качественные и обладают лучшей чувствительностью к аммиаку. При исследовании зависимости отклика на NH_3 и H_2 от толщины платиновой пленки обнаружено, что чувствительность к водороду практически не зависит от толщины этой пленки, а отклик на аммиак для таких структур значительно сильнее, чем отклик на водород для широкого диапазона толщин платины. Авторы [2, 7] уточняют, что при толщинах Pt-пленки в диапазоне 3...10 нм чувствительность Pt/ Al-SiO₂-Si и Pt/ Pd-SiO₂-Si структур сильно зависит от толщины платиновой пленки, в области толщин 10 ...40 нм чувствительность постоянна, а при 100 нм чувствительность исчезает. Увеличение чувствительности МДП-конденсаторов к аммиаку, как и в случае водорода, происходит с ростом рабочих температур. Так МДП-структуры с тонкими (3 нм) иридиевыми электродами при давлении аммиака 10 Па и температуре 40° С дают изменение напряжения плоских зон $\Delta V_{FB} = 55$ мВ, а при 150° С – уже 110 мВ [7].

С целью построения модели, описывающей процессы реакции МОП-конденсатора на водород и аммиак в [8] исследовалась зависимость сдвига напряжения на ВФХ от температуры и концентрации кислорода в окружающей среде. Отклик на уменьшение аммиака или водорода при увеличении концентрации кислорода подтверждает тот факт, что кислород реагирует с частичками на поверхности, и при этом увеличивает наблюдаемый сдвиг напряжения. Предполагается, что аммиак и водород совершенно различно взаимодействуют с платиновой пленкой. Только несколько водородных диполей, обусловленных аммиаком, генерируются на границе Pt-SiO₂, а измеряемый сдвиг напряжения обусловлен адсорбируемыми молекулами и промежуточными реакциями на тонких металлических пленках. Эти предположения подтверждаются расчетом химической модели. Кроме того, химия платиновой поверхности после выдержки в аммиаке совершенно отлична от «после выдержки в водороде», что обнаруживается в различии скоростей разряда для этих двух случаев.

Изменение работы выхода (поверхностного потенциала) металла, обусловленное адсорбированными молекулами аммиака и (или) промежуточными реакциями должно быть связано емкостным образом с полупроводником через оксид. Это обуславливает изменение индуцированного заряда в полупроводнике и, таким образом, изменение напряжения плоских зон МОП-конденсатора, т.е. измеряемое значение ΔV . Для толстых металлических пленок с узкими порами изменение поверхностного потенциала не связано с тем, что находится под металлом, поэтому наблюдается меньший сдвиг на ВФХ.

Температурная обработка платиновых и иридиевых пленок влияет на структуру и, следовательно, на их чувствительность. Выдержка в газах H_2 и NH_3 также индуцирует структурные изменения пленок, но при более низких температурах. Для платиновых пленок структурные изменения уменьшают скорость реакции на аммиак.

Для детектирования аммиака можно использовать пористый слой платины : при рабочих температурах 175°С МОП-структуры с таким слоем имеют хорошую чувствительность к аммиаку, которая почти не зависит от содержания влаги в воздухе. Чувствительность подобного рода структур объясняется диффузией аммиака по порам к границе раздела Pt-SiO₂, где и происходит каталитическая диссоциация NH_3 с выделением водорода, который образует дипольный слой и вызывает изменение напряжения плоских зон. Использование пористого иридия еще более эффективно для достижения подобных целей.

При разработке датчиков аммиака большое значение придается усилению их селективности. С этой целью применяют сплав Pt-Ir с толщиной электрода порядка 50 нм. Так при одинаковом давлении (500 Па) таких газов как NH_3 , H_2 , H_2S изменения порогового напряжения различны и равны 120 мВ, 30 мВ и 40 мВ соответственно. Использование цеолитов, нанесенных поверх металлических электродов, можно также повысить селективность газочувствительных датчиков на основе МДП-конденсаторов. Нанесение таких пленок на обычные Pd-МОП-структуры позволяет детектировать не только водород и аммиак, но и другие газы, в том числе метанол, ацетон, бензол, толуол. Динамические характеристики цеолитовых пленок зависят от диаметра пор и адсорбируемых газов.

Для регистрации угарного газа (СО), как и в случае водорода и аммиака, используются различные способы формирования палладиевых электродов, а также применяются другие металлы и их сплавы. В табл. 2 показан сравнительный анализ между чувствительностью к СО Pd МДП – транзисторов с тонкими и очень пористыми (специальная технология напыления) Pd-электродами и Pd-электродами со щелью [4].

Таблица 2 – Чувствительность к СО и время отклика Pd-МДП-транзисторов с различными видами затворов

Давление СО (Па)	Затвор со щелью		Пористый затвор	
	10	30	10	30
ΔV_{FB} (В)	0,025	0,04	0,023	0,04
Время отклика (с)	40	33	108	190

Из таблицы видно, что если чувствительность к СО почти не изменяется, то время отклика Pd-МДП-транзисторов со щелевым палладиевым затвором в 2-2,5 раза меньше. Механизм чувствительности связан с диффузией молекул СО через пористый или щелевой затвор и их адсорбцией по периметру границ пор или щели. Так как СО – полярная молекула, то адсорбция таких молекул вызывает уменьшение работы выхода палладиевого затвора. Использование очень тонких биметаллических слоев Pd ($d_{pd} = 1,6$ нм)/Pt ($d_{pt} = 0,5$ нм) и слоев Pd ($d_{pd} = 2,5$ нм) при рабочих температурах 150°C позволяет регистрировать СО в диапазоне $10^{-2} \dots 1$ % в воздухе. Никелевые электроды также чувствуют угарный газ. При рабочих температурах 20°C и давлении 10^5 Па изменение напряжения плоских зон $\Delta V_{FB} = 140$ мВ, а времена отклика – порядка 10^4 с. Улучшению параметров способствует применение сплавов никеля с палладием, а также никеля с палладием, платиной и золотом.

В настоящее время проводится работа по разработке датчиков таких газов, как CH_4 , C_2H_2 , C_3H_8 и других углеводородов. Однако при каталитическом разложении углеводородов продуктом реакции может быть углерод, который адсорбируется на поверхности каталитического металла. Это приводит к значительному уменьшению каталитической способности палладиевых, платиновых и никелевых пленочных электродов, а значит и уменьшает чувствительность газовых датчиков.

К недостаткам газовых сенсоров на основе МПД-конденсаторов следует отнести временной дрейф характеристик, отслаивание палладиевой пленки от поверхности диоксида кремния SiO_2 , что уменьшает срок службы датчиков. Первый недостаток можно устранить путем использования двухслойных диэлектриков, однако при этом уровень выходного сигнала будет снижен.

Однако разработка датчиков на основе МДП-структур наиболее перспективна в настоящее время. Такие датчики работают при более низких температурах, обладают высокой селективностью к газам, менее энерго- и материалоемки. При этом они не уступают пленочным элементам в быстродействии и чувствительности.

Таким образом, для расширения диапазона анализируемых веществ, увеличение чувствительности, стабильности и повышения срока службы МДП-конденсаторов в качестве детекторов газов необходимо использовать композиционные материалы.

В заключение можно сказать следующее: в работе представлены материалы о возможности расширения диапазона анализируемых веществ и увеличения чувствительности в газовых детекторах на основе МДП-конденсаторов. Показаны возможности выбора материала металлов и диэлектриков и их параметров в МДП-газочувствительных детекторах.

Литература

1. *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.
2. *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.
3. *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.
4. *Ирха В.И.* МДП-транзисторы в качестве детекторов газов / В.И. Ирха, К.В. Константинов // Наукові праці ОНАЗ ім. О.С.Попова. – 2013. – № 2. – С. 62-65.
5. *Волькенштейн Ф.Ф.* Электронные процессы на поверхности полупроводников при хемосорбции / Ф.Ф. Волькенштейн. – М.: Наука, 1987. – 432 с.
6. *Ирха В.И.* Полупроводниковые газовые сенсоры / Ирха В.И.– Одеса, 1996. – 92 с.
7. *Winguist F.* Modified palladium metal – oxide – semiconductor structures with increased ammonia gas sensitivity / F. Winguist // Appl. Phys. Lett. – 1983. – V. 1. – № 10. – P. 839-841.
8. *Spetz A.* Hydrogen and ammonia response of metal-silicon oxide-silicon structures with thin platinum gates / A. Spetz, M. Armgarth, I. Lundstrom // J. Appl. Phys. – 1988. – V.64. – № 8. – P.1274-1283.