

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 каталической 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].

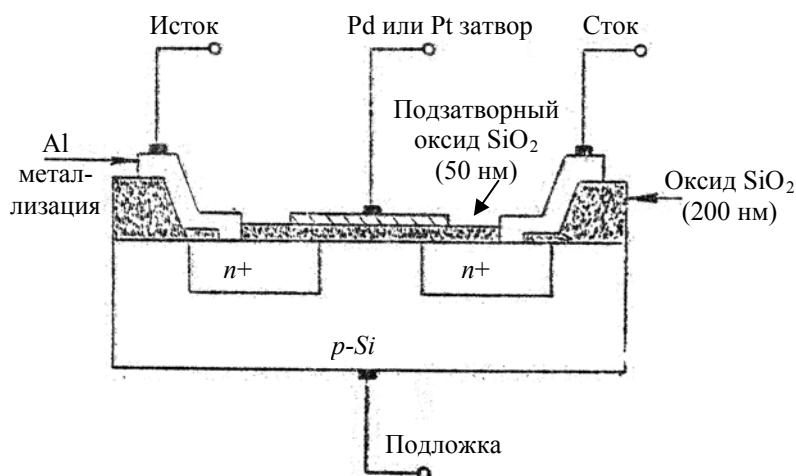


Рисунок 1 – Структура газочувствительного МДП полевого транзистора

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. Прибор виготовляється на р-Si з удельним опором 1,2 Ом·см, області стока і истока n^+ -типу утворені дифузійно фосфором, шар оксиду SiO₂ 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 сполук наноситься Al₂O₃.

В якості затвора можна використовувати контакти з 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 з різних органічних груп або комбінацій цих груп, що дозволяє, за думкою авторів, детектувати різні газу (NO₂, NH₃, CO₂, O₂). Крім того, тонкі плівки модифікованих органічних силікатів можуть отримуватися витягуванням із рідинного органічного розчину методом, добре відомим в напівпровідниковій технології для отримання шару фоторезисту. Для таких структур спостерігався ріст струму стока при адсорбції NO₂ і NH₃.

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 СО і етанолу. Механізм чутливості пов'язаний з дифузійно молекул СО через пористий затвор і їх адсорбцією по периметру пор. Так як СО – 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 СО Pd- МДП-транзистора з тонкими і дуже пористими [спеціальна технологія напылення] палладієвими електродами і Pd – електродами з щелью. Дані цього аналізу наведені в табл. 1.

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

Давлення СО, Па	Затвор з 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 СО майже не змінюється в залежності від форми електрода затвора. Однак час реакції Pd – МДП-транзисторів з щелевим палладієвим затвором в 2 ... 2,5 рази менше, ніж для приборів з пористим затвором. Використання МДП-транзисторів з каталітично активним металом затвора дозволило створити газочувствительні датчики на водород в діапазоні 0...500 ppm, оксид вуглецю СО, аміак NH₃, діоксид азоту NO₂, [1]. Чутливість МДП-транзисторів на водород становить 200 мВ на 1000 ppm H₂ з постійною часом реакції більше 100 с при температурі 150°C. Для датчиків на оксид вуглецю СО чутливість в декілька раз перевищує чутливість серійних датчиків на основі діоксида олова SnO₂ – резисторів, час реакції 1...2 хв. Чутливість до аміаку NH₃ становить близько 700 мВ при 500 ppm NH₃ в повітрі і порівнянна з чутливістю до водороду H₂. 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.