



# СЕНСОРИ НА ОСНОВІ ПОВЕРХНЕВО- БАР'ЄРНИХ СТРУКТУР

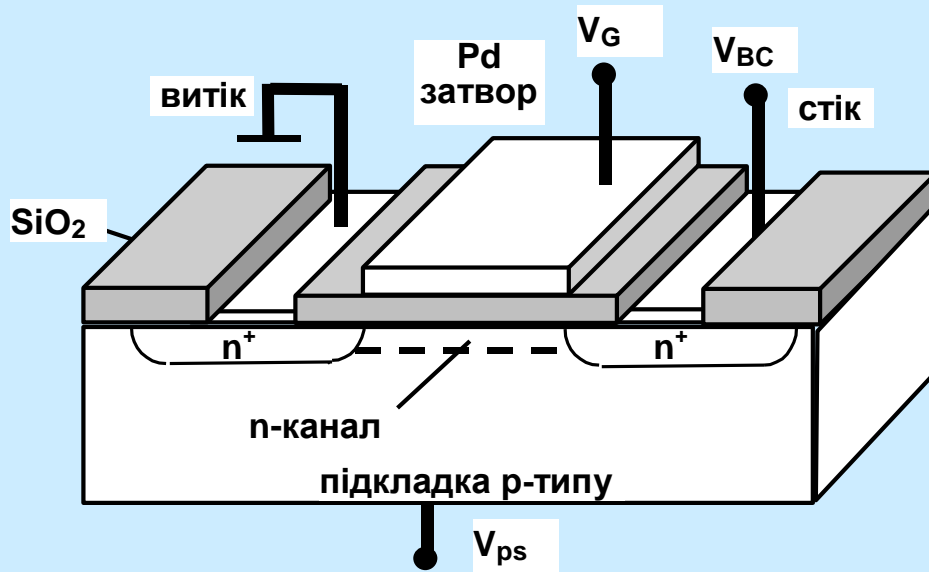
проф. В.А.Скришевський

# БАЗОВІ ФІЗИЧНІ ПРИНЦИПИ ТРАНСДЬЮСЕРІВ

<b>Яка фізична величина змінюється</b>	<b>Тип трансдюсера</b>	<b>Приклади сенсорної структури</b>
Ємність, $\Delta C$	Електричний (інтегрована ємність)	Метал–діелектрик (оксид)–напівпровідник (МДН, МОН)
Робота виходу, $\Delta\Phi$	Електричний (польова структура, метод Кельвіна)	<u>GasFET</u> , бар'єр Шотткі, МДН, МОН

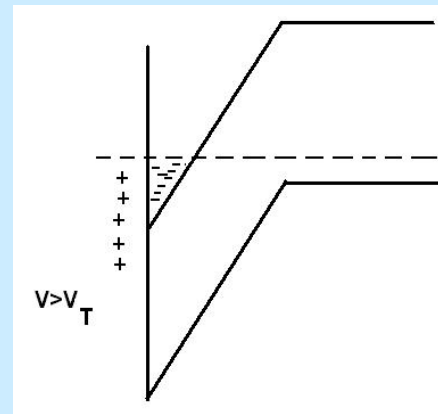
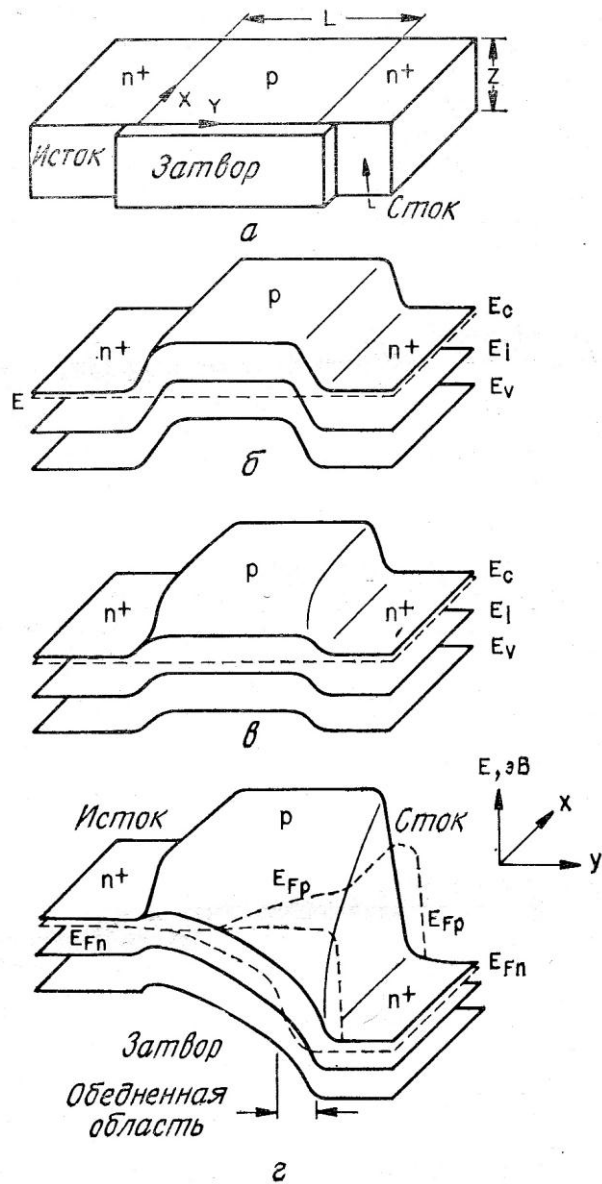
$$e\varphi_{Bn} = e(\varphi_m - \chi)$$

# ПРИНЦИП ДІЇ ПОЛЬОВОГО ТРАНЗИСТОРА з інверсним шаром



Основні параметри структури – довжина каналу  $L$  (відстань між металургійними границями  $n^+$ - $p$  переходів витоку та стоку, ширина каналу  $W$ , товщина шару ізолятора  $d$ , глибина переходів і рівень легування підкладки  $N_A$

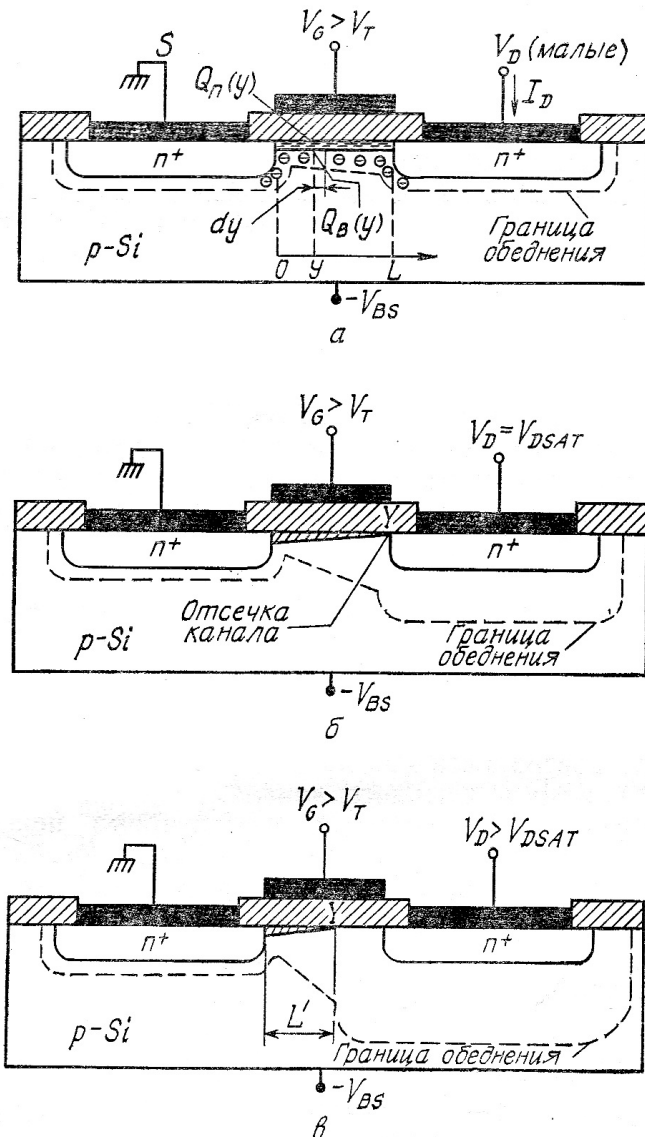
*(field effect transistor, FET)* з інверсним шаром - це 4-полюсний прилад, який складається з напівпровідникової підкладки  $p$ -типу, в якій сформовано дві сильнолеговані  $n^+$ -області – **ВІТІК** і **СТІК**. Металевий електрод, який відокремлено від підкладки тонким шаром оксиду, називається **затвором**



Якщо **напруга на затворі відсутня**, електричне коло витік – стік представляє собою два  $n^+ - p$  переходи, які ввімкнено назустріч один одному ( $n^+ - p - n^+$ ), й тому по цьому колу може протікати дуже малий струм, що дорівнює струму витоку зворотно-зміщеного переходу. Якщо ж до затвора прикладено достатньо велику позитивну напругу  $V_G$ , яка перевищує порогову  $V_T$ , то біля границі з підзатворним оксидом утворюється інверсний шар або **канал  $n$ -типу**, який з'єднує  $n^+$  області стоку і витоку. Провідність цього каналу модулюється при зміні напруги на затворі. При цьому квазірівень Фермі неосновних носіїв (електронів) буде нижче рівноважного рівня Фермі

Рис. 4. Двумерная зонная диаграмма  $n$ -канального МОП-транзистора [16].  
 а — конфигурация прибора; б — равновесная зонная диаграмма (плоские зоны, нулевое смещение подложки); в — равновесная зонная диаграмма при инвертирующем смещении на затворе; г — неравновесная ситуация (напряжения поданы на затвор и сток структуры).

## Лінійна область та область насичення роботи приладу



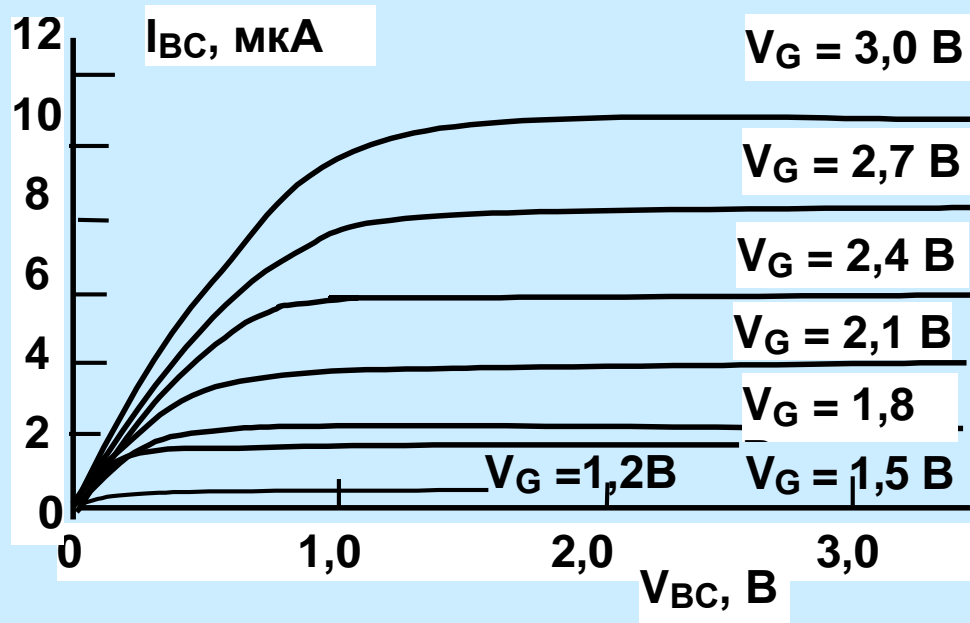
Якщо напруга на затворі достатня для сильної інверсії на границі з оксидом, а напруга на стоці не надто велика, то інверсний шар діє як звичайний опір. Струм через провідний інверсний канал  $I_{BC}$  буде підвищуватись пропорційно напрузі стоку  $V_{BC}$ . Це лінійна область роботи приладу.

Із зростанням напруги  $V_{BC}$  може настати момент, коли ширина каналу, а відповідно і заряд інверсійного шару на межі зі стоком стає рівним нулю.

Ці умови відповідають початку режиму відсічки каналу

Рис. 6. МОП-транзистор в лінійном режимі (малі напруги на стоці) (а), в началі насичення (отсечка каналу на границі со стоком  $Y = L$ ) (б) и в режимі насичення (показано уменьшение эффективной длины канала) (в).

залежність струму витік – стік  $I_{BC}$  від  
напруги витік – стік  $V_{BC}$  при різних  $V_G$



## Для ідеалізованої моделі польового транзистора вводять такі допущення:

- а) підзатворна область – це ідеальна МОН-структура, без ПЕС, без фіксованого заряду в оксиді, за відсутності різниці в роботах виходу метал-напівпровідник;
- б) рухливість у каналі не залежить від електричного поля;
- в) концентрація легуючої домішки в каналі однорідна;
- г) електричне поле вздовж поверхні значно менше поперечної складової (наближення плавного каналу);
- д) враховується тільки дрейфова компонента струму.

Тоді рівняння ВАХ у режимі вимірювань струму витік – стік  $I_{BC}$  можна записати як:

$$I_{BC} = \mu_n C_{ox} \frac{W}{L} \left[ (V_G - V_T) V_{BC} - \frac{V_{BC}^2}{2} \right]$$

де  $\mu_n$  – рухливість електронів у  $n$  каналі,  $C_{ox}$  – ємність оксиду

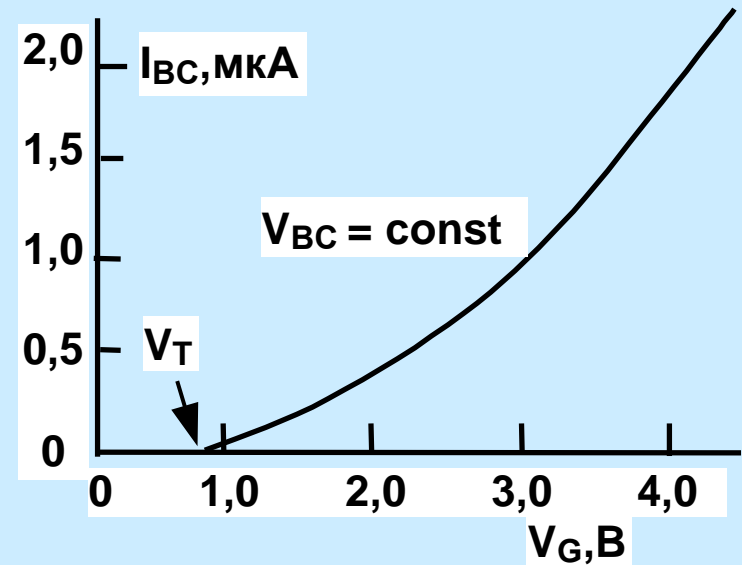
В області насичення

$$\frac{\partial I_{BC}}{\partial V_{BC}} = 0$$

При напругах вищих за точку відсічки каналу зі стоком, нехтуючи ефектом зміни довжини каналу з напругою  $V_{BC}$ , і поклавши  $V_{BC} = V_G - V_T$  це рівняння переписується як:

$$I_{BC} = \mu_n C_{ox} \frac{W}{2L} (V_G - V_T)^2$$

Тобто при  $v > v_T$  спостерігається майже лінійна залежність  $\sqrt{I_{BC}}$  від прикладеної напруги.



Залежність струму  $I_{BC}$  від  $V_G$  при  $V_{BC} = \text{const}$



Диференціюючи вирази можна отримати вирази для провідності  $g_D$  і крутизни  $g_m$  ідеального МОН-транзистора в лінійній області, які характеризують чутливість приладу:

$$g_D = \left. \frac{\partial I_{BC}}{\partial V_{BC}} \right|_{V_G = \text{const}} = \mu_n C_{ox} \frac{W}{L} V_{BC}$$

$$g_m = \left. \frac{\partial I_{BC}}{\partial V_G} \right|_{V_{BC} = \text{const}} = \mu_n C_{ox} \frac{W}{L} (V_G - V_T)$$

Як видно, чутливість МОН-транзистора лінійно підвищується з  $C_{ox}$ , тобто підзатворний оксид треба робити якомога тоншим. Крутизна характеристики визначається важливим параметром напруги  $V_T$

Якщо врахувати неідеальність МОН-структури (фіксований заряд в оксиді та різницю робіт виходу електрона з металу та напівпровідника), то це веде до зсуву напруг плоских зон МОН-структури  $V_{FB}$ , на цю саму величину має зсунутися й порогове значення МОН-транзистора. Враховуючи це, напруга  $V_T$  визначається як:

$$V_T = V_{FB} + 2\psi_p + \frac{\sqrt{2\varepsilon\varepsilon_0 N_A (2\psi_p + V_{ps})}}{C_{ox}}$$

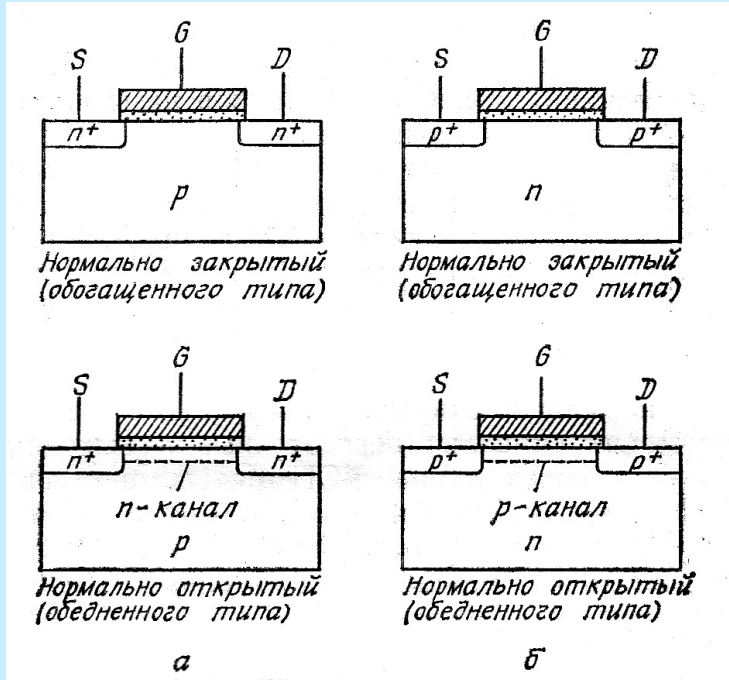
де  $\psi_p$  – потенціал у  $p$ -області,  $V_{ps}$  – напруга зворотного зміщення на підкладці, а величина напруги плоских зон  $V_{FB}$  дорівнює

$$V_{FB} = \Phi_{MS} - \frac{Q_f}{C_{ox}} - \frac{1}{C_{ox}} \int_0^{x_{ox}} \frac{x\rho(x)}{x_{ox}} dx$$

Тобто  $V_{FB}$  визначається різницею робіт виходу електрона з металу та напівпровідника

$\Phi_{MS}$ , фіксованим зарядом в інтерфейсі  $\text{SiO}_2\text{-Si}$   $Q_f$  і розподілом зарядів в оксиді  $\rho(x)$ .

# Типи МОН транзисторів

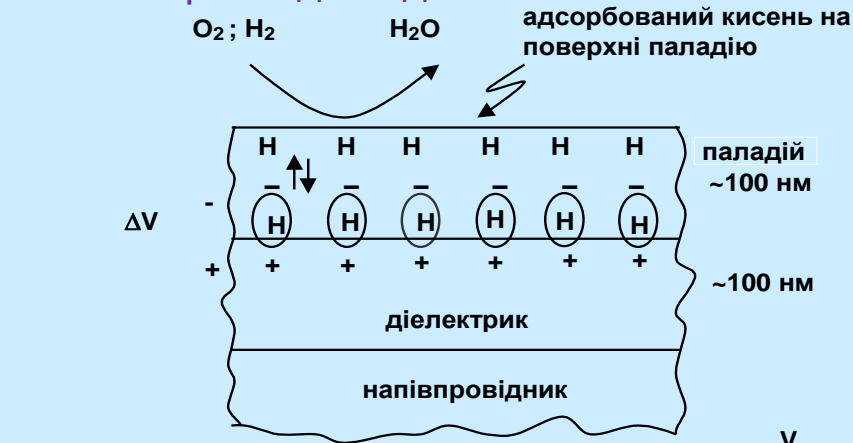


Тип	Электрический символ	Выходные характеристики	Передаточные характеристики
п-канал Нормально закрытый (обогащенного типа)			
п-канал Нормально открытый (обедненного типа)			
р-канал Нормально закрытый (обогащенного типа)			
р-канал Нормально открытый (обедненного типа)			

Ідеальний МОН транзистор- це підсилювач з нескінченним входним опором та генератором струму на виході

# МОДЕЛЬ ЧУТЛИВОСТІ ДО ВОДНЮ GasFET-СЕНСОРІВ З ПАЛАДІЄМ

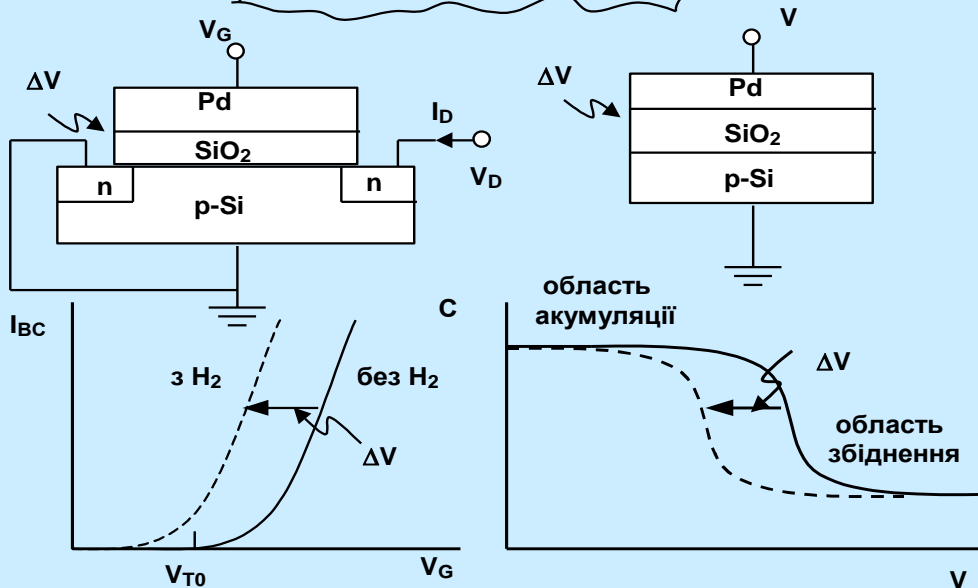
Польові транзистори для детекції водню були розроблені в 1975 р. *Льондстремом* (*I. Lundström*). У структурі, яка має назву *GasFET* (*газовий польовий транзистор*), як затворний метал використовують плівку Pd або інших перехідних металів, які є каталізаторами до водню



МОН-структура Pd-SiO<sub>2</sub>-p-Si за присутності молекул водню та кисню (нагорі):

а) схема вимірювань і крива струму витік – стік залежно від напруги на затворі транзистора;

б) МОН-ємність і відповідні ВФХ.



Як сенсор водню МОН-структура може працювати в режимі *польового транзистора* чи *МОН-ємності*. У першому випадку вимірюється струм витік – стік залежно від прикладеної до затвора напруги, у другому – зміна ємності структури.

За присутності адсорбованого водню крива струму витік – стік від напруги затвора зсувається вздовж осі напруг на величину  $\Delta V$ , оскільки порогова напруга  $V_T$  для виникнення інверсного шару зменшується:

$$V_T = V_{T0} - \Delta V$$

де  $V_{T0}$  – порогова напруга виникнення інверсного шару без присутності водню.

Аналогічно, ємність МОН-структури також зсувається вздовж осі напруг на величину  $\Delta V$ , оскільки напруга плоских зон  $V_{FB}$  залежить від роботи виходу металу й входить до величини  $V_T$ . Величина  $\Delta V$  дорівнює:

$$\Delta V = \frac{n_i \mu}{\epsilon_0}$$

де  $n_i$  – кількість атомів водню в області інтерфейсу (на одиниці поверхні,  $\text{см}^{-2}$ ),  $\mu$  – дипольний момент адсорбованих атомів водню в інтерфейсі,  $\epsilon_0$  – діелектрична проникність вакууму. Зростання  $\Delta V$  відповідає зменшенню роботи виходу металу

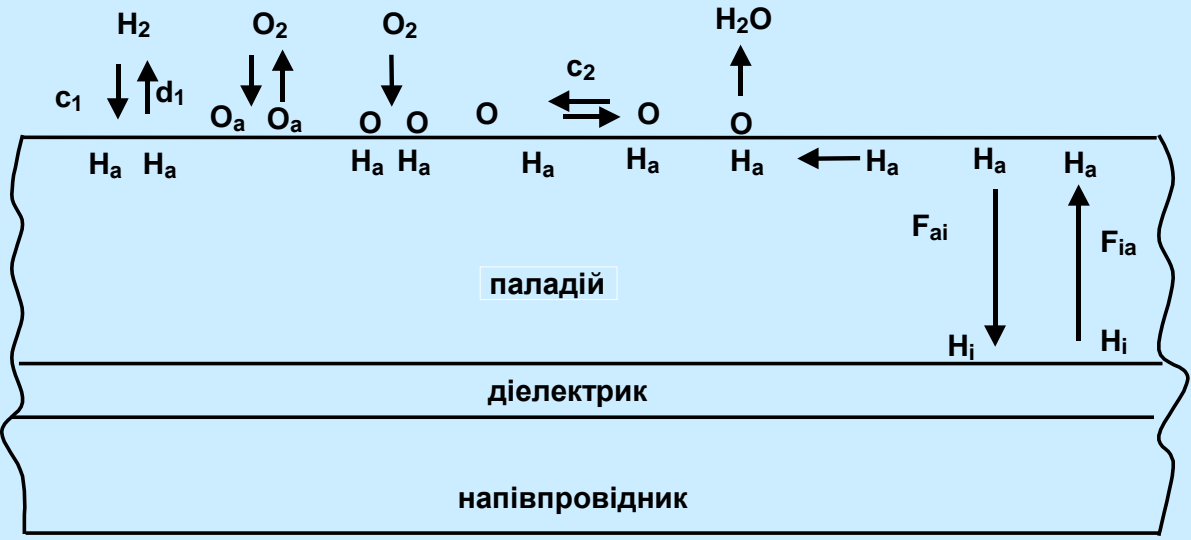
## Для того, щоб описати фізико-хімічні причини виникнення зміни електричних характеристик МОН-структури необхідно розглянути три різних процеси:

- 1) поверхневі реакції, які ведуть до адсорбції атомів водню на зовнішній поверхні металу;
- 2) транспорт атомів водню крізь плівку каталітичного металу;
- 3) утворення диполів в інтерфейсі метал–діелектрик чи метал–напівпровідник (у випадку контакту типу Шоттки).

### Основні припущення моделі:

- 1) молекули водню адсорбуються та дисоціюють на поверхні каталізатора. Концентрація адсорбованих атомів на поверхні пропорційна парціальному тиску водню та кількості вільних вузлів адсорбції;
- 2) водень десорбується з поверхні металу за рахунок рекомбінації та утворення молекул  $H_2$  чи за рахунок хімічної реакції з киснем і утворенням молекул води. Тобто механізми 1 та 2 описуються такими реакціями (наступний слайд):
- 3) атоми водню дифундують крізь метал і адсорбуються в інтерфейсі метал–діелектрик. Завдяки дуже високій швидкості дифузії (час дифузії крізь 200 нм шар паладію дорівнює 10 мкс при 150 °C та 0,15 мс при кімнатній температурі) завжди існує рівновага між кількістю водневих атомів на двох поверхнях:  $H_a \leftrightarrow H_i$ ;
- 4) атоми водню, які адсорбуються в інтерфейсі метал–діелектрик, стають поляризованими, що веде до зсуву напруги  $\Delta V$ , який пропорційний кількості адсорбованих водневих атомів в інтерфейсі.

# Хімічні реакції при адсорбції водню та кисню на МОН-структурі з паладієм



- дисоціація молекул водню  $H_2 \rightarrow 2H_a$  (зі швидкістю  $C_1$ );
- рекомбінація адсорбованих атомів водню  $2H_a \rightarrow H_2$  (зі швидкістю  $d_1$ );
- дисоціація молекул кисню  $O_2 \rightarrow 2O_a$ ;
- рекомбінація адсорбованих атомів кисню  $2O_a \rightarrow O_2$ ;
- утворення та десорбція молекул води  $4H_a + O_2 \rightarrow 2H_2O$ .

Залежно від температури реакції утворення води та гідроксилів можуть відбуватися також за іншими каналами , а саме:

- з утворенням адсорбованих ОН-груп  $2H_a + O_2 \rightarrow 2OH_a$ , (зі швидкістю  $C_2$ )  $H_a + O_a \rightarrow OH_a$ ;
- дисоціації ОН-груп  $OH_a \rightarrow O_a + H_a$ ;
- утворенням молекул води  $OH_a + H_a \rightarrow H_2O$ .

Ці реакції можуть бути виражені простими кінетичними рівняннями для коефіцієнта покриття поверхні металу адсорбованими атомами водню  $\theta_a$  (відношення кількості адсорбованого водню на загальну кількість вузлів адсорбції на поверхні каталізатора) з урахуванням лише найбільш вірогідних реакцій. Тоді з припущень 1 та 2 випливає, що адсорбція атомів кисню блокує хімічні реакції на поверхні.

$$\frac{\theta_a}{1 - \theta_{\text{OH}} - \theta_a} = k_1 \left( \frac{P_{\text{H}_2}}{P_{\text{O}_2}} \right)^{1/2}$$

Якщо формування молекул  $\text{OH}_a$  іде за рахунок адсорбованих атомів водню і молекулярного кисню,

де  $\theta_{\text{OH}}$  – покриття  $\text{OH}$ -групами поверхні каталізатора,  $P_{\text{H}_2}$  та  $P_{\text{O}_2}$  – парціальний тиск  $\text{H}_2$  і  $\text{O}_2$ , відповідно,  $\theta_a$  пропорційне квадратному кореню з парціального тиску водню за умови  $\theta_a \ll 1 - \theta_{\text{OH}}$  і  $P_{\text{O}_2} = \text{const}$ .

$$\frac{\theta_a}{1 - \theta_{\text{OH}} - \theta_a} = k_1 \left( \frac{P_{\text{H}_2}}{P_{\text{O}_2}^{1/2}} \right)^{1/2}$$

Якщо  $\text{OH}_a$  створюються за рахунок адсорбованих кисню та водню і процес дисоціації  $\text{OH}_a$  швидкий, то адсорбовані кисневі атоми блокуватимуть дисоціацію молекул водню

$$\frac{\theta_a}{1 - \theta_a} = \left( \frac{c_1 P_{\text{H}_2}}{d_1} \right)^{1/2}$$

Якщо атмосфера інертна



Ці результати можуть бути зрозумілими на підставі аналізу простих кінетичних рівнянь

$$\frac{d\theta_a}{dt} = (1 - \theta_0) \left[ c_1 P_{H_2} (1 - \theta_{OH} - \theta_a)^2 - 2c_2 P_{O_2} \theta_a^2 \right] - F_{ai} + F_{ia}$$

де  $\theta_0$  – це покриття атомами кисню, яке блокує дисоціацію водню на поверхні,  $F_{ai}$  та  $F_{ia}$  – це потоки атомів водню з поверхні в діелектричний шар, і навпаки

Введемо величину ступеня покриття воднем інтерфейсу метал–діелектрик  $\theta_i$

Тоді для цих потоків можна записати

$$F_{ai} = c\theta_a(1 - \theta_i) \quad F_{ia} = d\theta_i(1 - \theta_{OH} - \theta_a)$$

де  $c, d$  – відповідно, швидкості дифузії  $H_a \rightarrow H_i$  та  $H_i \rightarrow H_a$ .

За рівноважних умов  $F_{ai} = F_{ia}$

$$\frac{\theta_i}{1 - \theta_i} = \frac{c}{d} \frac{\theta_a}{1 - \theta_{OH} - \theta_a}$$

Якщо вузли адсорбції на поверхні та в інтерфейсі мають одну природу й однакову теплоту адсорбції, то

$$c/d = 1$$

В інтерфейсі при адсорбції атомів водню виникає дипольний шар і додаткове падіння напруги, яке змінює роботу виходу металу.

$$\Delta V = \Delta V_{\max} \theta_i$$

Тоді рівняння для залежності зсуву  $I$ - $V$  та  $C$ - $V$  характеристик від парціального тиску водню й кисню

$$\frac{\Delta V / \Delta V_{\max}}{1 - \Delta V / \Delta V_{\max}} = K \left( \frac{P_{\text{H}_2}}{f(P_{\text{O}_2})} \right)^{1/2}$$

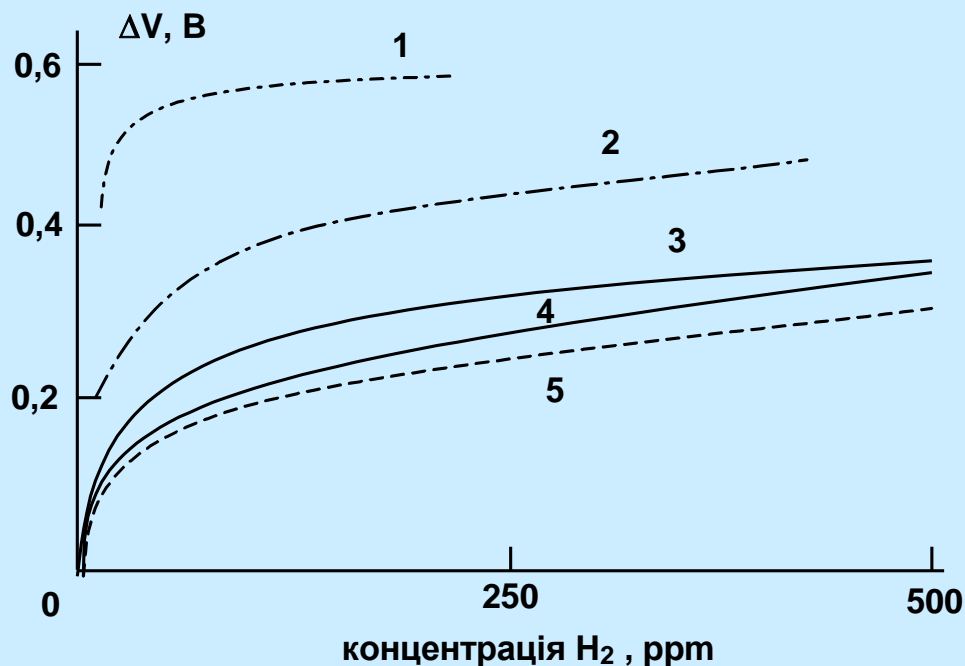
або від парціального тиску водню в інертній атмосфері:

$$\frac{\Delta V / \Delta V_{\max}}{1 - \Delta V / \Delta V_{\max}} = \left( \frac{c_1 P_{\text{H}_2}}{d_1} \right)^{1/2}$$

де  $K$  – постійна, а функція  $f(P_{\text{O}_2})$ , згідно з рівняннями дорівнює  $P_{\text{O}_2}$  або  $P_{\text{O}_2}^{1/2}$ .

Тобто напруга зсуву залежить як корінь квадратний від парціального тиску водню.

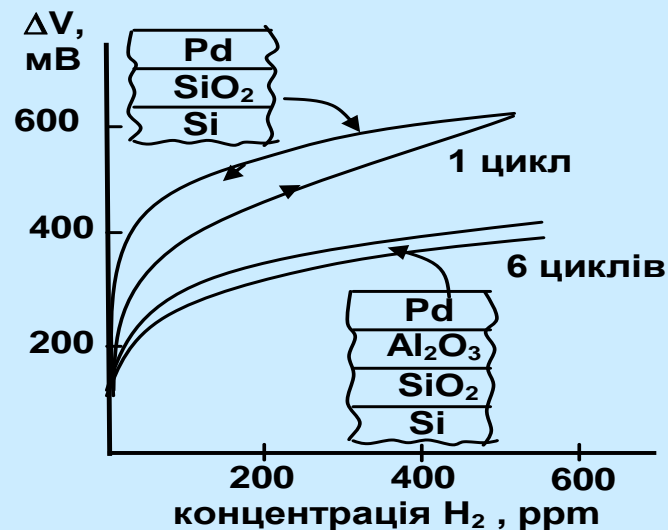
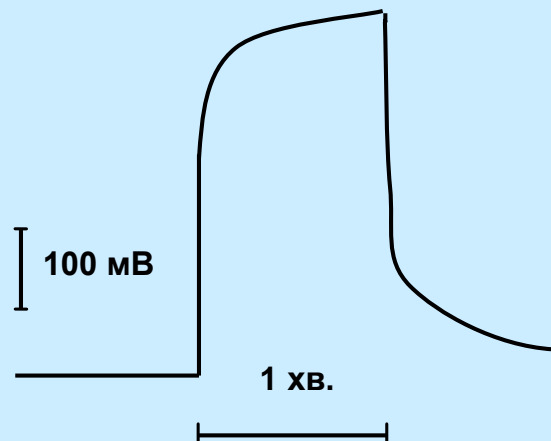
## ПАРАМЕТРИ МОН-СЕНСОРІВ ДО ВОДНЮ



Залежність  $\Delta V$  від концентрації водню для:  
**сенсора транзисторного типу**  
 $\text{Pd-Si}_3\text{N}_4\text{-SiO}_2\text{-Si}$   
в атмосфері  $\text{H}_2+\text{N}_2$  при  $T=150\text{ }^\circ\text{C}$  (1) і  $250\text{ }^\circ\text{C}$  (2);  
**сенсора ємнісного типу**  
 $\text{Pd-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Si}$   
у суміші  $\text{H}_2$  і синтетичного повітря  
(80 %  $\text{N}_2$  + 20 %  $\text{O}_2$ ) при  $50\text{ }^\circ\text{C}$  (3) та  $75\text{ }^\circ\text{C}$  (4),  
**сенсора транзисторного типу**  
 $\text{Pd-SiO}_2\text{-Si}$  в атмосфері  $\text{H}_2$  + повітря при  $120\text{ }^\circ\text{C}$  (5)

Зростання  $\Delta V$  відповідає зменшенню роботи виходу металу. Для сенсорів з паладієвим затвором ця величина сягає 0,6 В. Експериментальний графік залежності зсуву  $\Delta V$  від парціального тиску добре описується законом

$$\Delta V \sim P_{\text{H}_2}^{1/2}$$



а) типові кінетичні залежності зміни сигналу  $\Delta V$  при ввімкненні та вимкненні подачі 200 ppm  $H_2$  у повітрі для сенсора транзисторного типу Pd-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub>-Si при 150 °С; б) залежність сигналу  $\Delta V$  при послідовній подачі 0, 10, 25, 50, 100, 250, 500, 250, 100, 50, 25, 10, 0 ppm  $H_2$  для двох сенсорів транзисторного типу Pd-SiO<sub>2</sub>-Si (1 цикл подачі) та Pd-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-Si (6 циклів подачі) при 75 °С

Крім того, спостерігається так званий *HID-ефект* (*hydrogen-induced drift*), коли відбувається пасивація воднем поверхні кремнію; вона веде до зсуву поверхневого рівня Фермі. Пастки, які існують на межі поділу Pd-SiO<sub>2</sub>, характеризуються великою дисперсією постійних часу для захоплення та вивільнення атомів водню. Це веде до гістерезису параметрів сенсора

Найкращі МОН-сенсори з паладієвим затвором можуть зареєструвати дуже малі концентрації водню в атмосфері повітря ( $\Delta V = \text{мВ}$  при зміні  $[H_2]$  на 0,005 ppm).

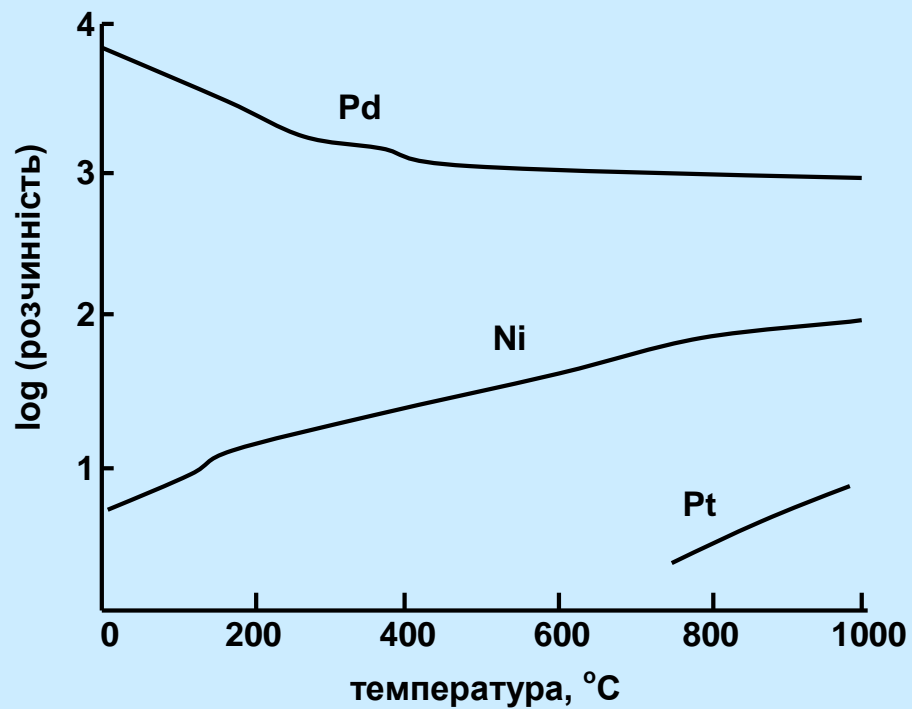
## ВАЖЛИВІ КОМБІНАЦІЇ МЕТАЛ – ГАЗ ДЛЯ МОН-СЕНСОРІВ

Метал	Адсорбований газ	Зміна роботи виходу, еВ	Метал	Адсорбований газ	Зміна роботи виходу, еВ
W	H <sub>2</sub>	0,48	Fe	CO	-1,50
Fe	H <sub>2</sub>	0,45	Co	CO	-1,48
Ni	H <sub>2</sub>	0,35	Ni	CO	-1,35
Cu	H <sub>2</sub>	0,35	W	CO	-0,86
Ag	H <sub>2</sub>	0,35	Pt	CO	0,18
Au	H <sub>2</sub>	0,18	Cu	CO	0,30
Pt	H <sub>2</sub>	0,14	Ag	CO	0,31
W	O <sub>2</sub>	1,19	Au	CO	0,92
Ni	O <sub>2</sub>	1,60	Pt	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	-1,40
Pt	O <sub>2</sub>	1,20	Pt	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	-1,11
Cu	O <sub>2</sub>	0,68	Pt	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	-1,36

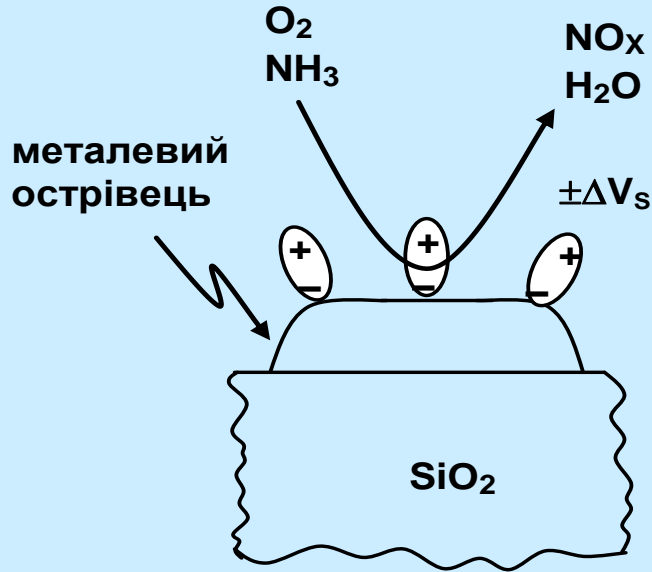
Зміна роботи виходу металів при хемосорбції деяких газів

Утворення адсорбованих негативних іонів або позитивних іонів, відповідно, підвищує чи зменшує роботу виходу.

**Порівняння розчинності водню в Pd, Ni, Pt  
при парціальному тиску 1 атм залежно від температури**

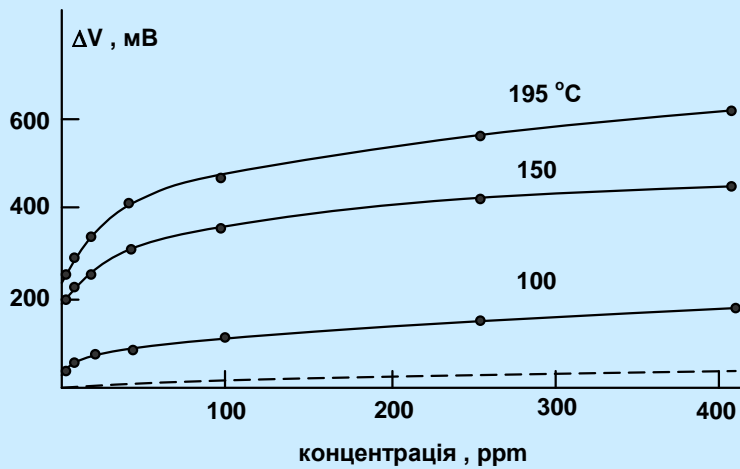


## СЕНСОРИ ІНШИХ ГАЗІВ

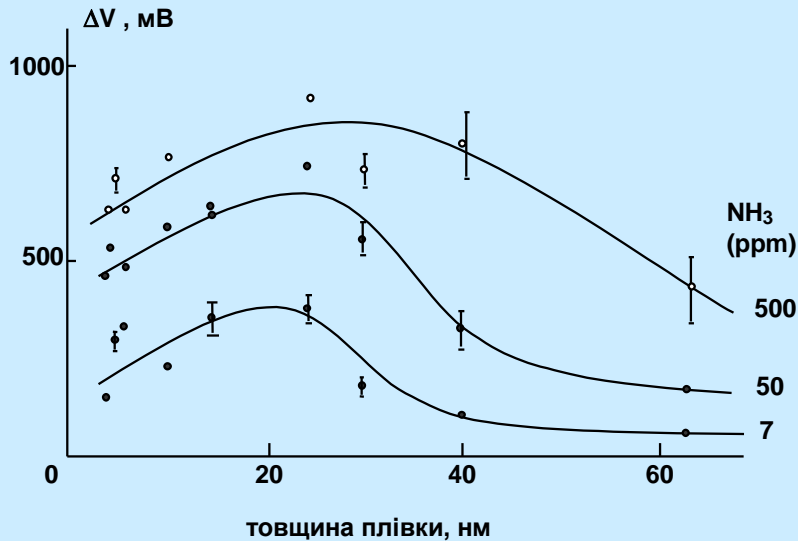


модель чутливості до аміаку несучільної плівки каталізатора – адсорбція молекули NH<sub>3</sub> призводить до виникнення дипольного шару та зміни поверхневого потенціалу на металі  $\Delta V_s$

У випадку суцільної плівки каталізатора, дисоціація NH<sub>3</sub> на H<sub>2</sub>O та NO<sub>x</sub> створює диполі на поверхні металу, проте на відміну від атомів водню, ці диполі через свої великі розміри практично не дифундують в інтерфейс. Тому МОН-структура із суцільним каталізатором слабо чутлива до аміаку



Залежність сигналу для МОН-структури з Pt плівкою товщиною 6 нм від концентрації аміаку для температур 195, 150 та 100 °С.  
Пунктирна крива – для 100 нм плівки Pt



Експериментальна залежність від товщини плівки платини для різних концентрацій  $\text{NH}_3$  у синтетичному повітрі (20 %  $\text{O}_2$  + 80 %  $\text{N}_2$ ),  $T = 150$  °С

Зі зменшенням товщини плівки платини чутливість спочатку зростає (плівка стає напівпрозорою для дифузії диполів) і потім чутливість починає зменшуватись, оскільки ефективність катализатора знижується. Широкий максимум кривої відповідає товщині плівки катализатора ~10–30 нм. Таким чином, чутливість сенсора максимальна для тонких шарів платини, які є несучільними чи острівцевими



еквівалентна схема сенсора – зміна поверхневого потенціалу веде до зсуву кривої ВФХ на величину,  $\Delta V$  де  $\Delta V < \Delta V_s$

Величина зсуву ВФХ для сенсора з острівцевою плівкою дорівнюватиме:

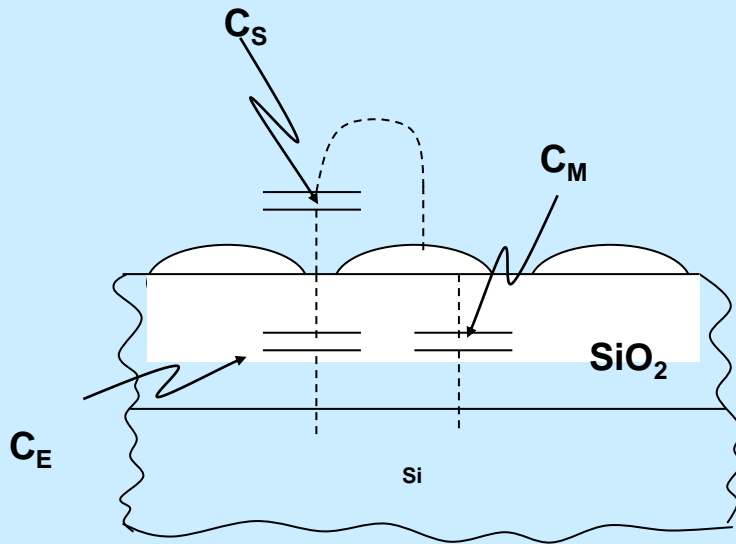
$$\Delta V = \Delta V_s' \left[ \frac{C_S C_E}{C_S C_E + C_M (C_E + C_S)} \right]$$

де  $C_E$ ,  $C_M$  – у першому наближенні геометричні ємності оксиду в області між металевими острівцями та під ними,  $C_S$  – паразитна ємність, яка є функцією товщини металу. Для дуже тонких металевих плівок  $C_S \gg C_E$ , тоді

$$\Delta V \approx \Delta V_s' \left[ \frac{C_E}{C_E + C_M} \right]$$

Якщо товщина металевої плівки зростає, то  $C_S \ll C_E$ ,  $C_M$

$$\Delta V \rightarrow \Delta V_s' \left( \frac{C_S}{C_M} \right) \rightarrow 0$$



## Чутливість МОН-сенсора з Pt-електродом при подачі 100 ppm різних газів, $T = 190\text{ }^{\circ}\text{C}$

Газ	Величина сигналу, мВ
Аміак	195
Етанол	147
Ацетон	97
Етилен	92
Оцтова кислота	64
Етилацетат	51
Толуол	41
Циклогексан	23
Метан	0

зсув напруги для МОН-сенсора з Pt електродом в атмосфері  $\text{H}_2$  значно менший, ніж в атмосфері  $\text{NH}_3$  при однакових парціальних тисках. Крім того, у випадку адсорбції водню не спостерігається залежність від товщини плівки металу, оскільки дифузія атомів водню крізь тонку металеву плівку слабо залежить від товщини останньої.

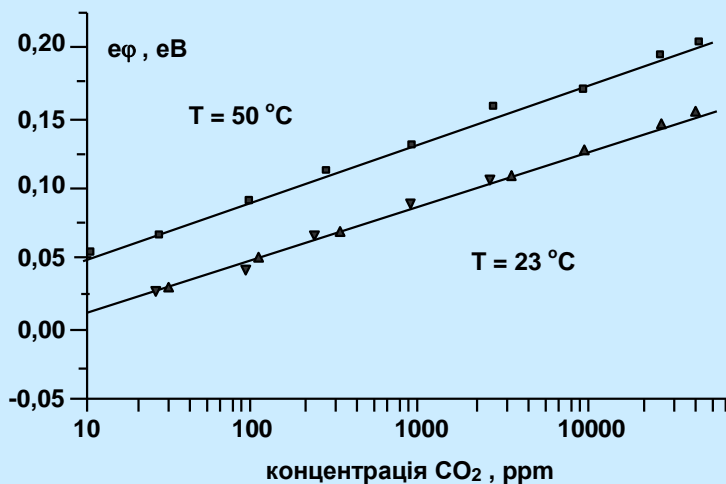
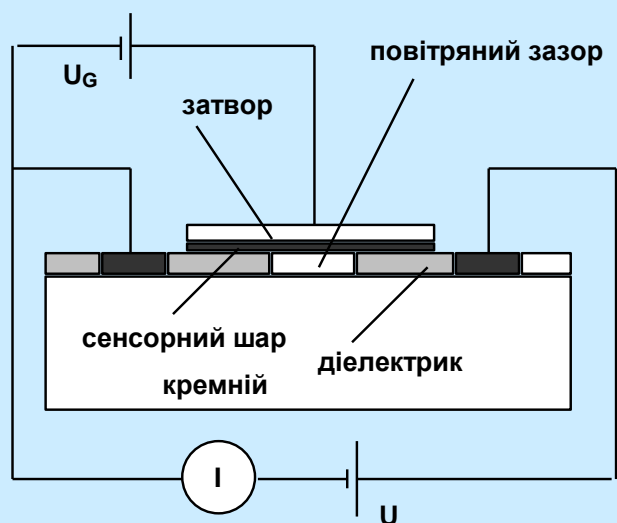
Чутливість сенсора з Pt та Ir затворами для NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O та сумішей NH<sub>3</sub> + H<sub>2</sub> і NH<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O. Робоча температура T = 150°C, концентрації [NH<sub>3</sub>] = 100 ppm, [H<sub>2</sub>] = 500 ppm, [H<sub>2</sub>O] = 100 % RH (100 % відносна вологість)

№ сенсора	Газ	Pt затвор	Ir затвор
		<b>зсув, мВ</b>	
1	NH <sub>3</sub>	625	620
	H <sub>2</sub>	100	125
	<b>NH<sub>3</sub> + H<sub>2</sub></b>	<b>815</b>	<b>645</b>
	Завдяки(NH <sub>3</sub> )	(715)	(520)
2	NH <sub>3</sub>	500	550
	H <sub>2</sub> O	165	125
	<b>NH<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O</b>	<b>545</b>	<b>645</b>
	Завдяки (NH <sub>3</sub> )	(380)	(520)

острівцевий Pt затвор стимулює спільну дію двох газів NH<sub>3</sub> та H<sub>2</sub>, а острівцевий Ir, навпаки, блокує. Це можна пояснювати тим, що диполі адсорбуються як на поверхні острівців, так і в інтерфейсі метал–діелектрик (для водню) і, відповідно, їх спільне електричне поле може додаватися чи відніматися

## Технологія сенсорів, що базується на досягненнях мікрообробки кремнію.

### Сенсор на CO<sub>2</sub> фірми Сіменс (2000 рік)



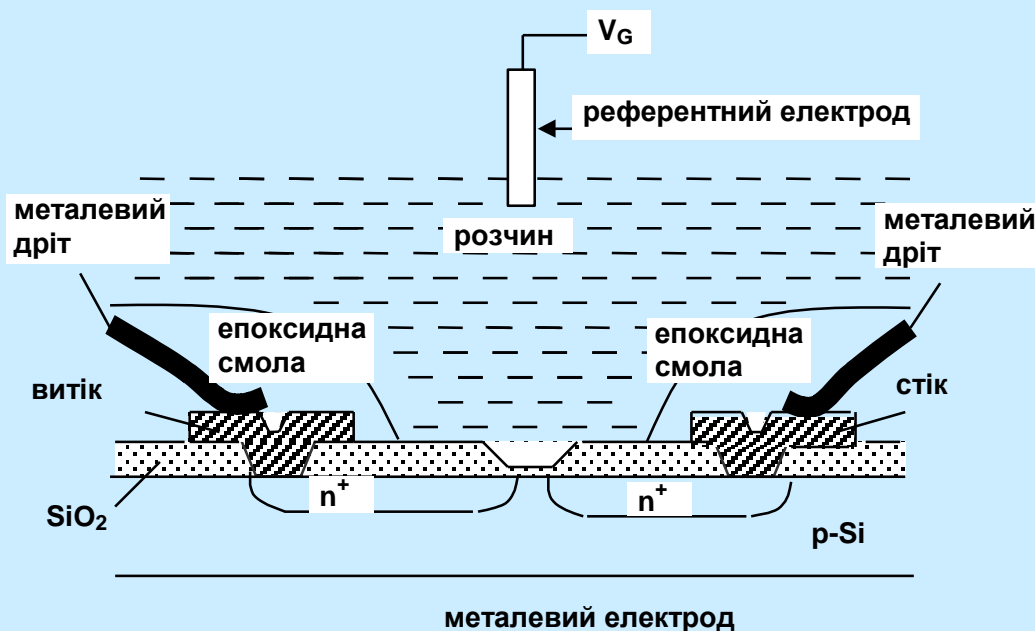
Такий сенсор складається з кремнієвого польового транзистора з індукованим інверсним шаром; у ньому також вимірюється провідність витік–стік. Проте на відміну від звичайних польових транзисторів методом мікрообробки затвор виконують у вигляді підвішеної мембрани кремнію. Газ продувається крізь повітряний зазор між мембраною, яка покрита чутливим шаром (BaCO<sub>3</sub>) і кремнієвою підкладкою. Зміна роботи виходу BaCO<sub>3</sub> еквівалентна подачі зовнішнього потенціалу на затвор

Молекули CO<sub>2</sub> взаємодіють з молекулами води (до 5 моношарів), які адсорбуються на чутливий шар BaCO<sub>3</sub> з навколишнього середовища. Подвійний зарядовий шар формується за рахунок BaCO<sub>3</sub> та іонів CO<sub>3</sub>. Падіння потенціалу на подвійному зарядовому шарі змінюється логарифмічно зі зміною концентрації CO<sub>2</sub>. Аналогічний прилад створено для детекції NO<sub>2</sub>, коли на затвор наносять чутливий шар оксиду нікелю. Чутливість приладу сягає 500 ppb NO<sub>2</sub>

## pH МЕТР НА ISFET-СТРУКТУРІ

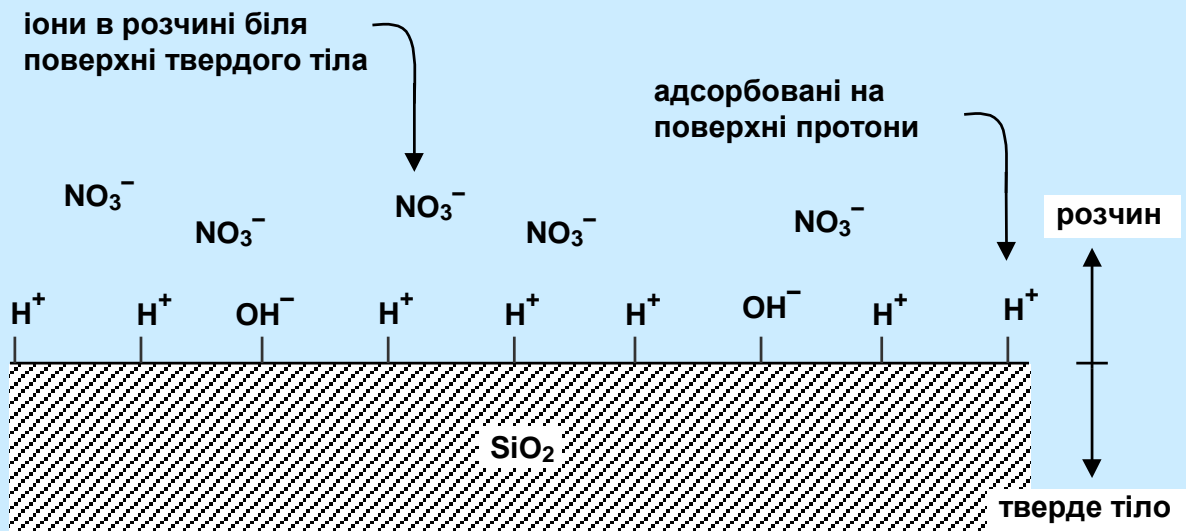
На основі польового ефекту працює й *іонно-селективний польовий транзистор (ISFET)*, за допомогою якого можна вимірювати pH розчину та кількість іонів у розчинах

Як і у випадку польового транзистора, в *ISFET*-структурі індукується канал *n*-типу за допомогою напруги, яка прикладається до *референтного електрода*. Вважається, що референтний електрод точно показує потенціал у розчині незалежно від зарядів розчинених речовин чи pH розчину



Адсорбція молекул на оксидний шар (підзатворний діелектрик) веде до перерозподілу напруги між ОПЗ напівпровідника та оксиду. Наприклад, для розчину з малим значенням рН протони є домінуючими адсорбатами; якщо значення рН велике, то домінуючими адсорбатами будуть  $\text{OH}^-$  іони. На поверхні виникає подвійний зарядовий шар – так званий шар Гемгольца –

Розподіл іонів у розчині азотної кислоти  $\text{HNO}_3$  (рН мале) і на межі з поверхнею  $\text{SiO}_2$ : Шар Гемгольца буде складатися з іонів  $\text{NO}_3^-$  у розчині та  $\text{H}^+$  на поверхні.



Шар Гемгольца буде складатися з іонів  $\text{NO}_3^-$  у розчині та  $\text{H}^+$  на поверхні.

Ефективний потенціал на поверхні  $\text{SiO}_2$ , який створює індукований канал у польовому транзисторі, буде дорівнювати:

$$\psi = V_G + \psi_0 + \text{const}$$

де  $\psi_0$  – потенціал подвійного зарядового шару Гемгольца, який залежить від концентрації всіх адсорбованих іонів,  $V_G$  – напруга на референтному електроді,  $\text{const}$  – постійна, яка характеризує потенціал електрода

Оскільки  $\psi_0$  залежить від pH, то струм у каналі змінюється з pH при постійному  $V_G$ . У випадку сильного іонного зв'язку між адсорбованими молекулами та  $\text{SiO}_2$ :

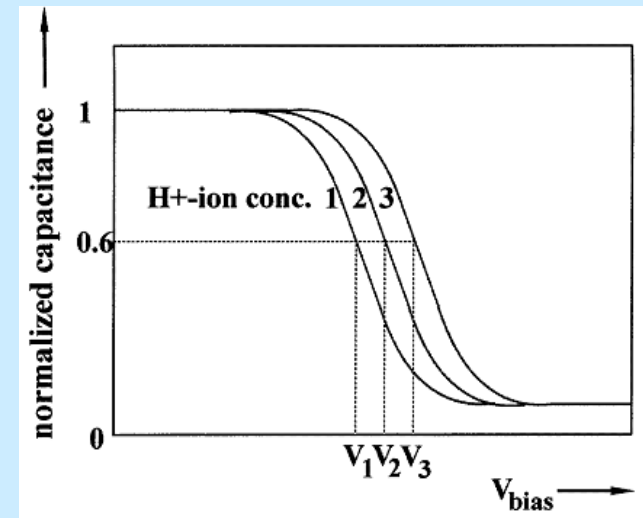
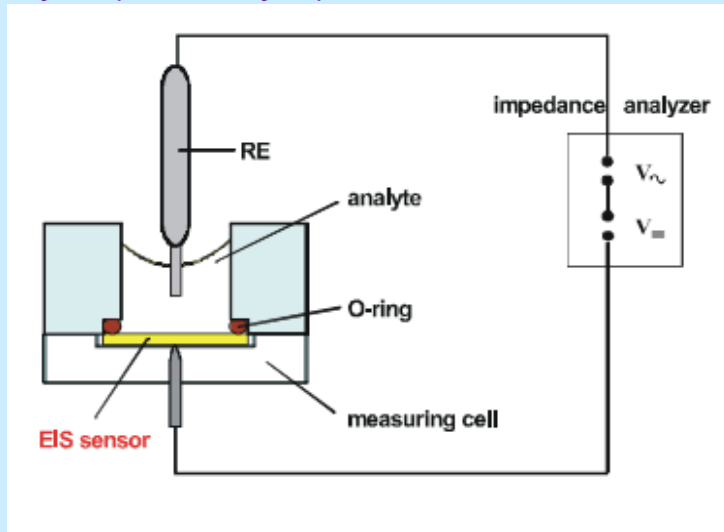
$$e\psi_0 = 2,3kT(pH^* - pH)$$

де  $pH^*$  – відповідає випадку, коли сумарний адсорбований заряд дорівнює нулю або "точці нульового заряду". Взагалі pH може змінюватись від 0 до 14, що відповідає зміні концентрації іонів водню від  $10$  до  $10^{-14}$  моль/л.

При кімнатній температурі зміна pH на 1 веде до зміни потенціалу на 55 мВ. Недоліки таких pH-метрів: по-перше, відбувається гідратація підзатворного діелектрика, коли у водних розчинах  $\text{SiO}_2$  трансформується на  $\text{SiOH}$ , що веде до зміни діелектричної проникності, перерозподілу напруг у структурі і, відповідно, до дрейфу параметрів сенсора. Ця проблема вирішується шляхом використання захисних покриттів  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{IrO}_x$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , які наносяться на поверхню підзатворного діелектрика  $\text{SiO}_2$ ; по-друге, використання референтного електрода несумісне з планарною технологією інтегральних схем

## EIS Sensors of electrolytes

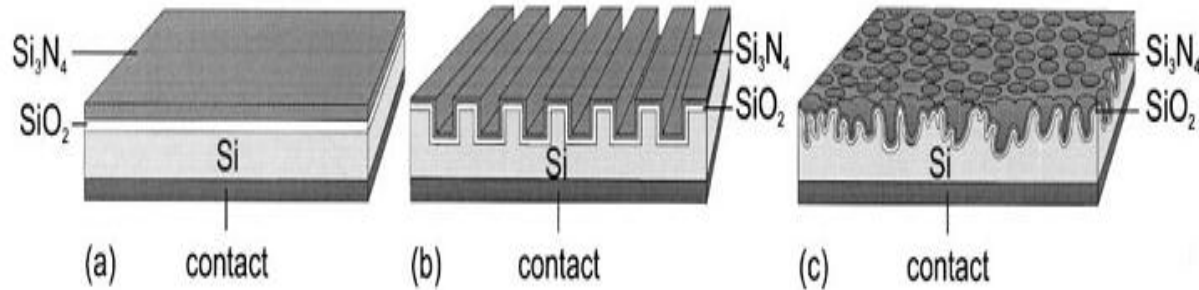
An electrolyte-insulator-semiconductor (EIS) is MIS-type structure in which the metallic gate electrode (like in ISFET) is replaced by a sensor layer, which is in direct contact with the analyte (electrolyte) and a reference electrode.



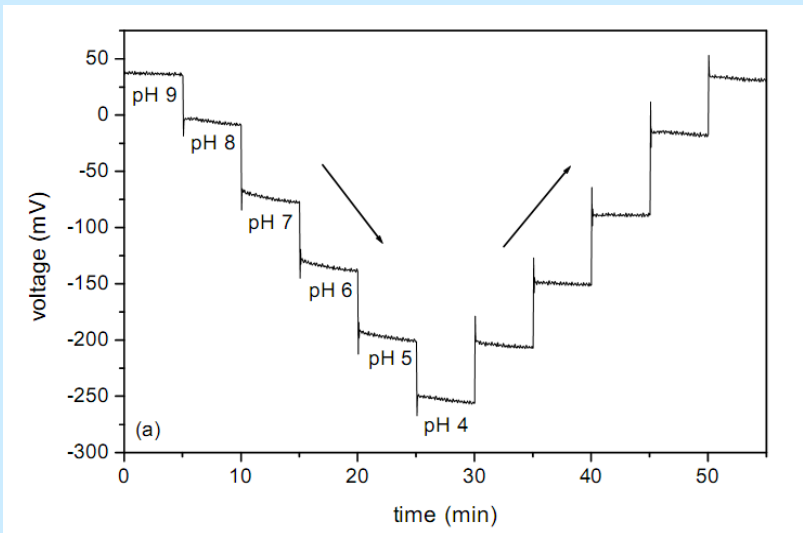
Detection principles of EIS sensor (a) . Typical behaviour of the  $C-V$  curves for different  $H^+$ -ion concentrations (b). With increasing the pH of the solution, the  $C-V$  curves are shifted along the voltage axis to higher values

The analyte concentration or composition to be detected can be measured in capacitance/voltage ( $C-V$ ) or constant capacitance modes. The charge carrier distribution at the interface insulator–semiconductor is controlled by an external  $dc$  voltage applied to reference electrode, a superimposed  $ac$  voltage is used to measure the space-charge layer capacity





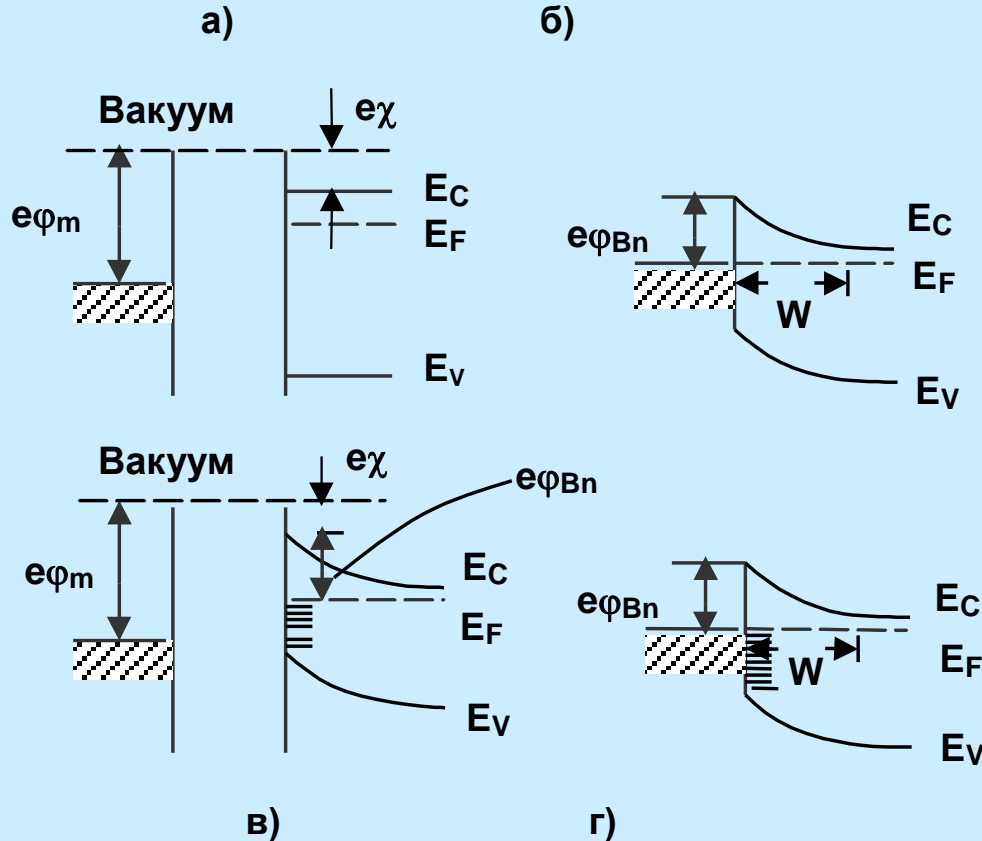
Schematic of the semiconductor insulator capacitors: (a) planar, (b) structured and (c) porous



Measurement of EIS sensor in constant capacity mode

For pH sensors due to better pH response, hysteresis and drift characteristics comparing with SiO<sub>2</sub> the gate materials such as Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> are used instead of SiO<sub>2</sub>. Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> is known to be resistant to many chemicals. For Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and T<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sensitivity achieved 55–57 mV/pH and 56–58mV/pH, respectively; response time <1 min and measurand range of pH is 2–12 for both materials; drift is <1 mV/day and < 2 mV/day, respectively; stability is longer three and one years, respectively

## СЕНСОР НА БАР'ЄРІ ШОТТКІ



**Етапи формування зонної енергетичної діаграми контакту метал–напівпровідник без (а), (б) і за наявності (в), (г) поверхневих електронних станів**

Робота виходу (різниця між рівнем вакууму та рівнем Фермі) для металу є  $e\phi_m$ , для напівпровідника ця робота дорівнює  $e\chi + E_F$ , де  $e\chi$  – електронна спорідненість (різниця між енергією дна зони провідності  $E_C$  і рівнем вакууму),  $E_F$  – положення рівня Фермі в забороненій зоні напівпровідника відносно дна зони провідності. Різниця  $e\phi_m - (e\chi + E_F)$  називається *контактною різницею потенціалів (КРП)*.

У випадку тісного контакту метал–напівпровідник висота потенціального бар'єра дорівнює різниці між роботою виходу металу та електронною спорідненістю напівпровідника

$$e\varphi_{Bn} = e(\varphi_m - \chi)$$

Для ідеального контакту метал–напівпровідник  $p$ -типу вираз для висоти потенціального бар'єра

$$e\varphi_{Bp} = E_g - e(\varphi_m - \chi) \qquad e(\varphi_{Bn} + \varphi_{Bp}) = E_g$$

Другий граничний випадок, це коли на поверхні напівпровідника існує велика густина поверхневих електронних станів. Якщо густина поверхневих станів достатньо велика й приймає на себе весь додатковий позитивний заряд, який виникає при зменшенні відстані між металом і напівпровідником, то величина просторового заряду в напівпровіднику залишається незмінною. Тоді висота бар'єра визначається властивостями поверхні й не залежить від роботи виходу металу

$$e\varphi_{Bn} = Ae(\varphi_m - \chi) + B$$

де величина  $A$  – функція густини станів в інтерфейсі метал–напівпровідник,  $N_{it}$ ,  $B$  – фактично відображають густина електронних станів та їх розподіл у забороненій зоні. У граничному випадку відсутності поверхневих електронних станів ( $N_t \leq 10^{11} \text{ см}^{-2}\text{eV}^{-1}$ )  $A \rightarrow 1$  та  $B \rightarrow 0$ .

В іншому граничному випадку, коли концентрація поверхневих станів дуже велика ( $N_t \geq 10^{14} \text{ см}^{-2}\text{eV}^{-1}$ ),  $A < 0,1$ , рівень Фермі в напівпровіднику фіксується на поверхневих станах. У цьому разі  $e\varphi_{Bn}$

нечутливе до різниць робіт виходу металу та напівпровідника

$$e\varphi_{Bn} = B$$

Параметр  $B$  досягає значення порядку ширини забороненої зони напівпровідника.

Вимірюючи струми в контактi метал – напiвпровiдник при прикладаннi напруги зсуву отримуємо ВАХ, якi описують транспорт носiїв крiзь потенцiальний бар'єр. У загальному випадку струм дiода описується формулою:

$$J = J_0 \left[ e^{\frac{eV}{nkT}} - 1 \right]$$

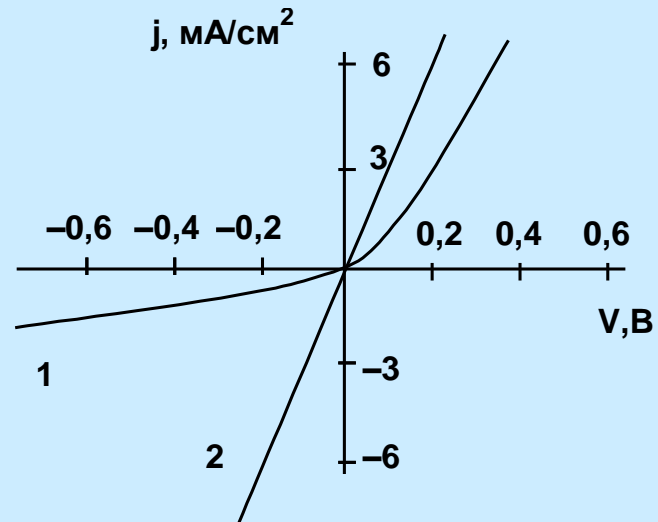
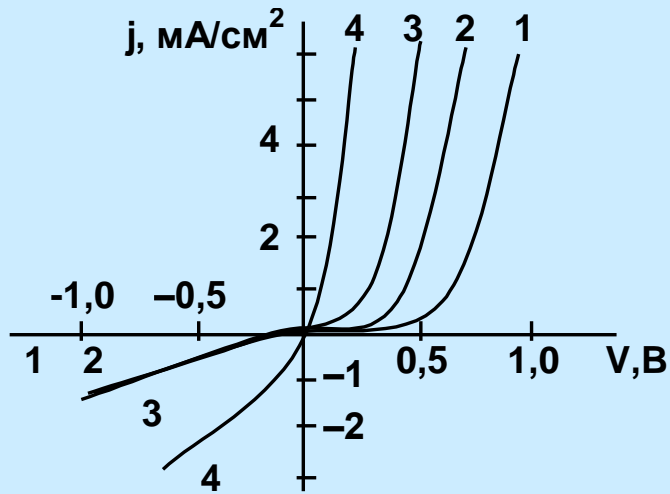
де  $n \geq 1$  – показник неiдеальностi дiода, який може змiнюватись з прикладеною напругою та залежить вiд  $T$  i механiзму руху носiїв заряду крiзь бар'єр,  $J_0$  – струм насичення, який залежить вiд механiзму протiкання струму. Якщо домiнуючим механiзмом є термоелектронна емiсія основних носiїв (надбар'єрний механiзм струмопротiкання), то  $n = 1$  i

$$J_0 = A^* T^2 e^{-\frac{e\phi_{Bn}}{kT}}$$

$A^*$  – ефективна постiйна Рiчардсона для термоелектронної емiсії, яка визначається як

$$A^* = \frac{4\pi e m^* k^2}{h^3}$$

i дорiвнює  $A = 120 \text{ Асм}^{-2}\text{К}^{-2}$  для вiльних електронiв



а) сенсорна структура Pd–напівпровідник; б) ВАХ структур Pd–TiO<sub>2</sub> у повітрі (1), 140 ppm H<sub>2</sub> у повітрі (2), 1400 ppm H<sub>2</sub> у повітрі (3), 1 % H<sub>2</sub> у повітрі (4); в) структур Pd–CdS у повітрі (1) та 4 % H<sub>2</sub> + 96 %N<sub>2</sub> (2)

При аналітичному розгляді ВАХ структур типу Шотткі з проміжним діелектричним шаром треба враховувати можливі механізми струмопротікання крізь діелектричний шар (пряме тунелювання, непряме тунелювання, надбар'єрний і стрибковий механізми). Якщо рух носіїв описується надбар'єрним механізмом у напівпровіднику та тунельним у діелектричному шарі, то струм можна описати такою формулою:

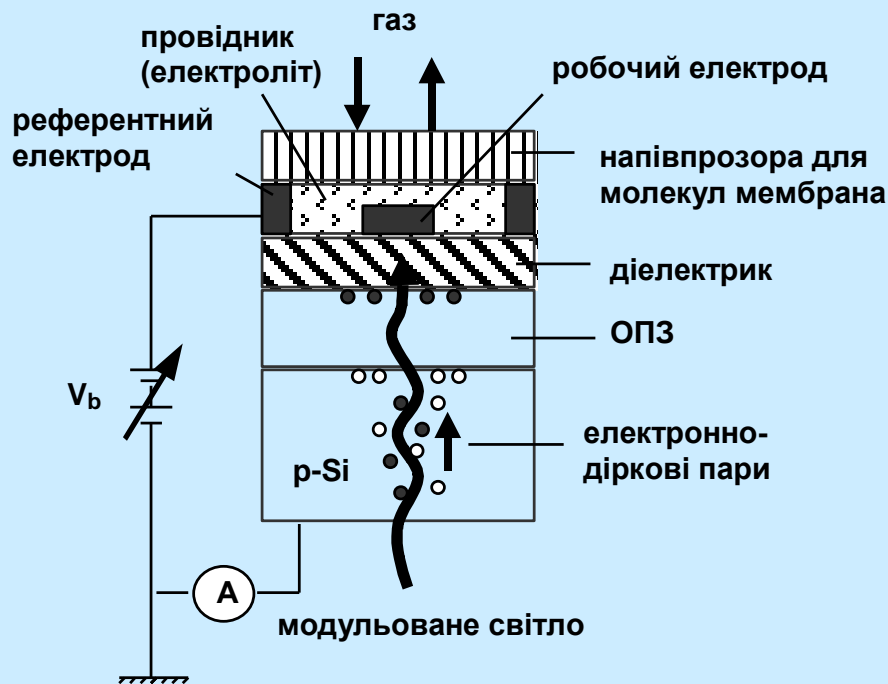
$$J = e^{-\frac{2}{\hbar} \sqrt{2m^* e \phi_0 d}} A^* T^2 e^{-\frac{e \phi_{Bn}}{kT}} \left[ e^{\frac{eV}{kT}} - 1 \right]$$

де  $d$  – товщина шару діелектрика,  $e \phi_0$  – потенціальний бар'єр між напівпровідником і діелектриком,  $e \phi_{Bn}$  – знову висота потенціального бар'єра в ОПЗ. видно, що струм залежить експоненційно від  $e \phi_{Bn}$  та як експонента від кореня квадратного від добутку  $e \phi_0$  і товщини шару діелектрика. Якщо відбувається адсорбція водню, то порівняно з тісним контактом Шотткі це додатково може змінювати як величину  $e \phi_0$ , так і механізм протікання струму крізь діелектричний шар

Чутливість приладів  $\Delta I / I|_V \sim 10^5$ , мінімальна детектована концентрація водню – одиниці ppm, час відповіді – одиниці/десятки хвилин.

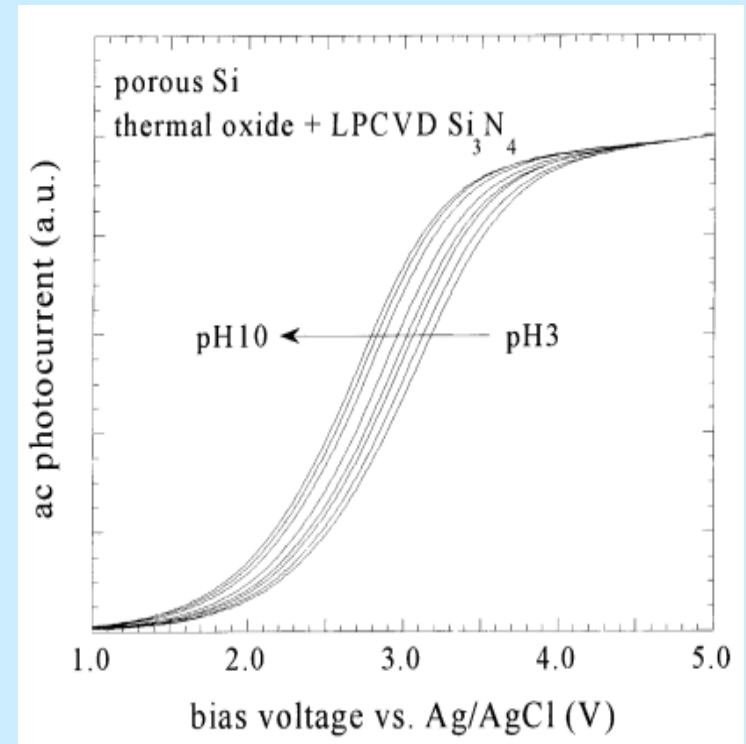
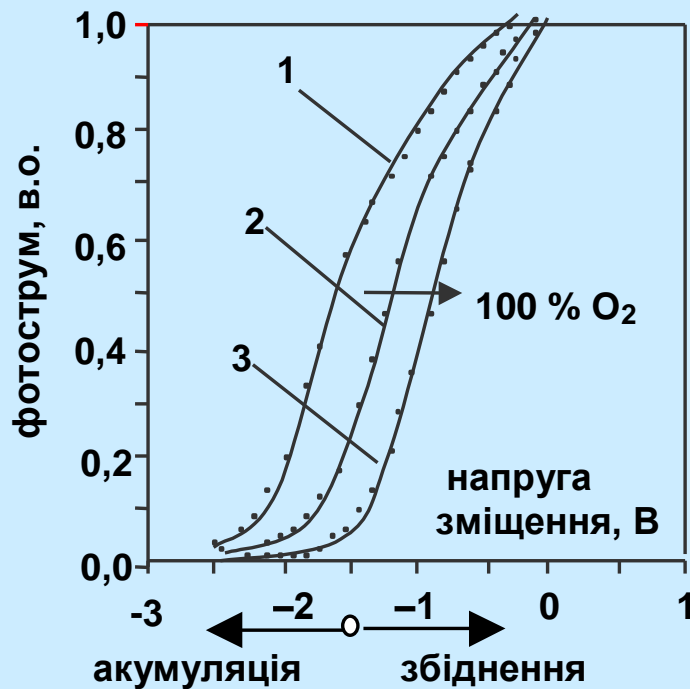
## ПОТЕНЦІОМЕТРИЧНИЙ СЕНСОР ЗІ СВІТЛОВОЮ АДРЕСАЦІЄЮ

Потенціометричний сенсор зі світловою адресацією (в англomовній літературі – *light-addressable potentiometric gas sensors, LAPS*) – це різновид поверхнево-бар'єрної МОН-структури з електродом порівняння (референтним електродом), в якій сенсорним сигналом є фотострум



Вимірюється крива залежності фотоструму від прикладеної напруги, тобто ВАХ при освітленні, яка еквівалентна ВФХ звичайної МОН-структури. Якщо в цій системі атоми газу можуть проходити крізь напівпрозору для них мембрану до інтерфейсу електроліт/робочий електрод, то потенціал електрода і, відповідно, товщина області збіднення змінюються. Це веде до зсуву ВАХ уздовж осі напруг

Використання світлової адресації дозволяє легко створювати оптоелектронні системи зчитування сигналів з матриці сенсорів.



Залежність нормалізованого фотоструму від прикладеної напруги для трьох типів робочих електродів:  
 1 – SiN затвор у повітрі та кисні; 2 – затвор зі срібла на повітрі; 3 – затвор зі срібла в атмосфері кисню

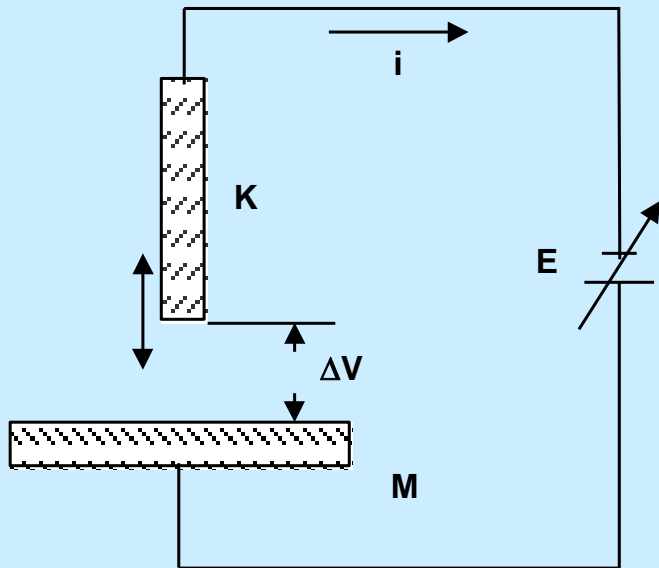
*I-V* curves of the PS LAPS at various pH values

У перерізі структура виглядає таким чином: мембрана, напівпрозора для кисню – провідник (електроліт 3М КОН гель) – електрод порівняння (Pt) і робочий електрод (Ag) – двохшаровий діелектрик (SiN + SiO<sub>2</sub>) – напівпровідник (Si). Освітлення структури здійснюється синусоїдально модульованим світлом із частотою 10 кГц на довжині хвилі 850 нм від світлодіода (*light-emitting diode, LED*). В атмосфері кисню для діодних структур з Ag затвором спостерігається зсув ВАХ на 180 мВ у бік позитивних напруг, а для SiN затвора (без металевго електрода) ВАХ не зсуваються. Тому затвор з SiN може вважатися порівняльним затвором (електродом) щодо електрода з Ag. Позитивний зсув ВАХ свідчить, що адсорбція атмосферного кисню на Ag затворі діє як додатковий негативний потенціал.



## МЕТОД КЕЛЬВІНА

робота газових сенсорів на польовому ефекті базується на зміні роботи виходу металу. Тому визначення величини цієї зміни є важливою задачею при розробці сенсорів. Широко застосовуваним методом визначення роботи виходу є так званий метод зонду Кельвіна, який інколи ще називають методом Кельвіна – Зісмана (*Kelvin – Zissman*) чи методом вібруючого електрода (ємності).



Блок-схема, яка пояснює метод вимірювання поверхневого потенціалу металу за методом вібруючого електрода

На кварцовому п'єзокристалі чи осерді електромагніта знаходиться пластина зразка, роботу виходу носіїв заряду якого треба вимірювати. Коливання пластини викликає відповідне коливання ємності в повітряному зазорі між пластиною та електродом порівняння ( $d = 10\text{--}100$  мкм) таким чином, що виникає змінний струм  $i$  в колі. Величина цього струму залежить від різниці потенціалів  $\Delta V$

у зазорі

Величина струму може бути записана як:

$$i = \frac{dQ}{dt} = \Delta V \frac{dC}{dt}$$

де  $Q$  – електричний заряд на пластині,  $C$  – ємність зазору  $Q = CV$

Для ємності між паралельною пластиною та плоским електродом порівняння, відстань між якими змінюється за законом

$$d = d_0 + d_1 \sin(\omega t)$$

формула для плоского конденсатора

$$C = \frac{\epsilon \epsilon_0 A}{d}$$

де  $d_0$  – середня відстань між пластинами,  $d_1$  – максимальна амплітуда коливань

знаходимо величину змінного струму

$$i = -\varepsilon\varepsilon_0 A \Delta V \frac{d_1 \omega \cos(\omega t)}{[d_0 + d_1 \sin(\omega t)]^2}$$

та у випадку  $d_0 \gg d_1$

$$i = -\frac{\varepsilon\varepsilon_0 A \Delta V}{d_0^2} d_1 \omega \cos(\omega t)$$

$$d_0 = \frac{d_{\min}}{1 - (1/\sqrt{2})} \qquad d_1 = \frac{d_0}{\sqrt{2}}$$

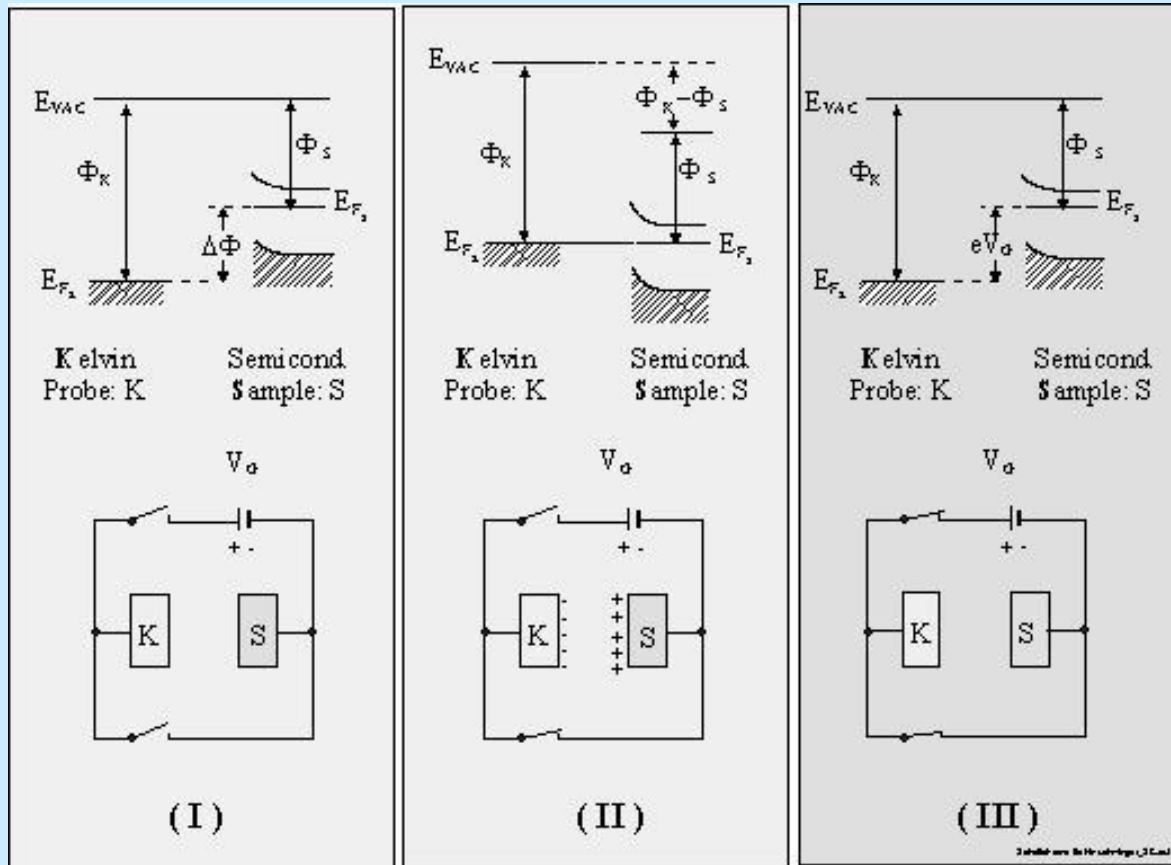
$d_{\min} = d_0 - d_1$  – мінімальна відстань між двома пластинами. Зазначаємо, що оптимальний сигнал струму визначається  $d_{\min}$

На практиці вимірюється не величина струму, а додаткова напруга  $E$ , яка прикладається до структури так, щоб підтримувати нульове значення струму

$$\Delta V - E = 0$$

$E$  – контактна різниця потенціалів (КРП), в англomовній літературі – *contact potential difference (CPD)*.

Роботу сенсора, який базується на методі віброуючого електрода, умовно можна розкласти на три стадії



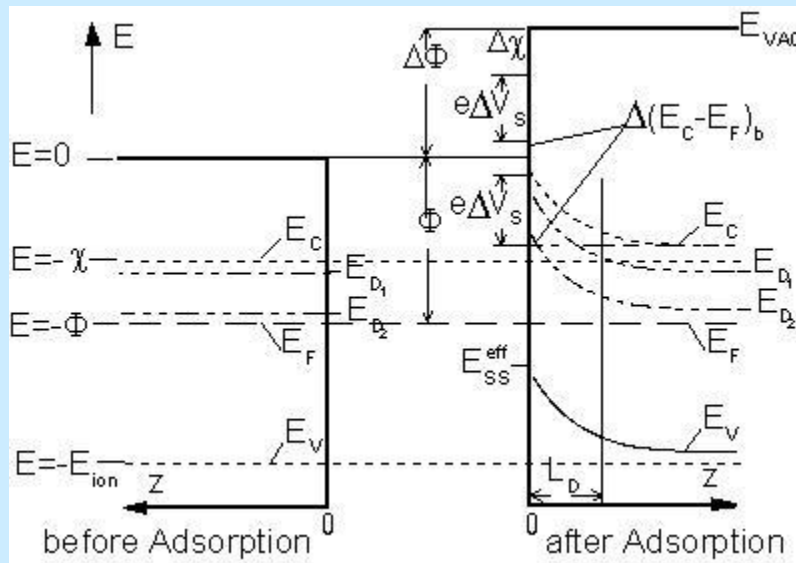
1. Металевий електрод  $K$  і напівпровідниковий зразок  $S$  знаходяться на великій відстані. Рівні Фермі для цих матеріалів не збігаються, тоді роботи виходу електронів з металу та напівпровідника для них будуть відрізнятися

$$e\Phi_K \neq e\Phi_S$$

2. Металевий електрод  $K$  і напівпровідниковий зразок  $S$  перебувають в електричному контакті. Електрони з напівпровідникового зразка  $S$  переходять у метал  $K$  доти, доки рівні Фермі не зрівняються, металевий електрод  $K$  заряджається негативно, напівпровідник – позитивно.

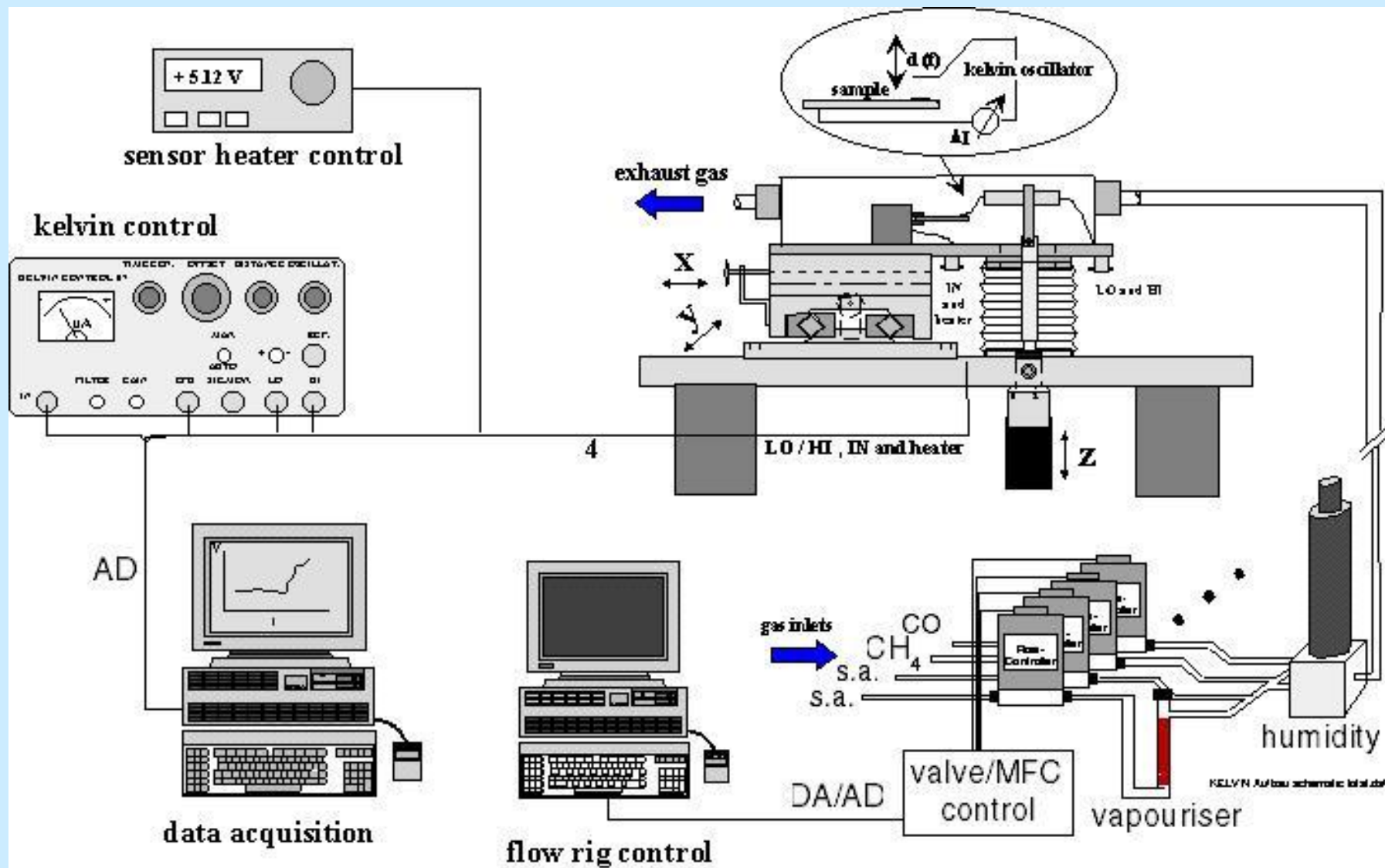
3. Прикладається напруга  $E$ , яка компенсує контактну різницю потенціалів

$$E = \Delta V = \Phi_K - \Phi_S$$



Influence of gases on  $\Phi$  whereby  $e\Delta V_s$  describes the Schottky barrier,  $\Delta(E_C - E_F)$  the shift of the Fermi level relative to the conduction band and  $\Delta\chi$  the change in electronic affinity.

In the case of the CO interaction at the temperatures around 200-400°C, changes in  $eV_s$  and  $\chi$  are taking place. Changes in the barrier height correspond to electron transfer and changes in  $\chi$  to changes in the dipole coverage on the surface.



За наявності газової адсорбції на поверхні напівпровідникової пластини рівень Фермі напівпровідника зсувається відносно мінімуму дна зони провідності й змінюється робота виходу напівпровідника. Приклад використання методу КРП для вимірювання адсорбції CO при  $T = 200\text{--}400\text{ }^\circ\text{C}$

Спостерігається зміна величини  $\Delta V$  за рахунок зміни ємності при адсорбції диполів на поверхні. Проте на практиці зручніше вимірювати зміну опору бар'єрної структури, який залежить від  $\Delta V$

