

УДК 621.38

Г. С. Агабабян

### Сублинейная зависимость проводимости полупроводникового газового сенсора от давления газа

(Представлено академиком НАН Армении В. М. Арутюняном 9/X 1997)

1. *Введение.* Необходимость создания химических полупроводниковых сенсоров для определения концентрации газа требует поиска таких систем, в которых о степени взаимодействия газа с полупроводником судят по изменениям электрических характеристик полупроводникового сенсора (например, по изменению электрического потенциала, емкости или проводимости полупроводника) (1). Детектируемые газовые молекулы не должны безвозвратно "связываться" на поверхности полупроводника, они могут уходить в газовую фазу. Вместе с тем свободные носители заряда и адсорбированные частицы должны образовывать заряженные состояния, т.е. между молекулами газа и полупроводником осуществляется перенос заряда, поэтому нейтральную форму (слабую) хемосорбции и физадсорбцию мы рассматривать здесь не будем.

Зависимость поверхностной проводимости  $\sigma$  от давления адсорбируемого газа  $P$ , полученная в эксперименте, чаще всего представляется в виде степенной зависимости  $\sigma(P) = P^k$ , где  $0 < k < 1$  (2,3). В работе (3), например, для тонкопленочных газовых сенсоров получена закономерность с  $k=1/3$ . Между тем, сублинейная зависимость  $\sigma$  от давления предсказывается теорией Ленгмюра лишь для многоатомных газов (4).

В этой статье теоретически получена сублинейная зависимость поверхностной проводимости от давления многоатомного адсорбируемого газа с использованием численных результатов, приведенных в (5), как в случае ленгмюровской кинетики, так и в случае, когда учитывается взаимодействие адсорбированных ионов газа.

2. *Зависимость поверхности от давления адсорбируемого газа.* Как известно, в полупроводнике хемадсорбция в частности приводит к изменению

поверхностной проводимости (4.6). Ход потенциала в области пространственного заряда (ОПЗ), как обычно, определяется уравнением Пуассона

$$\Delta\varphi = \frac{4\pi}{\varepsilon} \rho, \quad (1)$$

где  $\rho = (N_D - N_A + p - n)$  – плотность заряда в ОПЗ, возникающей при контакте полупроводника с газом,  $N_D$  и  $N_A$  – концентрации ионизированных доноров и акцепторов,  $n$  и  $p$  – концентрации свободных электронов и дырок в ОПЗ.

С учетом условия электронейтральности в объеме полупроводника

$$N_D - N_A + p_0 - n_0 = 0, \quad (2)$$

где  $n_0, p_0$  – равновесные концентрации электронов и дырок в объеме, а также того, что концентрации носителей изменяются только в направлении нормали к поверхности (поверхность расположена в  $x = 0$ , полупроводник расположен при  $x \geq 0$ ), при выполнении распределения Больцмана уравнение Пуассона запишется в виде (4.6).

$$\frac{d^2 y}{dx^2} = \frac{1}{2L^2} [\gamma(1 - e^{-y}) + \gamma^{-1}(e^y - 1)], \quad (3)$$

где  $y = e\varphi / kT$  – безразмерный потенциал,  $L = \sqrt{\frac{\varepsilon kT}{8\pi e^2 n_i}}$  – длина экранирования,

$\gamma = \frac{n_0}{n_i} = \left(\frac{n_0}{p_0}\right)^{1/2} = e^{\mu/kT}$ ,  $n_i = (n_0 p_0)^{1/2}$  – концентрация электронов и дырок в собственном полупроводнике,  $\mu$  – химический потенциал.

После интегрирования (3) при граничных условиях

$$\rho = 0, y = 0, dy/dx = 0 \text{ при } x \rightarrow \infty \quad (4)$$

получаем

$$\frac{dy}{dx} = L^{-1} F(y, \gamma), \quad (5)$$

где

$$F(y, \gamma) = \pm \sqrt{(e^{-y} + y - 1)\gamma + (e^y - y^{-1} - 1)\gamma^{-1}}. \quad (6)$$

Знак функции  $F(y, \gamma)$  при  $y_s > 0$  положителен, а при  $y_s < 0$  – отрицателен. Напомним, что  $y_s$  – величина безразмерного потенциала у поверхности полупроводника, положительный знак которого соответствует изгибу зон вверх.

Избыточные концентрации электронов и дырок в ОПЗ определяются следующими соотношениями:

$$\Delta n = -n_0 L \varphi(y_s, \gamma), \quad \Delta p = p_0 L \phi(y_s, \gamma), \quad (7)$$

где

$$\varphi(y_s, \gamma) = - \int_0^{y_s} \frac{e^{-y} - 1}{F(y, \gamma)} dy, \quad \phi(y_s, \gamma) = \int_0^{y_s} \frac{e^{-y} - 1}{F(y, \gamma)} dy. \quad (8)$$

Полный заряд в ОПЗ равен

$$Q = 2n_s e L F(y_s, \gamma). \quad (9)$$

Из условия электронейтральности заряд в ОПЗ равен заряду противоположного знака на поверхности полупроводника. Далее примем, что поскольку этот заряд состоит также из адсорбированных ионов газа и поверхностная концентрация является функцией давления, то заряд ОПЗ в конечном счете тоже будет некоторой функцией давления газа  $P$

$$Q = -[Q_0 + eN_s(P)] = -Q_s(P). \quad (10)$$

Здесь  $N_s(P)$  – концентрация адсорбированных атомов на поверхности,  $Q_0$  – концентрация заряда на поверхности при отсутствии адсорбции.

Из (9) и (10) очевидно, что поверхностный потенциал становится теперь некоторой функцией от давления, аналитический вид зависимости которой в общем случае получить невозможно. Это можно сделать лишь в частных случаях (4,5).

Для нахождения изменения поверхностной проводимости  $\Delta\sigma(P) = e(\mu_{ns}\Delta n + \mu_{ps}\Delta p)$  необходимо решить уравнения (5) и (9), что аналитически можно сделать только в частных случаях (5,6).

С целью получения в общем случае зависимости поверхностной проводимости от давления адсорбируемого газа мы воспользуемся значениями функций  $F(y_s, \gamma)$ ,  $\varphi(y_s, \gamma)$  и  $\phi(y_s, \gamma)$ , протабулированных в определенном интервале значений  $y_s$  и  $\gamma$ . Эти функции представляются в виде номограмм или таблиц (5,6)

3. *Случай ленгмюровской кинетики.* В этом случае зависимость концентрации адсорбированных молекул, как известно, определяется уравнением

$$N = N_s \frac{Pb}{Pb + 1} = N_s \frac{\Psi}{\Psi + 1}, \quad (11)$$

где  $b$  – кинетическая константа адсорбции,  $\Psi = Pb$  – нормированное давление,  $N_s$  – число адсорбционных центров на единицу поверхности. Тогда из условия (10) имеем выражение

$$2n_s e L F(y_s, \gamma) = -N_s \frac{\Psi}{\Psi + 1} - N_0, \quad (12)$$

откуда

$$\Psi = \frac{f-1}{\lambda-f+1} \text{ или } f = 1 + \lambda \frac{\Psi}{\Psi+1}, \quad (13)$$

$$\text{где } f = -\frac{2n_i L}{N_0} F(y_s, \gamma), \quad \lambda = \frac{N_i}{N_0}.$$

Для изменения носителей заряда имеем

$$\Delta n = -n_0 L \varphi(y_s, \gamma) = \gamma \frac{N_i}{v} \varphi(y_s, \gamma), \quad (14)$$

$$\Delta p = p_0 L \Phi(y_s, \gamma) = \gamma^{-1} \frac{N_i}{v} \Phi(y_s, \gamma),$$

$$\text{где } \gamma = \frac{N_i}{n_i L}.$$

Используя выражения (13) и (14), при фиксированном значении  $\gamma$  из таблиц функций  $F(y_s, \gamma)$ ,  $\varphi(y_s, \gamma)$  и  $\Phi(y_s, \gamma)$ , приведенных в (5), можно найти ряд значений  $\Delta n$ ,  $\Delta p$ ,  $y_s$  и  $\Psi$ , откуда можно получить некоторую связь между концентрацией носителей заряда и давлением.

Для  $N_i$ ,  $N_0$ ,  $n_i$  и  $L$  для определенности возьмем характерные (например, для Si) значения. В (13) следует определить знак  $N_0$ . Если на поверхности (при отсутствии адсорбции) из глубины полупроводника захватываются электроны, то знак  $N_0$  будет отрицательным, а в случае захвата поверхностным состоянием дырок – положительным.

Рассмотрим полупроводник  $n$ -типа, когда  $N_0 > 0$  и на поверхности полупроводника имеет место донорная адсорбция газа:  $F(y_s, \gamma) > 0$ . Пусть  $N_i = 10^{13} \text{ см}^{-2}$ ,  $N_{\text{дси}} = 10^{11} \text{ см}^{-2}$ ,  $n_{\text{дси}} = 1,4 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-3}$ ,  $L = 2,2 \cdot 10^{-3} \text{ см}$ , для  $\gamma$  возьмем значение 100 ( $n_0 = 10^4 p_0$ ).

В табл.1 в качестве иллюстрации приведены значения  $\Psi$ ,  $\Delta n$ ,  $y_s$  и  $F(y_s, \gamma)$ , которые рассчитаны по формулам (13) и (14) с использованием таблиц (5). Заметим, что значения  $\Delta p$  меняются незначительно.

Таблица 1

$\Psi$	0,04	0,06	0,08	0,1	0,12	0,15	0,18	0,22	0,24	0,3
$-F$	7867	10812	13645	16377	19012	22792	26380	30890	33035	39077
$\Delta n \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$	0,5	0,675	0,825	1,01	1,232	1,36	1,66	1,83	2,03	2,46
$y_s$	13,4	14	14,4	14,8	15,2	15,4	15,8	16	16,2	16,6
$\Psi$	0,6	0,8	1	1,2	1,5	1,97	2,77	4,35	8,95	206,85
$-F$	62485	73756	82773	90150	99003	109380	120880	133600	147650	163180
$\Delta n \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$	3,7	4,515	4,993	5,513	6,190	6,745	7,454	8,224	9,086	10,041
$y_s$	17,4	17,8	18	18,2	18,4	18,6	18,8	19	19,2	19,4

Как следует из (9), при  $\Psi = 0$   $F_0 = -1623,4$ ,  $y_s \approx -10,2$ . Значение  $F$  при  $\Psi = 0 (F_0)$  зависит от  $N_0$ , очевидно, что от  $N_0$  зависит и значение  $y_s$ .

$$F_0 = -\frac{N_0}{2n_i L}. \quad (15)$$

Когда  $\Psi \rightarrow \infty$ , из (9) следует

$$F_\infty = -\frac{N_0}{2n_i L} (1 + \eta) = -\frac{N_0 + N_i}{2n_i L}, \quad (16)$$

что в нашем случае соответствует  $F_\infty = -163923$ . Этому значению, в свою очередь, соответствует  $y_{s\infty} \approx -19,4$ ,  $\Delta n_\infty = 10^{13}$  см<sup>-2</sup>,  $\Delta p_\infty = 0,736 \cdot 10^5$  см<sup>-2</sup>. Конечно, при других значениях  $N_0$  и  $N_i$  получаются другие значения для  $F_\infty$  и, следовательно,  $y_{s\infty}$ ,  $\Delta n_\infty$ ,  $\Delta p_\infty$ . В качестве иллюстрации мы ограничимся случаем выбора лишь одного набора параметров. Надо отметить, что как значение  $F_0$ , так и  $F_\infty$  зависит также от  $n_i$  и  $L$ , т.е. от типа полупроводника.

Обработав данные, приведенные в табл.1, можно убедиться, что зависимость  $\Delta n$  от давления газа при всех значениях  $\Psi$  имеет сублинейный характер и ее можно представить в виде

$$\ln|\Delta n(p)| = k \ln \Psi. \quad (17)$$

С увеличением  $\Psi$   $k$  увеличивается от нуля, достигнув максимум значения 0,4625. С дальнейшим ростом  $\Psi$   $k$  последовательно уменьшается, практически стремясь к нулю. Естественно, нуль соответствует участку насыщения зависимости  $\Psi(P)$ .

4. *Случай уменьшения теплоты адсорбции.* Выше отмечалось, что при хемосорбции газа на поверхности полупроводника имеет место обмен заряда между молекулами и полупроводником. Ионы газа связываются вблизи поверхности (на внешней стороне полупроводника). Но вместе с тем они могут уходить обратно в газовую фазу и в стационарном состоянии должно быть достигнуто динамическое равновесие. Как известно, для того, чтобы молекула газа уходила с поверхности в газовую фазу, ей необходимо преодолеть некоторый энергетический барьер, определяемый теплотой адсорбции. Обычно считается, что теплота адсорбции зависит от степени заполнения адсорбатом поверхностных состояний твердого тела, от температуры и от характеристик системы. Мы ранее учли взаимодействие ионов адсорбента, т.е. то, что с увеличением числа адсорбированных ионов газа теплота адсорбции может уменьшиться на некоторую величину (7).

При расчете энергии  $W$  будем считать, что поверхность полупроводника имеет радиус  $A$ . Вначале вычислим электрический потенциал адсорбционного слоя с учетом того, что в глубине полупроводника потенциал  $\varphi$  по определению равен нулю. В условиях, когда в кольце  $dS$  на поверхности сенсора

создана плотность поверхностного заряда, на ион, помещенный в центре кольца, будет действовать поле

$$d\varphi = \frac{\sigma dS}{R}, \quad (18)$$

где  $R$  – расстояние от центра до кольца. В случае однородного распределения электронов на поверхности и "одноэлектронной" связи нетрудно убедиться в том, что для сенсора, имеющего радиус  $A$ , потенциал  $\varphi$  равен

$$\varphi = 2\pi eNA. \quad (19)$$

Тогда для энергии  $W$  имеем

$$W = \eta N, \quad (20)$$

где

$$\eta = 2\pi e^2 A. \quad (21)$$

Здесь  $N$  – число электронов на единицу поверхности слоя адсорбции.

Зависимость  $W$  от  $N$  вряд ли существенным образом изменится для других геометрических разновидностей формы поверхности сенсора.

Рассмотрим в рамках обычной теории кинетику адсорбции в условиях заряжения поверхности "одноэлектронным" газом. Хорошо известно уравнение кинетики

$$\frac{dN}{dt} = \alpha P(N_s - N) - \beta' N, \quad (22)$$

где  $P$  – давление газа,

$$\alpha = \frac{\chi S}{(2\pi m_* kT)^{1/2}}, \quad \beta' = \beta_0 \exp\left(\frac{W - q}{kT}\right), \quad (23)$$

$\chi$  – вероятность удерживания молекулы газа на центре адсорбции,  $S$  – эффективная поверхность молекулы газа,  $m_*$  – масса адсорбированной молекулы,  $k$  – константа Больцмана,  $t$  – время,  $T$  – температура. Уменьшение  $Q$  приводит к записи уравнения (22) в виде

$$\frac{dN}{dt} = \alpha P(N_s - N) - N\beta \exp\left(\frac{\eta N}{kT}\right). \quad (24)$$

Это уравнение свидетельствует о том, что число молекул, уходящих с поверхности полупроводника в газовую фазу, увеличивается в  $\exp(W/kT)$  раз по сравнению с обычным случаем, описываемым теорией Ленгмюра (ср. с (11)). Это трансцендентное уравнение аналитически решить нельзя. В условиях, когда  $\eta N < kT$ , экспоненту можно разложить в ряд. Ограничиваясь первыми двумя членами разложения, получим

$$\Theta = \frac{N(t=\infty)}{N_s} = C(\Psi + 1) \left[ \sqrt{1 + \frac{2\Psi}{C(\Psi + 1)^2}} - 1 \right], \quad (25)$$

где

$$C = \frac{kT}{2\eta N_1}. \quad (26)$$

Если под корнем член рядом с единицей мал, из уравнения (11) нетрудно получить изотермы Ленгмюра и, соответственно, изотермы Генри. В случае, когда

$$2\Psi > C(\Psi + 1)^2, \quad (27)$$

вновь достаточно ограничиться двумя членами разложения квадратичного корня в ряд

$$\Theta N(t = \infty) \equiv \sqrt{2C\Psi} - C(\Psi + 1). \quad (28)$$

Анализ выражений (27) и (28) показывает, что при  $C < 1$  возможна область давления газа, где изотерма (28) имеет преимущественно корневой характер от давления газа  $P$ . Такая зависимость для одноатомных газовых систем не объясняется в рамках теорий Ленгмюра и Генри — квадратичная зависимость возможна здесь в условиях, когда молекула диссоциирует на две частицы, каждая из которых занимает свой адсорбционный центр. Этот процесс требует другой записи уравнения (6), да и сама форма соответствующих (25) или (28) уравнений иная (см. (2.7)).

В случае, когда адсорбционная изотерма дается выражением (25), уравнение, соответствующее (10), уже имеет вид

$$N_1 C(\Psi + 1) \left[ \sqrt{1 + \frac{2\Psi}{C(\Psi + 1)^2}} - 1 \right] + N_0 = -2n_1 LF(y_s, \gamma). \quad (29)$$

После простых преобразований из (29) получим

$$\Psi = \frac{(f - 1)^2 + 2\lambda C(f - 1)}{2\lambda C(\lambda - f + 1)} \quad (30a)$$

или

$$f = \lambda C(\Psi + 1) \left[ \sqrt{1 + \frac{2\Psi}{C(\Psi + 1)^2}} - 1 \right] + 1. \quad (30b)$$

Из (30a) и (30b) легко получить уравнения (13), для  $2\lambda C \gg (f - 1)$  в (30a) и  $2\Psi \ll C(\Psi + 1)^2$  в (30b). Используя таблицы, приведенные в (5), из уравнений (30) можем получить ряд значений  $\Psi$ ,  $\Delta l$ ,  $y_s$  и  $F(y_s, \gamma)$  и установить некоторую связь между  $\Delta l$  и  $\Psi$ . В табл.2 для иллюстрации приведен ряд этих значений при  $C = 1,5 \cdot 10^{-3}$ .

Значения  $\Delta l$  и  $\Delta p$  вновь рассчитываются по формулам (14). Значения  $\Delta p$ , как и раньше, практически не меняются. Проанализировав приведенные

значения, можно убедиться, что зависимость  $\Delta l$  от давления имеет сублинейный характер и ее можно представить в виде (17).

Таблица 2

$-F$	2003	2447	2988	3650	4458	5446	6651	8124	9923	12120
$-Y_s$	10,6	11	11,4	11,8	12,2	12,6	13	13,4	13,8	14,2
$\Psi$	0,0042	0,014	0,032	0,065	0,121	0,213	0,362	0,598	0,972	1,559
$-F$	14800	18080	22080	29810	36410	44470	54320	66340	81030	98970
$-Y_s$	14,6	15	15,4	16	16,4	16,8	17,2	17,6	18	18,4
$\Psi$	2,478	3,89	6,2	12,37	19,75	31,9	52,49	88,76	157,1	300,9

В этом случае, как и в ленгмюровском, с увеличением  $\psi$   $k$  ( $k = \ln|\Delta l| / \ln|\Psi|$ ) сначала возрастает, достигнув максимума значения, потом убывает, стремясь к нулю. Но в этом случае, в отличие от ленгмюровского, значения  $k$  зависят от  $C$ . Например, при  $C = 1,5 \cdot 10^{-3}$  максимум значения  $k$  не превышает 0,5, кроме того, в довольно широком диапазоне  $\psi$  (от 0,0465 до 300)  $k$  изменяется от  $\approx 0,3$  до 0,45, что свидетельствует о сублинейной степенной зависимости проводимости газового сенсора от давления газа.

Таким образом, показано, что и в случае одноатомных газов адсорбционная изотерма носит преимущественно сублинейный характер.

Ереванский государственный университет

#### Փ. Ս. ԱՂԱԲԱԲՅԱՆ

##### Կիսահաղորդչային գազային տվիչի հաղորդականության սուբգծային կախվածությունը գազի ճնշումից

Հաշվարկված են գազի հետ կոնտակտի մեջ գտնվող կիսահաղորդչի մակերևութային պոտենցիալի և տարածական լիցքի տիրույթում լիցքակիրների կոնցենտրացիայի գազի ճնշումից կախվածությունները: Ստացված են լիցքակիրների կոնցենտրացիաների փոփոխության, ադսորբցվող գազի ճնշումից համապատասխան սուբգծային կախվածությունները սովորական լենգմյուրյան դեպքում և այն դեպքում, երբ գազի ադսորբցիայի հետևանքով նվազում է ադսորբցիայի ջերմությունը:

#### ЛИТЕРАТУРА – ՓՐԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆ

- <sup>1</sup> В.М.Арутюнян, Химические сенсоры, Ереван, Лрату, 1992; Микроэлектроника, т.20, в.4, с.337 (1991).
- <sup>2</sup> V.M.Aroutiounian, Chemical sensors, v.9, supp.13, p.197-200 (1993); In: Eurosensors VII. Budapest, Book of Abstracts, p. 123 (1993).
- <sup>3</sup> H.Gestlinger, Sensors and Actuators B, v.17, p.47-60 (1993); v.18-19, p.125-131 (1994).
- <sup>4</sup> Ф.Ф.Волькенштейн, Физико-химия поверхности полупроводников, М., Наука, 1973.
- <sup>5</sup> Физика поверхности полупроводников (сб. ст под ред. Г.Е.Пикуса), М., ИЛ, 1959.
- <sup>6</sup> В.И.Ляшенко, В.Г.Литовченко, И.И.Стенко и др., Электронные процессы на поверхности полупроводников, Киев, Наукова думка, 1968.
- <sup>7</sup> V.M.Aroutiounian, G.S.Aghababian, Proc EUROSENSORS XI. Int. Conf. Warsaw., 1997.