

Ю. А. ВАШПАНОВ
В. А. СМЫНТЫНА

АДСОРБЦИОННАЯ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

К 140-летию Одесского национального
университета им. И. И. Мечникова
(Императорского Новороссийского
университета)

ББК 22.379.1
В23
УДК 544.723:621.315.59

В монографии рассмотрены адсорбционная чувствительность полупроводников и результаты теоретических и экспериментальных исследований физических механизмов адсорбционной чувствительности полупроводниковых материалов. Особое внимание уделено изучению влияния поверхностных макро-, микро- и наноразмерных кластеров на адсорбционную чувствительность полупроводников.

Для специалистов, работающих в области физики поверхности полупроводников, для студентов физических, электрофизических и физико-технических специальностей вузов.

Рецензенты:

член-корреспондент Национальной академии наук Украины, доктор физико-математических наук, профессор **В. Г. Литовченко**; лауреат Государственных премий СССР, академик Академии связи Украины, доктор физико-математических наук, профессор **И. М. Викулин**; доктор физико-математических наук, профессор **Ш. Д. Курмашев**

Печатается в соответствии с решением ученого совета Одесского национального университета им. И. И. Мечникова.
Протокол № 1 от 27 сентября 2005 года

В $\frac{1604110000-212}{318-2005}$ Без объявл.

ISBN 966-318-458-2

© Ю. А. Вашпанов, В. А. Смынгына, 2005

Содержание

<i>Предисловие</i>	6
Условные обозначения, принятые в монографии	9

Глава I

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ АДсорбЦИОННОЙ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

1.1. Краткие сведения о взаимодействии молекул газовой фазы с поверхностью полупроводников	12
1.2. Определение адсорбционной чувствительности полупроводниковых материалов	22
1.3. Экспериментальное определение адсорбционной чувствительности	26
1.4. О выборе полупроводниковых материалов, чувствительных к адсорбции	30

Глава II

АДсорбЦИОННАЯ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

2.1. Об адсорбционной чувствительности электропроводности полупроводниковых пленок CdSe	32
2.2. Адсорбционная чувствительность электропроводности полупроводников	35
2.3. Зависимость адсорбционной чувствительности от величины поверхностного потенциала	41
2.4. Зависимость адсорбционной чувствительности от электронных параметров объема полупроводника	45
2.5. Зависимость АЧ от параметров поверхностных донорных и акцепторных центров биографического происхождения и параметров адсорбата	47
2.6. Влияние геометрии образца на величину адсорбционной чувствительности	51

- 2.7. Влияние парциального давления кислорода в технологической камере на процессы самолегирования и адсорбционную чувствительность слоев CdSe 58
- 2.8. Зависимость адсорбционной чувствительности от температуры измерений 60

Глава III

АДСОРБЦИОННАЯ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ПЛЕНОК CdSe, СОДЕРЖАЩИХ НА ПОВЕРХНОСТИ ПРИМЕСНЫЕ АТОМЫ И КЛАСТЕРЫ

- 3.1. Методы изменения природы поверхностных донорных и акцепторных центров полупроводников 65
- 3.2. Влияния поверхностного легирования атомами тяжелых металлов и металлоидов на энергию связи кислорода и адсорбционную способность поверхности полупроводниковых пленок селенида кадмия 67
- 3.3. Влияние поверхностного легирования атомами индия и селена пленок селенида кадмия на их адсорбционную чувствительность к кислороду 80
- 3.4. Адсорбционная чувствительность тонких пленок селенида кадмия, содержащих на поверхности вискеры индия 84
- 3.5. Адсорбционная чувствительность тонких пленок селенида кадмия, содержащих нитевидные кластеры вдоль поверхности полупроводника 87
- 3.6. Влияние ионной имплантации атомами тяжелых металлов на электрические и адсорбционные свойства пленок селенида кадмия 93
- 3.7. Влияние вакуумного отжига имплантированных атомами тяжелых металлов полупроводниковых пленок селенида кадмия на их электрические параметры и адсорбционную чувствительность к кислороду 103

Глава IV

АДСОРБЦИОННАЯ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ

- 4.1. Некоторые сведения о пористом кремнии 108
- 4.2. Адсорбционная чувствительность макропористого кремния 115
- 4.3. Адсорбционная чувствительность микропористого кремния 134
- 4.4. Адсорбционная чувствительность нанопористого кремния 140

Глава V

**АДСОРБЦИОННАЯ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ ПОЛУПРОВОДНИКОВ
С ПОВЕРХНОСТНЫМИ БАРЬЕРНЫМИ ЭФФЕКТАМИ**

- 5.1. Адсорбционная чувствительность к кислороду мелкодисперсных структур на основе оксидов титана 144
- 5.2. Адсорбционная чувствительность тонкопленочных структур на основе халькогенов кадмия и оксидов тяжелых металлов к сероводороду 148
- 5.3. Адсорбционная чувствительность тонкопленочных окисных структур тяжелых металлов к окислам азота 157
- 5.4. Некоторые основные электронные свойства и адсорбционная чувствительность тонких пленок аморфного гидрогенезированного кремния 160

Глава VI

**МИНИАТЮРИЗАЦИЯ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ
СЕНСОРОВ СОСТАВА ГАЗОВ И МЕТОДЫ УЛУЧШЕНИЯ
ИХ МЕТРОЛОГИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК**

- 6.1. Некоторые особенности изготовления полупроводниковых сенсоров методами микроэлектроники 176
- 6.2. О повышении метрологических характеристик микроэлектронных полупроводниковых сенсоров состава газов 181
- 6.3. Применение дифференциального включения идентичных микроэлектронных сенсоров для компенсации температурной погрешности измерений 185
- 6.4. О возможности анализа многокомпонентных газов с помощью матриц микроэлектронных полупроводниковых сенсоров 187

Список литературы 189

Предисловие

Стоит только привыкнуть к труду, как уже нельзя жить без него. Все в этом мире зависит от труда.

Л. Пастер

За последние годы опубликовано огромное количество работ, посвященных исследованию физико-химических процессов на поверхности твердых тел полупроводников. Однако исследования физических механизмов процессов адсорбции молекул на поверхности полупроводниковых материалов сохраняют свою актуальность и необходимость для дальнейшего развития полупроводниковой электроники.

Влияние адсорбции газов на электронные параметры полупроводников детально изучалось многими отечественными и зарубежными исследователями. В последние годы интерес специалистов-исследователей сместился в область изучения физических свойств наноразмерных кластерных структур полупроводников.

Физиков и инженеров-технологов продолжают интересовать многочисленные фундаментальные и прикладные вопросы: почему некоторые полупроводниковые соединения обладают значительной величиной адсорбционной чувствительности к отдельным газам в определенном диапазоне концентраций газа, а другие материалы изменяют физические характеристики незначительно или вообще их не изменяют при контакте с газом? Где находится область максимальной адсорбционной чувствительности полупроводниковых материалов и как можно ею управлять? При каких условиях измерений можно наблюдать высокую чувствительность к отдельным компонентам, и при каких концентрациях можно пренебрегать влиянием других газов, присутствующих в газовой атмосфере? Какова физическая природа деградации адсорбционной чувствительности во времени? Возможно ли с помощью полупроводниковых сенсоров измерять одновременно концентрации сразу нескольких газов, присутствующих в атмосфере?

Прогресс в области физико-химии поверхности полупроводников невозможен без детального изучения физической природы адсорбционной чувствительности (АЧ) твердых тел. Известные методы определения адсорбционной чувствительности полупроводниковых материалов не всегда позволяют исследовать зависимость АЧ от парциального давления газа и во многих случаях не дают возможность сравнивать полученные экспериментальные данные между собой и прогнозировать свойства материалов. Это создает известные трудности как при разработке физических моделей взаимодействия поверхности твердых тел с газами, так и в тестировании различных полупроводниковых материалов по параметру адсорбционной чувствительности.

Особую актуальность в настоящее время приобретает разработка физических принципов и математических алгоритмов работы чувствительных адсорбционных элементов. Для решения этой задачи необходимо определение понятия адсорбционной чувствительности, способное, независимо от типа газа и полупроводника, однозначно описывать происходящие на его поверхности процессы.

Создание полупроводниковых микроэлектронных сенсоров газов требует значительного объема экспериментальных исследований. Для оптимизации этого процесса необходимо моделирование адсорбционной чувствительности полупроводников к газам, теоретическое описание зависимости АЧ от многочисленных параметров системы полупроводник — газ. Необходимость построения аналитической модели обусловлена тем, что перебрать все возможные комбинации материалов, легирующих добавок и газов экспериментально практически невозможно.

Обращаясь к проблемам управления свойствами поверхности полупроводников, следует указать на поверхностное легирование и ионную имплантацию примеси, как на наиболее простые и эффективные методы формирования необходимых характеристик поверхности. Образование макро-, микро- и наноразмерных кластеров различных конфигураций на поверхности полупроводника в результате таких обработок существенно изменяет как электронные, так и адсорбционные свойства полупроводникового материала. Разнообразие физико-химических параметров наноразмерных кластеров определяет необычайно широкий спектр применений таких структур.

В настоящее время исследования влияния адсорбции газов на физические свойства наноразмерных полупроводниковых структур на-

ходятся в стадии активного развития, так же как и другие направления нанофизики и наноэлектроники полупроводников.

Предлагаемая вниманию читателей книга может оказаться полезной специалистам, работающим в области физики поверхности полупроводников. Авторы надеются, что книга будет использована физиками, инженерами и студентами физических факультетов, специализирующимися в области физики поверхности, нанофизики и наноэлектроники полупроводников.

Авторы выражают глубокую признательность В. И. Сморгкову, В. А. Бурдукову, А. Л. Винке, В. А. Прохорову, Н. Stözel, Н. Schöneich и их многочисленным коллегам за поддержку исследований адсорбции газов на поверхности полупроводников и предоставленную измерительную и технологическую базу. Мы глубоко признательны П. М. Литвину за проведенные исследования морфологии поверхности методами атомно-силовой микроскопии. За плодотворные и интересные дискуссии полученных результатов авторы выражают глубокую благодарность многоуважаемым члену-корреспонденту НАН Украины В. Г. Литовченко, лауреату Государственных премий СССР, академику Академии связи Украины, профессору И. М. Викулину, профессорам Ш. Д. Курмашеву, В. В. Ильченко, А. А. Птащенко.

Мы будем признательны за все критические замечания, которые можно направлять в Одесский национальный университет им. И. И. Мечникова по адресу: 65026, Одесса, ул. Пастера 27, комн. 9, кафедра экспериментальной физики или с помощью электронной почты: vashpanov@mail.ru.

Условные обозначения, принятые в монографии

АЧ	— адсорбционная чувствительность;
ПЛ	— поверхностное легирование;
ИИ	— ионная имплантация;
ОПЗ	— область пространственного заряда;
ПС	— поверхностные состояния;
ВАХ	— вольтамперная характеристика;
КДБ	— кремний дырочный, легированный бором;
КЭФ	— кремний электронный, легированный фосфором;
НСХП	— номинальная статическая характеристика преобразователя;
ЧЭ	— чувствительный элемент;
МЭС	— микроэлектронные сенсоры;
C-Si, a-Si:H, Por-Si	— кристаллический, аморфный гидрогенизированный, пористый кремний;
$D^{+\delta}A^{-\delta}$	— донорно-акцепторный комплекс на поверхности полупроводника;
α	— коэффициент поглощения света, m^{-1} ;
β	— адсорбционная чувствительность, <i>отн. ед. об %</i> , <i>отн. ед. ppm</i> ;
δ	— степень переноса заряда в донорно-акцепторном комплексе;
c	— концентрация газа, <i>об%, мг/м³, ppm</i> ;
C	— емкость образцов, Φ ;
d	— толщина пленки полупроводника, m ;
D_n, D_p	— коэффициент диффузии электронов, дырок, m^2c^{-1} ;
ϵ_0	— диэлектрическая проницаемость вакуума, Φ/m ;
ϵ	— относительная диэлектрическая проницаемость среды;
e	— заряд электрона, Кл;
E_C	— энергия нижнего края зоны проводимости, эВ;
E_V	— энергия верхнего края валентной зоны, эВ;
E_f	— энергия уровня Ферми, эВ;

E_{np} E_{pf}	— энергия электронного, дырочного квазиуровней Ферми, эВ ;
E_g	— ширина запрещенной зоны полупроводника, эВ ;
E_i	— энергия уровня Ферми в собственном полупроводнике, эВ ;
E_{dv} E_{ai}	— энергии донорного и акцепторного уровней в объеме полупроводника, эВ ;
E_{dsv} E_{asi}	— энергии донорного и акцепторного уровней на поверхности полупроводника, эВ ;
E_r	— энергия уровня центра рекомбинации, эВ ;
E_s	— энергия уровня поверхностных состояний, эВ ;
G	— электропроводность полупроводника, Ом^{-1} ;
G_s	— поверхностная электропроводность полупроводника, Ом^{-1} ;
h	— постоянная Планка, $\text{Дж}\cdot\text{с}$;
I_L	— интенсивность люминесценции, <i>отн. ед.</i> ;
J	— сила тока, A ;
j	— плотность тока, $A/\text{м}^2$;
J_o	— ток насыщения диода, A ;
φ_s	— поверхностный потенциал, B ;
φ	— межкристаллитный барьер, B ;
k	— постоянная Больцмана, $\text{Дж}/K$;
L_b	— длина свободного пробега носителей в полупроводнике, m ;
L_d	— дебаевская длина экранирования, m ;
L_n	— диффузионная длина электронов в полупроводнике p -типа, m ;
L_p	— диффузионная длина дырочек в полупроводнике n -типа, m ;
$N(E)$	— отнесенное к единице энергии число энергетических состояний в единице объема полупроводника, соответствующих энергии E , $m^{-3}\text{эВ}^{-1}$;
$N_r(E)$	— концентрация рекомбинационных центров, m^{-3} ;
N_{ss}	— отнесенная к единице энергии поверхностная плотность состояний, находящихся в равновесии с металлом, $m^{-2}\text{эВ}^{-1}$;
n_i	— концентрация электронов в собственном полупроводнике, m^{-3} ;

n_o, p_o	— концентрации свободных электронов и дырок в полупроводнике, M^{-3} ;
μ_p, μ_n	— подвижности дырок и электронов, $b = \mu_p / \mu_n$;
m_n, m_p	— эффективная масса электрона, дырки, $k\varepsilon$;
p	— парциальное давление газа, $Па$;
Q_{sc}	— отнесенная к единице поверхности плотность заряда в приповерхностной области полупроводника, $Кл\ M^{-2}$;
Q_{ss}	— поверхностная плотность заряда на локальных энергетических состояниях, $Кл\ M^{-2}$;
R	— сопротивление полупроводника, $Ом$;
σ	— удельная электропроводность полупроводника, $Ом^{-1}см^{-1}$;
σ_{ph}	— удельная фотопроводность полупроводника, $Ом^{-1}см^{-1}$;
S_p	— скорость поверхностной рекомбинации электрона, дырки, $мс$;
T	— абсолютная температура, $К$;
U	— электродвижущая сила (ЭДС) на контактах образцов, $В$;
Φ	— доза имплантации, M^{-2} ;
ω	— круговая частота переменного электрического тока, $рад/с$;
$y_s = e\varphi_s / kT$	— безразмерный поверхностный потенциал;
Z	— импеданс образцов, $Ом$.

Глава I

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ АДсорбЦИОННОЙ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

1.1. Краткие сведения о взаимодействии молекул газовой фазы с поверхностью полупроводников

К настоящему времени накоплен значительный объем экспериментальных и теоретических результатов исследований взаимодействия молекул газовой фазы с поверхностью полупроводников, которые описаны, в том числе и в монографиях [1, 2, 3]. В большинстве этих работ представлены результаты исследований адсорбции газов на поверхности полупроводников, изготовленных по субмикронной технологии.

Благодаря успехам в области вакуумных технологий экспериментально стали доступны атомарно-чистые поверхности полупроводников. Простейший способ получения атомарно-чистой поверхности твердого тела реализуется в сверхвысоком вакууме при раскалывании кристалла с помощью специального устройства [4]. Однако в дальнейшем, даже при сверхвысоком вакууме, поверхность постепенно теряет свойства атомарно-чистой в результате образования на ней адсорбированного слоя, который существенно изменяет химическую и электронную структуру поверхности [5]. Поверхность полупроводника, содержащую адсорбированные молекулы газа, окислы и другие сторонние частицы, принято называть реальной [6].

Большинство экспериментальных задач изучения взаимодействия полупроводников с газами связано именно с реальной поверхностью полупроводников. Практически все поверхности полупроводников после окончания технологического процесса контактируют либо с атмосферой воздуха, либо с другой специальной атмосферой,

в которых и происходит формирование реальной поверхности полупроводника [7, 8].

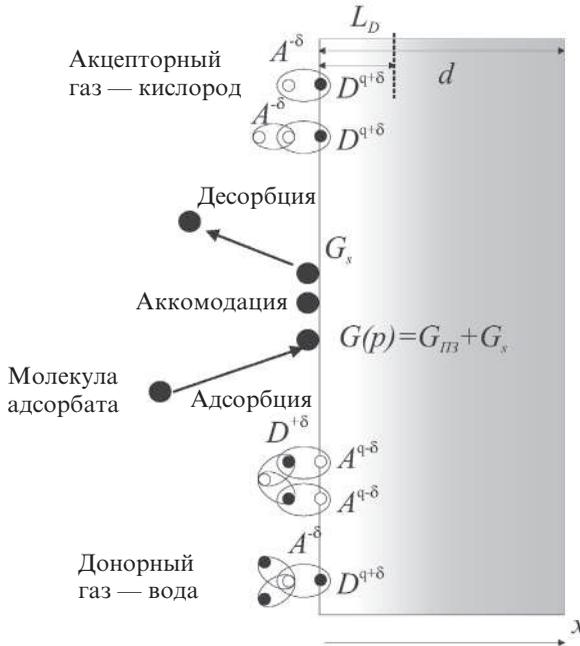


Рис. 1.1. Упрощенная схема взаимодействия молекул газовой фазы (акцепторных молекул кислорода и донорных молекул воды) с поверхностью полупроводника (пояснения в тексте)

На рис. 1.1 представлена упрощенная схема взаимодействия молекул газовой фазы с поверхностью полупроводника толщиной d . Ось x показывает направление в глубь полупроводника, $G_{ПЗ}$ — электропроводность полупроводника при плоских зонах на поверхности, G_s — поверхностная электропроводность [9]. В результате адсорбции молекул газовой среды происходят изменения свойств поверхности, прежде всего ее зарядового состояния. Как следствие, у поверхности формируется область пространственного заряда [10] и изменяется поверхностная проводимость G_s в приповерхностной области полупроводника, глубиной равной дебаевской длине экранирования L_D [11].

На рис. 1.2 изображена зонная диаграмма приповерхностной части полупроводника n -типа после образования области пространственного заряда в результате адсорбции молекул акцепторного газа. Адсорбированная молекула A (адсорбат) (рис. 1.1, 1.2) создает в запрещенной зоне на поверхности полупроводника локальные энергетические уровни E_{ta} (рис. 1.2). Полупроводник имеет собственные донорные и акцепторные состояния как в объеме E_{di} , E_{ai} , так и на поверхности E_{dsi} , E_{asi} .

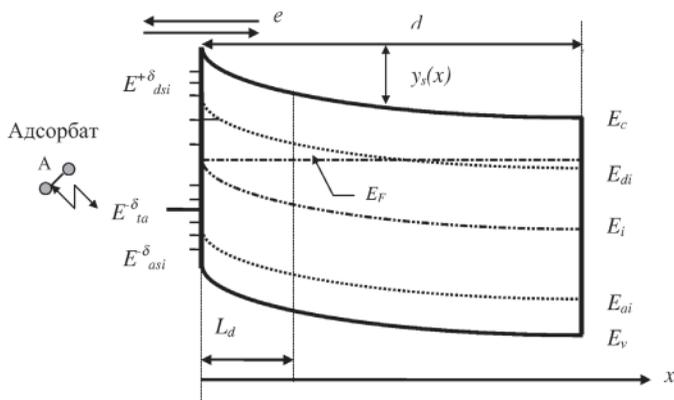


Рис. 1.2. Формирование области пространственного заряда на поверхности полупроводника n -типа при адсорбции акцепторного газа (E_{di} , E_{ai} — энергетические уровни объемных доноров и акцепторов, E_{dsi} , E_{asi} — энергетические уровни поверхностных доноров и акцепторов полупроводника, E_{ta} — акцепторные уровни адсорбата, A — молекула адсорбата, E_F — энергетическое положение уровня Ферми, E_i — середина запрещенной зоны, x — координата от поверхности полупроводника, d , L_d — толщина пленки и дебаевская длина экранирования, y_s — поверхностный потенциал)

На образовавшиеся в результате адсорбции новые поверхностные центры E_{ta} могут быть захвачены свободные носители тока из полупроводника, в результате чего изменяется электропроводность материала [12]. При этом адсорбция приводит к изменению электронной плотности заряда в приповерхностной области полупроводника [13]. В зависимости от парциального давления газа p может наблюдаться изменение электропроводности не только приповерхностной части, но и всего полупроводника $G(p) = G_{ПЗ} + G_s$ [14].

Как отмечено в [2], многочисленные экспериментальные результаты свидетельствуют о том, что ответственными за заряджение поверхности полупроводника являются связи донорно-акцепторного типа. При этом адсорбция акцепторной молекулы газа A на донорном поверхностном центре D^q приводит к образованию на поверхности полупроводника донорно-акцепторного комплекса $A^{-\delta}D^{q+\delta}$, а в случае донорной молекулы газа D на поверхностном акцепторном центре $A^{q-\delta}$ соответственно комплекса $D^{+\delta}A^{q-\delta}$ [2], где q — зарядовое состояние центра адсорбции, δ — заряд, возникающий вследствие перелокализации электронной плотности адсорбированной молекулы и центра адсорбции (рис. 1.1).

Атомы адсорбата, попадая на поверхность полупроводника, в зависимости от своих физико-химических свойств, стремятся захватить или отдать электрон. Например, атомы кислорода в силу их высокой электроотрицательности, локализуют около себя электрон полупроводника. Электрон, захваченный на созданный кислородом уровень (E_{ia} на рис. 1.2), может быть как свободным электроном зоны проводимости, так и электроном, находившимся ранее на донорном центре полупроводника. Молекулы воды, попадая на поверхность полупроводника, наоборот, отдают свой электрон в зону проводимости, либо центру на поверхности, стремящемуся образовать с H_2O химическую связь.

В результате удара о поверхность твердого тела адсорбирующаяся молекула может передать поверхностным атомам часть своей энергии и затем еще некоторое время перемещаться по поверхности твердого тела. В процессе перемещения по поверхности адсорбированная молекула образует химическую связь, чем завершается акт адсорбции. В этом состоянии она достаточно длительное время может находиться на поверхности.

Тепловые колебания решетки твердого тела и адсорбированной молекулы стимулируют разрыв связи адсорбированной молекулы с поверхностью полупроводника и последующий ее переход в газовую фазу. Удаление ранее адсорбированных молекул с поверхности полупроводника называют процессом десорбции. Параметры процесса десорбции существенно зависят от температуры поверхности полупроводника [15].

При определенных давлениях газа и температуре устанавливается равновесие между адсорбирующимися и десорбирующимися молекулами газовой фазы [1]. Зависимость концентрации адсорбиро-

ванных молекул от температуры при заданном давлении газа называют изотермой адсорбции [16].

Попав на поверхность твердого тела, частицы газовой фазы удерживаются физико-химическими силами взаимодействия. Если они являются силами электростатического изображения, электростатической поляризации, силами Ван-дер-Ваальса или связаны с дисперсионными явлениями, то частицы находятся в физически адсорбированном состоянии [1]. Если связь адсорбированной частицы с поверхностью образована за счет перекрытия волновых функций электронов адсорбированного атома (адатома) и твердого тела и при взаимодействии между ними происходит образование химической связи, то имеет место хемосорбция [1]. Согласно электронной теории хемосорбция делится на «слабую» (без локализации носителя заряда вблизи молекулы адсорбата) и «прочную» (с локализацией носителя заряда вблизи молекулы адсорбата) формы [1].

Зависимость энергии системы от расстояния между составляющими (поверхность полупроводника, адсорбирующаяся молекула) имеет характерные особенности (рис. 1.3), подробно описанные в [1]. Неглубокий минимум при $r = r^*$ трактуется как физическая адсорбция (точка А на рис. 1.3), а более глубокий минимум при $r = r^{**}$ — как химическая адсорбция (точка В на рис. 1.3). Для перехода из состояния физической адсорбции в состояние химической адсорбции части-

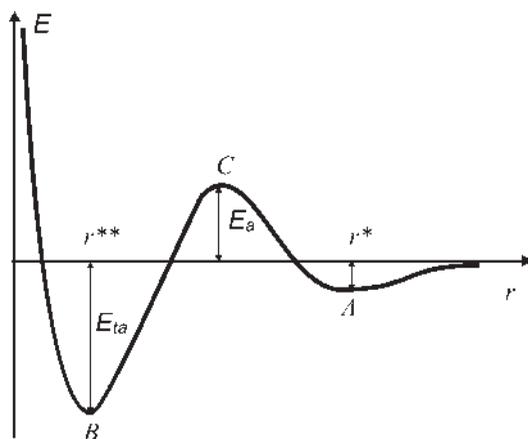


Рис. 1.3. Зависимость энергии системы: адсорбированная молекула — поверхность полупроводника от расстояния между ними [1] (пояснения в тексте)

ца должна преодолеть энергетический барьер E_a (точка С на рис. 1.3), энергетическая величина которого определяет теплоту адсорбции.

Центром адсорбции принято называть поверхностный дефект (атом) или группу дефектов (атомов), ответственных за локализацию адсорбированной частицы. Центрами адсорбции могут выступать как свободные электроны, так и электроны, находящиеся на донорных центрах на поверхности полупроводника, а также свободные дырки и дырки, связанные с биографическими центрами на поверхности полупроводника. При значительных уровнях заполнения центров адсорбции адсорбатом процесс захвата вновь адсорбирующихся частиц тормозится локальными полями, действующими со стороны ранее адсорбированных атомов и молекул. Это приводит к изменению энергии связи адсорбата с поверхностью и перелокализации заряда по поверхности. В конечном счете, согласно теории области пространственного заряда (ОПЗ) [3], изменяются концентрация и подвижность свободных носителей тока в ОПЗ.

В результате адсорбции чужеродных атомов и молекул происходит изменение в геометрической конфигурации поверхностных атомов полупроводника, как это имеет место при адсорбции молекулы аммиака на легированной атомами титана окисленной поверхности

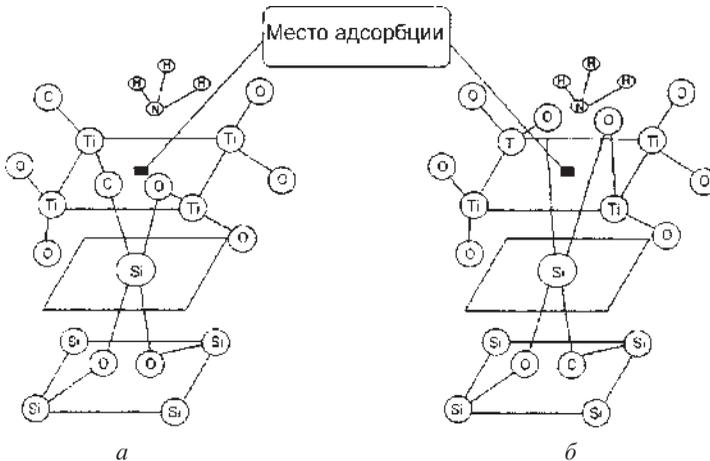


Рис. 1.4. Конфигурации поверхностного кластера, состоящего из атомов кремния, кислорода и титана, до (а) и после (б) адсорбции молекулы аммиака [17] (пояснения в тексте)

кремния (рис. 1.4). Для этого случая в [17] расчеты выполнены методом самосогласованного поля в приближении «молекулярная орбиталь — линейная комбинация атомных орбиталей» при учете двойного дифференциального перекрытия волновых функций атомов кластера. На рисунке 1.4 показаны места адсорбции молекулы аммиака, в которых система «адсорбированная молекула — поверхностный кластер» имеет минимальную энергию.

После контакта поверхности полупроводника с газовой атмосферой происходят изменения ее химического состава и структуры. Например, при контакте с атмосферой, содержащей кислород, может происходить образование тонкого слоя окисла [18]. Образование окислов на поверхности полупроводников, как и другие сложные физико-химические процессы [19, 20], интенсифицируются при повышении температуры. Например, в спеченных окисленных слоях оксида олова, используемых для создания TGS — сенсоров [21], при температурах более 673 К формируется барьер между зернами, связанный с адсорбцией кислорода воздуха (рис. 1.5, а). При адсорб-

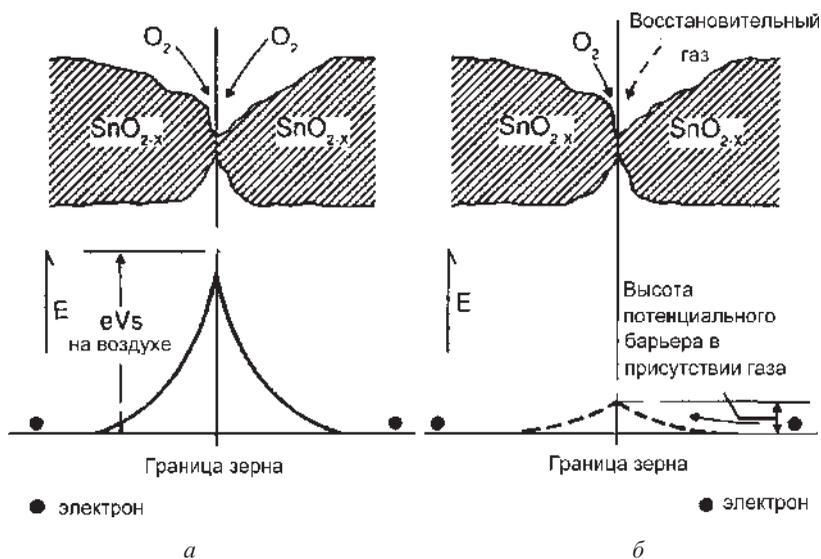


Рис. 1.5. Изменение высоты потенциального барьера на границе зерен двуокиси олова при адсорбции кислорода воздуха (а) и адсорбции восстановительного газа (б) в TGS-сенсорах [21]

ции восстановительных газов протекают химические реакции, приводящие к уменьшению высоты потенциальных барьеров между зернами полупроводника (рис. 1.5, б).

После адсорбции молекул на поверхности полупроводников возможна их диссоциация [22], диффузия по поверхности [23] и межкристаллическим прослойкам [24], в глубь кристаллитов [25], а также миграция собственных дефектов полупроводника из объема на поверхность и наоборот [26, 27].

Природа сил связи между адсорбированной частицей и центром адсорбции во многих случаях качественно определяется по величине энергии связи с поверхностью [28]. Для физически адсорбированных частиц она не превышает нескольких десятых долей электрон-вольт [29]. Для «прочной» формы хемосорбции энергия может достигать почти 1 эВ [30], а при формировании «слабой» формы хемосорбции [31] величина этой энергии зависит от конкретного типа связи (донорно-акцепторная, дативная, координационная, σ , π и так далее).

В некоторых случаях для определения энергии связи можно пользоваться выражением [32]: $E_{ia} = \mathcal{E} + \Delta$, где E_{ia} — энергия связи, характеризующая положение уровня, созданного адсорбированной частицей в запрещенной зоне полупроводника, \mathcal{E} — электроотрицательность адсорбированного атома, Δ — поправка, учитывающая взаимодействие между адсорбированным атомом и поверхностью полупроводника. Для освобождения электрона с уровня захвата необходимо сообщить электрону энергию, равную величине электроотрицательности адатома с учетом поправки Δ . Величина поправки может достигать десятых долей электрон-вольт в зависимости от типа связи и концентрации адсорбционных комплексов.

Процесс адсорбции на поверхности твердого тела прекращается, если не происходит дальнейшее уменьшение свободной энергии системы. При этом поверхность может быть заряжена и под ней в полупроводнике образуется слой пространственного заряда, компенсирующий заряд поверхности. Устанавливается электронно-молекулярное равновесие, при котором темп захвата носителей на поверхностные уровни адсорбата равен темпу их освобождения, а темп десорбции частиц с поверхности равен темпу их адсорбции. При больших плотностях локализованного заряда поверхности достигаются значительные электрические поля ($\sim 10^6$ В/см), которые тормозят образование адсорбированных ионов. Экспериментально най-

дено, что предельная концентрация заряда (предел Вейца [33]) на поверхности твердых тел не превышает значение $10^{12} \div 10^{13} \text{ см}^{-2}$.

В большинстве случаев микродефекты в объеме и на поверхности полупроводников распределены неравномерно [1]. Наличие заряда на таких дефектах приводит к формированию неоднородного электрического поля, в который погружен полупроводник [1]. Энергетические зоны в этом случае искривлены (рис. 1.6), а в запрещенной зоне содержатся акцепторный и донорный уровни хемосорбированных частиц данного сорта (A и D), уровень, расположенный между ними (C), и уровень Ферми F (рис. 1.6). На участке I адсорбированные частицы связаны «прочной» акцепторной связью, на участке II — «прочной» донорной связью, на участке III все состояния находятся в состоянии «слабой» связи с поверхностью [1]. Движение электронов и дырок происходит по некоторым уровням протекания (прямые BB и $B'B'$ на рис. 1.6). В результате адсорбции могут происходить изменения рельефа внутренних электрических полей.

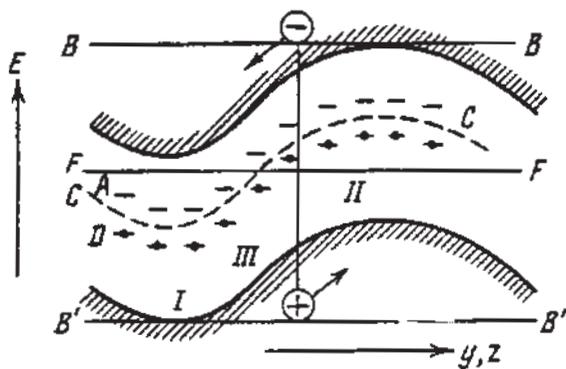


Рис. 1.6. Искривление энергетических зон при наличии локальных внутренних полей в неоднородных полупроводниках [1] (пояснения в тексте)

Физически адсорбированные неполярные частицы, как правило, не приводят к локализации заряда на поверхности и к каким-либо заметным изменениям электропроводности [34]. Физически адсорбированные полярные молекулы могут иметь значительный дипольный момент перпендикулярный или параллельный поверхности, что приводит к созданию двойного слоя на поверхности полупроводника [35]. В неоднородных мелкодисперсных полупроводниковых

структурах адсорбированные полярные молекулы могут изменять положение и плотность поверхностных состояний [36] и вызывать изменения электрических параметров полупроводникового материала [37]. В [38] обнаружены деформации структуры поверхности в результате адсорбции полярных молекул и, как следствие, возникновение системы мелких уровней прилипания. При этом изменяется энергетическое положение в запрещенной зоне, плотность и заселенность носителями заряда биографических поверхностных состояний.

Физические свойства реальной поверхности твердых тел зависят от ее химического состава и структуры, которые формируются технологическими процессами [39]. В зависимости от момента времени, когда прекращается процесс поступления атомов из газовой фазы на поверхность растущего кристалла или кристаллита пленки, на этой поверхности могут оказаться различные кристаллографические плоскости, содержащие, соответственно, различные концентрации атомов, играющих роль акцепторов, доноров и центров адсорбции [40].

Среди известных методов направленного изменения состава и структуры поверхности полупроводников, а следовательно и физико-химических свойств поверхности, специфическими особенностями обладают методы поверхностного легирования и ионной имплантации [41, 42]. Метод ионной имплантации отличается достаточно высокой точностью контроля концентрации вводимой примеси и с его помощью достигается необходимая чистота примеси, вводимой в материал. Глубина проникновения тяжелых атомов металлов в твердые тела при ионной имплантации полупроводников составляет всего несколько десятков нанометров [42]. В результате такой обработки легируется очень тонкий приповерхностный слой. Введение дополнительных атомов примеси на поверхность полупроводника при поверхностном легировании и ионной имплантации изменяет не только ее электронные свойства, но и адсорбционные параметры [43, 44].

Значительное количество исследований в изучаемой области посвящено кислороду, одному из важнейших химических элементов земной атмосферы [45]. Этот газ является окислителем и проявляет акцепторные свойства при адсорбции. В основном интерес исследователей сосредоточен на измерениях концентрации кислорода в атмосфере воздуха. Другим важнейшим газовым компонентом атмосферы являются пары воды. Особенностью молекулы H_2O является

высокая степень диссоциации при комнатных температурах и значительный собственный дипольный момент [46].

Газы CO, CO₂, NO, NO₂, SO₂, NH₃, H₂S, PH₃ являются токсичными и основной интерес приборостроителей сосредоточен на создании сенсоров, достаточно чувствительных для регистрации их микроконцентраций с целью экологического мониторинга рабочих зон производств и атмосферы городов [47].

На практике очень редко реализуется случай, когда необходимо контролировать концентрацию одной газовой компоненты. Газы могут присутствовать в различных сочетаниях и концентрациях, взаимодействуя и не взаимодействуя на поверхности полупроводника между собой и адсорбционными центрами. Для обеспечения результативности газового анализа необходимо теоретическое рассмотрение возможных влияний газов на параметры полупроводников. Большое практическое значение имеют разработки методов селективного определения концентраций нескольких компонент, одновременно присутствующих в газовых смесях [48].

Исследования физической природы адсорбционной чувствительности твердых материалов, ориентированные на разработку технологии изготовления микроэлектронных сенсоров, осуществляются в основном эмпирическим путем. Это связано, прежде всего, с наличием малоудовлетворительного математического определения параметра адсорбционной чувствительности, с помощью которого с достаточной определенностью можно было бы описывать и сопоставлять адсорбционные свойства различных материалов при разных условиях.

1.2. Определение адсорбционной чувствительности полупроводниковых материалов

В настоящее время только в технологических процессах в химической промышленности необходим контроль концентраций более 200 газовых компонент [49]. Они отличаются между собой по физико-химическим свойствам и для каждой требуется анализ механизма взаимодействия ее с поверхностью твердого тела. Для сравнения полученных данных на различных типах полупроводников и адсорбатов необходимо такое определение адсорбционной чувствитель-

ности, которое было бы пригодно для всех газов, полупроводниковых материалов и условий измерения.

Вариации давления или концентрации определенного типа газа, окружающего исследуемый полупроводник, вызывают изменения концентрации молекул или атомов, адсорбированных на его поверхности. Этот процесс приводит к изменениям концентрации свободного заряда, локализованного на уровнях, созданных в запрещенной зоне адсорбированными частицами, и электрических свойств поверхности полупроводников.

Изучение механизмов изменения физических параметров полупроводниковых материалов при адсорбционно-десорбционном взаимодействии газовой среды невозможно без определения их адсорбционной чувствительности. В связи с этим возникает задача установления физического механизма адсорбционной чувствительности, разработки математических и экспериментальных методов количественного и качественного определения ее величины, а также нахождения закономерных связей между этой величиной и объемными и поверхностными свойствами полупроводников.

В работе [50] для оценки чувствительности электропроводности пленок ZnO к вариациям давления кислорода использовали величину показателя степени m в зависимости от установившегося значения удельной электропроводности σ от парциального давления кислорода p :

$$\sigma = Ap^m, \quad (1.1)$$

здесь A — некоторый постоянный коэффициент. Однако в большинстве случаев при изменении условий измерения (область давления, температура) и типа полупроводника соотношение (1.1) становится неприемлемым для описания зависимостей σ от параметра p [51].

В качестве меры адсорбционной чувствительности твердотельных материалов к вариациям давления или концентрации газа используется величина относительного изменения проводимости γ [52]:

$$\gamma = \frac{G - G_i}{G_i}, \quad (1.2)$$

где G_i — величина электропроводности при начальном значении давления или концентрации газа, G — значение электропроводности в точке измерений. Знак параметра γ может быть как положительным, так и отрицательным.

В [53] предлагается следующее определение чувствительности для различных типов датчиков:

$$\sigma = \frac{\Delta s}{\Delta m_i}, \quad (1.3)$$

где Δs — изменение выходного сигнала прибора, Δm_i — изменение измеряемой величины.

Во многих случаях широко используется величина концентрации газа в смеси c , выраженная в объемных долях. Поскольку величина парциального давления p однозначно связана с величиной c , то иногда удобно вычислять значение адсорбционной чувствительности из данных зависимости исследуемого параметра от концентрации газа.

С помощью выражений (1.1) и (1.2) можно определять адсорбционную чувствительность свойства любых материалов. Однако нелинейная зависимость параметра γ от давления становится источником ошибок при определении γ . Это можно пояснить с помощью рис. 1.6, на котором изображена зависимость установившегося значения электропроводности G пленок оксида цинка от концентрации кислорода [54]. В области микроконцентраций кислорода ($0,01 \div 1$ об%) величина γ значительно меньше, чем в области $1 \div 10$ об%. Для $\Delta c_1 = c_3 - c_1$ и $\Delta c_2 = c_3 - c_2$ величины γ будут примерно одинаковы, хотя диапазоны изменения концентрации Δc_1 и Δc_2 существенно отличаются. Визуально из рис. 1.7 вид-

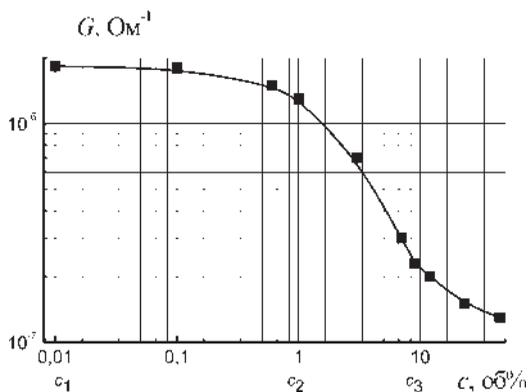


Рис. 1.7. Зависимость значения электропроводности G пленок окиси цинка от концентрации кислорода c ($c_1 = 10^{-2}$ об%, $c_2 = 1$ об%, $c_3 = 10$ об%) [54]

но, что адсорбционная чувствительность в области микроразличий концентрации в данном случае будет намного меньше, чем в области единиц объемных процентов. Однако с помощью уравнения (1.2) эти особенности γ определить нельзя.

При достаточно высоких температурах изменение электропроводности многих полупроводников происходит обратимо вслед за изменениями концентрации газа. Величина γ_1 , рассчитанная по уравнению (1.2) для Δc_1 , будет тем больше отличаться от величины γ_2 , рассчитанной для Δc_2 , чем больше будет изменение проводимости пленки $\Delta G = G - G_n$. Таким образом, ошибка в определении γ будет возрастать с увеличением диапазона изменения концентрации газа.

Величина γ в (1.2) не содержит информации о зависимости электрических параметров полупроводников от концентрации газа, поэтому ее использование позволяет лишь приближенно оценивать изменения G при адсорбционно-десорбционном взаимодействии.

Формула (1.3) пригодна для определения адсорбционной чувствительности только на линейном участке зависимости $s(m)$.

В большинстве исследований адсорбционной чувствительности сенсоров рассматривается, как правило, узкая область изменения концентрации (давления) газа. Зависимость чувствительности от парциального давления или концентрации газа чаще всего не обсуждается. Вместе с тем адсорбционная чувствительность полупроводников во многих случаях существенно зависит от давления (концентрации) измеряемой компоненты газа.

От указанных выше недостатков свободно определение адсорбционной чувствительности полупроводников, введенное в [55]:

$$\beta(p) = \frac{1}{S(p)} \frac{dS(p)}{dp} \quad (1.4)$$

или

$$\beta(c) = \frac{1}{S(c)} \frac{dS(c)}{dc}. \quad (1.4a)$$

Из (1.4) следует, что величина адсорбционной чувствительности полупроводниковых материалов — это относительное изменение физического параметра S , вызванное изменением парциального давления p (или концентрации c) газа на единицу.

Определение АЧ с помощью формулы (1.4 или 1.4а) дает возможность рассчитать адсорбционную чувствительность в любом диапазоне парциального давления (концентрации) газа.

В качестве параметра S может выступать электропроводность на постоянном или переменном токе, емкость, величина интенсивности люминесценции материала, электродвижущей силы на контактах или любая другая физическая величина, изменяющаяся при адсорбции газов. Электропроводность полупроводниковых материалов в большинстве случаев является наиболее удобной величиной для экспериментального измерения АЧ. Простота, надежность и высокая точность измерений электрических параметров полупроводников приводят к тому, что большинство экспериментальных исследований адсорбции газов посвящено изучению изменений их величин.

На практике в случае, если $S \gg \Delta S$, величину АЧ можно оценить по приближенной формуле:

$$\beta(p) = \frac{1}{S(p)} \frac{\Delta S(p)}{\Delta p}. \quad (1.5)$$

Формулу (1.4) можно представить также в следующем виде:

$$\beta(p) = \frac{d \ln S(p)}{dp}. \quad (1.6)$$

Расчеты адсорбционной чувствительности удобно проводить в логарифмическом масштабе измерений. Численное дифференцирование экспериментальной зависимости $\ln S(p)$ можно выполнить, например, с помощью компьютерной программы OriginLab.

1.3. Экспериментальное определение адсорбционной чувствительности

Процедура экспериментального определения АЧ связана с обработкой по формуле (1.4) номинальной статической характеристики преобразователя (НСХП), рассчитываемой, например, по ГОСТ 11.002-73. Данные для построения кривой НСХП рассчитываются как средние величины многократных наблюдений [56].

Для экспериментального определения адсорбционной чувствительности необходимо выполнить измерения зависимости физичес-

кого параметра полупроводника от давления или концентрации газа. Для изменения концентрации газов могут быть эффективно использованы, например, газогенераторы серии ГР-03, основанные на принципе газодинамического смешивания исследуемого газа высокой чистоты с нейтральным газом-носителем [57].

На рис. 1.8 представлены схема измерительного устройства для исследования адсорбционного взаимодействия полупроводниковых материалов с газами. Исследуемый сенсор подогревается до рабочих температур с помощью резистивного нагревателя. Рабочая температура измеряется датчиком температуры, который входит в состав измерительной камеры или чувствительного элемента. Непосредственно на поверхность полупроводника подается аттестованная газовая смесь контролируемой концентрации. В качестве газа-носителя может быть использован азот особой чистоты, как правило, не приводящий к изменениям электрических параметров полупроводниковых структур в области невысоких температур [58].



Рис. 1.8. Схема измерительного устройства для исследований влияния адсорбции газов на физические параметры полупроводников

На рис. 1.9 представлена НСХП сенсора сероводорода в воздухе [58], полученная при многократных измерениях зависимости электропроводности от концентрации газа. Кривая построена с помо-

стью прикладного пакета ORIGIN и аппроксимирована сплайн-функцией. На рисунке указаны погрешности измерений электропроводности G (по оси ординат) и аттестации газовой смеси (по оси абсцисс). На кривой можно выделить три области (I, II, III на рис.1.8) концентрации газа c . В I и III-областях концентраций электропроводность незначительно изменяется при адсорбции сероводорода. Первая область связана с отсутствием надежно регистрируемого влияния адсорбированных молекул на электропроводность, а третья с насыщением поверхностной проводимости [59]. В промежуточной области (участок II на рис. 1.9) регистрируются существенные изменения электропроводности полупроводника в результате адсорбционно-десорбционного взаимодействия с сероводородом.

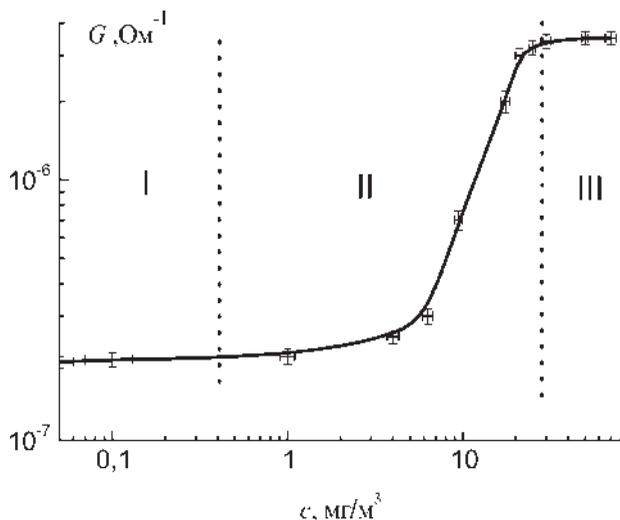


Рис. 1.9. НСХП сенсоров сероводорода в воздухе [58] (пояснения в тексте)

Зависимость $\beta(c)$ из кривой НСХП можно получить методом численного дифференцирования зависимости $G(c)$ по c и делению на величину $G(c)$ в данной точке измерений (формула (1.4а)). Алгоритм расчетов производной функции, заданной таблично, приведен, например, в [60]. Кроме этого из данных градуировочной кривой $G(c)$ можно графически определить производную как касательную к кривой в данной точке измерений и, таким образом, по формуле (1.4)

найти зависимость $\beta(c)$. Расчеты адсорбционной чувствительности можно выполнить также по формуле (1.5). Результаты компьютерной обработки кривой НСХП (рис. 1.9) по формуле (1.5) (зависимость адсорбционной чувствительности от концентрации газа) представлены на рис. 1.10.

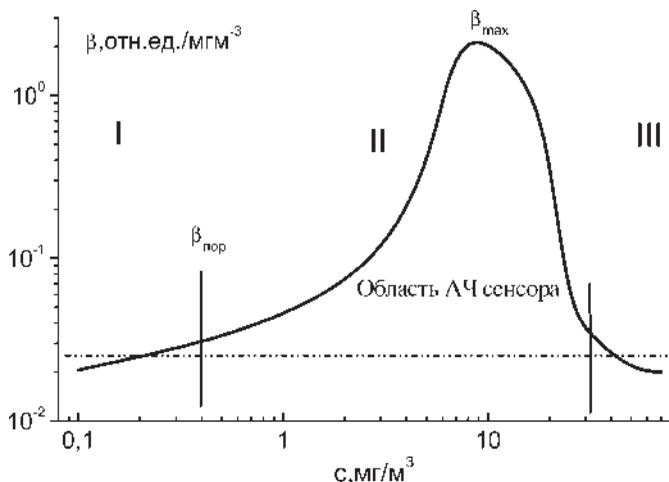


Рис. 1.10. Рассчитанная по формуле (1.5) зависимость адсорбционной чувствительности от концентрации сероводорода c в воздухе для сенсоров сероводорода [58]

Из данных рисунка 1.10 можно определить область концентраций, в которой имеет место высокая чувствительность к газовой компоненте. Величина β для данного сенсора имеет максимальное значение при концентрации газа примерно 10 мг/м^3 . В этом случае можно ожидать наилучшую точность измерений концентрации газа.

Расчеты АЧ по формуле (1.4) выполняются для средних значений параметра S . Приблизительно в области I (рис. 1.9 и 1.10) можно считать, что

$$\beta \delta p \approx \frac{\Delta S}{S} = \varepsilon. \quad (1.7)$$

Поэтому минимальная адсорбционная чувствительность (порог чувствительности) будет определяться значением величины относи-

тельной погрешности измерений ϵ . Порог чувствительности данного датчика составляет $\beta \cong 3 \times 10^{-2}$ отн. ед./мгм⁻³ и находится в области концентраций $c = 0,4$ мг/м³.

Таким образом, из анализа зависимости АЧ от концентрации газа можно определить область концентраций газа, в которой сенсор обладает максимальной адсорбционной чувствительностью, и оценить порог чувствительности.

1.4. О выборе полупроводниковых материалов, чувствительных к адсорбции

Выбор адсорбционных чувствительных материалов и способов их получения во многих случаях является предметом искусства исследователя [61]. Поиск таких материалов — цель многих исследований [62–70]. Для создания полупроводниковых сенсоров газов используются методы спекания мелкодисперсных порошков с последующей термической обработкой в специальной атмосфере [71], термического напыления пленок в вакууме [72], электрогидродинамического распыления аэрозолей полупроводниковых материалов на воздухе [73], электрохимического и химического травления поверхности полупроводников [74], магнетронного распыления мишени в атмосфере кислорода [75], получения полевых транзисторов с палладиевым затвором [76], испарения электронным лучом и реактивного термоионного распыления полупроводников в вакууме [77], поверхностного легирования полупроводников в вакууме [78], ионной имплантации [79] и др.

В настоящее время наибольший интерес представляет создание чувствительных адсорбционных сенсоров с низкой рабочей температурой, выполненных по микроэлектронной технологии [80]. Это позволяет предельно миниатюризовать устройство газоанализатора, существенно уменьшив потребляемую им мощность [81].

Для достижения этой цели необходимо:

- 1 — выяснить физическую природу адсорбционной чувствительности;
- 2 — определить условия, при которых реализуется высокая АЧ при низких температурах измерений;
- 3 — разработать надежные технологические методы воспроизводимого управления величиной АЧ.

Для выполнения таких задач необходимы исходные модельные полупроводниковые материалы, электрические свойства которых можно было бы варьировать в широких пределах. Используемый полупроводник должен быть достаточно технологичным, а его параметры воспроизводимы при повторении технологического процесса. При этом необходимо получать слои из одного и того же материала, отличающиеся по удельной электропроводности на десятки порядков величины, с различной природой доноров и акцепторов в объеме и на поверхности полупроводника. Физические механизмы, разработанные для такого модельного материала, во многих случаях могут оказаться пригодными и для других полупроводников [82].

Глава II

АДСОРБЦИОННАЯ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

2.1. Об адсорбционной чувствительности электропроводности полупроводниковых пленок CdSe

Измерения АЧ к кислороду, вычисляемой по формуле (1.4), в зависимости от величины удельной электропроводности σ большого массива чувствительных слоев CdSe, полученных в различных технологических условиях, показали значительный разброс ее величины. Систематизация полученных данных $\beta(\sigma)$ представлена на рис. 2.1. Каждой точке соответствует полупроводниковая пленка с определенным значением σ и чувствительности β . Характерно, что пленки с примерно равными значениями σ могут отличаться по параметру β на несколько порядков величины. В области значений удельной электропроводности полупроводника $10^{-2} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1} < \sigma < 10^2 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ имеются как высокочувствительные пленки, так и пленки с низкой АЧ (рис. 2.1). У многих образцов с практически равной толщиной d и удельной электропроводностью σ величина β отличалась более чем на два порядка. Поскольку величина β характеризует поверхностные свойства полупроводника, то данные рис. 2.1 свидетельствуют о существенной роли параметров поверхности при изготовлении высокочувствительных полупроводниковых пленок.

На рис. 2.2 представлены результаты измерений температурных зависимостей темного тока, протекающего через пленку после экспозиции в атмосфере кислорода (кривые 1 ÷ 5) и после десорбции кислорода с поверхности полупроводника (кривые 1' ÷ 5'). Исследованы пленки селенида кадмия, отличающиеся по параметру β : 10 отн. ед./об% (кривые 1, 1'); $1,5 \times 10^{-2}$ отн. ед./об% (кривые 2, 2');

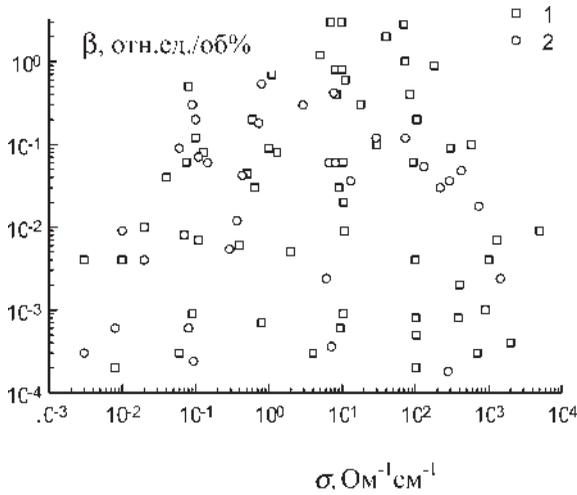


Рис. 2.1. Зависимость АЧ на постоянном (1) и переменном (2) токе измерений пленок CdSe, полученных при различных условиях, от величины их удельной электропроводности σ

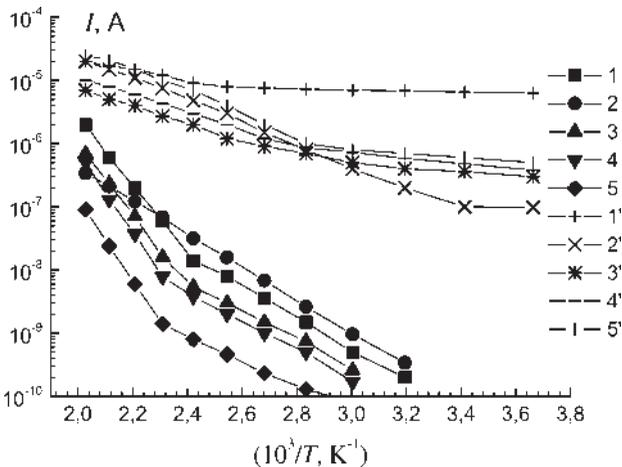


Рис. 2.2. Температурные зависимости темного тока, протекающего через слой селенида кадмия после экспозиции в атмосфере кислорода (кривые 1 ÷ 5) и после десорбции кислорода с поверхности полупроводника (кривые 1' ÷ 5'), отличающиеся по параметру чувствительности

$6,7 \times 10^{-1}$ отн. ед./об% (кривые 3, 3'); $5,0 \times 10^{-2}$ отн. ед./об% (кривые 4, 4'); $1,0 \times 10^{-2}$ отн. ед./об% (кривые 5, 5'). Энергия E_{ta} зависимости темнового тока от температуры после экспозиции слоев в атмосфере кислорода содержит два характерных значения $0,75 \div 0,82$ эВ и $1,2 \div 1,3$ эВ (рис. 2.2, кривые 1 \div 5). После десорбции кислорода наклон температурных зависимостей темнового тока соответствует энергиям активации $0,14$ эВ (1'), $0,28$ эВ (2'), $0,16$ эВ и $0,3$ эВ (3'), $0,14$ эВ и $0,31$ эВ (4'), $0,14$ эВ и $0,3$ эВ (5'). Энергии активации $0,14 \div 0,16$ эВ и $0,28 \div 0,31$ эВ связываются с собственными донорами в решетки CdSe — вакансией селена и междоузельными атомами кадмия, соответственно [1]. В работе [2] показано, что энергии активации $0,75 \div 0,82$ эВ соответствуют молекулярной, а $1,2 \div 1,3$ эВ атомарной формам хемосорбции кислорода.

У наиболее чувствительной пленки CdSe ($\beta \approx 10$ отн. ед./об%) основным донорным центром является уровень с энергией активации $0,14$ эВ (рис. 2.2, кривая 1). Обращает на себя внимание присутствие только энергии активации $0,76$ эВ у пленки с минимальной исследованной чувствительностью $\beta = 1,5 \times 10^{-2}$ отн. ед./об% (рис. 2.2, кривая 2). Основным донором у этой пленки являются уровни с $E_d = 0,28$ эВ (рис. 2.2, кривая 2').

Смещение в область высоких температур начала роста темнового тока с энергией активации $1,2$ эВ при уменьшении чувствительности β от $6,7 \times 10^{-1}$ отн. ед./об% до $0,01$ отн. ед./об% (рис. 2.2, кривые 3, 4, 5) обусловлено, очевидно, увеличением доли уровней с энергией активации $0,75$ эВ, что в свою очередь связано с увеличением концентрации уровней $0,3$ эВ (рис. 2.2, кривые 3', 4', 5'). Эти факты указывают на взаимосвязь изменений E_{ta} с изменениями значений E_d .

Полученные экспериментальные данные говорят о том, что адсорбционная чувствительность полупроводниковых пленок зависит от многих факторов. При простейшем анализе проявляются корреляции между природой основных доноров и уровнями, связанными с присутствием кислорода на поверхности материала и величиной адсорбционной чувствительности. Для детального изучения физического механизма АЧ необходимо обозначить круг наиболее важных параметров полупроводника, адсорбата и условий измерений, от которых существенно зависит величина β . Для этого необходима математическая модель АЧ.

2.2. Адсорбционная чувствительность электропроводности полупроводников

В общем случае величину электропроводности G полупроводников можно представить в виде [3]:

$$G = \frac{(e\mu_n n + e\mu_p p)dh}{l}, \quad (2.1)$$

где n , p — эффективные значения концентрации свободных электронов и дырок, μ_n и μ_p — эффективные значения подвижностей носителей в полупроводнике соответственно, e — заряд электрона, d , h , l — толщина, ширина и длина полупроводника.

Величину адсорбционной чувствительности из (1.4) с учетом (2.1) для концентрации c можно представить в виде:

$$\begin{aligned} \beta(c) &= \frac{1}{G} \frac{dG}{dc} = \frac{l}{(e\mu_n n + e\mu_p p)dh} \frac{d[(e\mu_n n + e\mu_p p)dhl^{-1}]}{dc} = \\ &= \frac{1}{(e\mu_n n + e\mu_p p)} \left[\frac{d(e\mu_n n)}{dc} + \frac{d(e\mu_p p)}{dc} \right] = \beta_n(c) + \beta_p(c). \end{aligned} \quad (2.2)$$

Здесь $\beta_n(c)$ и $\beta_p(c)$ — АЧ электронной и дырочной подсистем полупроводника. В случае электронного типа полупроводника ($\mu_n n > \mu_p p$) величинами p , μ_p можно пренебречь, поэтому можно не учитывать и β_p . Для p -типа полупроводника — наоборот. В общем случае величина АЧ определяется суммой величин β_n и β_p .

В свою очередь величины β_n и β_p могут быть представлены в виде:

$$\beta_n = \frac{1}{e\mu_n n} \frac{d(e\mu_n n)}{dc} = \frac{1}{\mu_n} \frac{d\mu_n}{dc} + \frac{1}{n} \frac{dn}{dc} = \beta_{n\mu} + \beta_{nn}, \quad (2.3)$$

$$\beta_p = \beta_{p\mu} + \beta_{pp}. \quad (2.4)$$

Эти выражения пригодны как для случая постоянного, так и переменного тока. Только в последнем случае появляется зависимость от частоты переменного тока параметров, входящих в приведенные выше выражения.

Введенное в главе 1 определение АЧ обладает важным свойством — аддитивностью. Это обстоятельство очень важно и позволяет изу-

чать отдельно физическую природу величин β_n и β_p . Однако, на практике во многих случаях можно тем или иным слагаемым пренебречь. Как правило, для некоторых полупроводников изменения подвижности при адсорбционно-десорбционном взаимодействии существенно меньше, чем изменения концентрации носителей тока [4]. Напротив, для мелкодисперсных структур полупроводников, у которых границы между кристаллитами определяют перенос тока и при адсорбции газов существенно изменяется величина их межгранульного барьера [5], значение адсорбционной чувствительности будет определяться в основном компонентой β_p . Более детально такие мелкодисперсные полупроводники рассмотрены в последующих главах.

Рассмотрим случай, при котором адсорбционная чувствительность определяется изменениями концентрации носителей заряда. Это проявляется, прежде всего, в монокристаллических пленках полупроводников, у которых межкристаллитные барьеры не изменяют существенно своей величины при адсорбции газов. На рис. 2.3 представлена морфология поверхности пленок селенида кадмия, полученная методами электронной микроскопии [6]. На поверхности имеются выходы кристаллитов с размерами от 1 до 10 мкм. При изготовлении сенсора

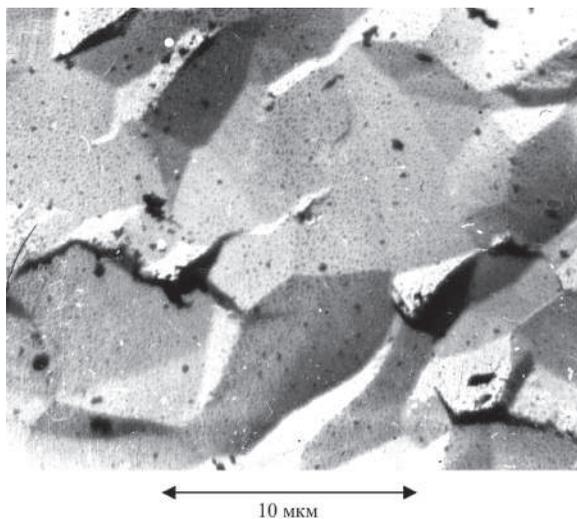


Рис. 2.3. Морфология поверхности полупроводниковых пленок селенида кадмия, выращенных в квазизамкнутом объеме (характерный размер кристаллитов от 1 до 10 мкм) [6]

методами микроэлектронной технологии такие пленки практически могут рассматриваться как монокристаллические.

Для определенности проанализируем взаимодействие полупроводника n -типа с газом, проявляющим акцепторные свойства при адсорбции. Случай донорного газа и p -типа полупроводника принципиально ничем не будет отличаться.

Величину β_n можно представить с учетом изменения величины поверхностного потенциала y_s :

$$\beta_n = \frac{1}{n} \frac{dn}{dy_s} \frac{dy_s}{dc}. \quad (2.5)$$

Здесь n — средняя концентрация электронов в полупроводнике, y_s — поверхностный потенциал, c — концентрация газа. Рассмотрим отдельно каждый из сомножителей, входящих в (2.5). Будем считать подвижность носителей не изменяющейся при адсорбционно-десорбционных процессах.

А. Средняя концентрация электронов проводимости для пленки с геометрическими размерами d — толщина, l — длина межэлектродного промежутка, h — ширина, может быть представлена в виде:

$$n = \frac{\sigma_{ПЗ} d h l^{-1} + h l^{-1} G_s(y_s, \lambda)}{e \mu_n}, \quad (2.6)$$

где $\sigma_{ПЗ} = e n_i b \mu_n \lambda^{-1}$ — удельная электропроводность пленки при плоских зонах на поверхности для n -типа полупроводника [7].

В общем случае поверхностная электропроводность G_s имеет вид [7]:

$$G_s = 0,5 e n_i \mu_n L_d \Gamma(y_s, \lambda), \quad (2.7)$$

где

$$\Gamma(y_s, \lambda) = \int_{y_s}^0 \Phi(y, \lambda, b) \cdot F^{-1}(y, \lambda) dy,$$

$$\Phi(y, \lambda) = \left[\lambda (\exp(-y) - 1) + b \lambda^{-1} (\exp(y) - 1) \right], \quad (2.8)$$

$$F(y, \lambda) = \mp \left[\lambda (\exp(-y) - 1) + \lambda^{-1} (\exp(y) - 1) + (\lambda - \lambda^{-1}) y \right]^{0,5} \quad (2.9)$$

при полностью ионизированных объемных донорах [7];

$$F(y, \lambda) = \left[\lambda(\exp(-y) - 1) + \frac{(\exp(y) - 1)}{\lambda} + \frac{1}{N_d n_i} \ln \frac{1 + \exp(\epsilon_d - 1)}{1 + \exp(\epsilon_d)} \right]^{0.5} \quad (2.10)$$

для частично ионизированных объемных доноров [8]. Здесь N_d — концентрация доноров, $\epsilon_d = (E_d - E_i)/kT$ — энергетическое положение объемного донора в запрещенной зоне полупроводника; e — заряд электрона; n_i — концентрация электронов в собственном полупроводнике; μ_p, μ_n — подвижности дырок и электронов; $b = \mu_p/\mu_n$; $\lambda = n_i/n_o = p_o/n_i, n_o, p_o$ — концентрации свободных электронов и дырок в полупроводнике.

Условие частично ионизированных доноров выполняется для широкозонных полупроводниковых материалов при низких рабочих температурах, что представляет значительный практический интерес.

Б. Производную от величины n по потенциалу y_s можно записать в виде:

$$\frac{dn}{dy_s} = \frac{1}{e\mu_p} \frac{d \left[\sigma_{пз} d h l^{-1} + h l^{-1} G(y_s, \lambda) \right]}{dy_s} = \frac{h}{e\mu_p l} \frac{dG_s(y_s, \lambda)}{dy_s}. \quad (2.11)$$

Здесь учтено, что в результате адсорбционно-десорбционных процессов изменяется только величина G_s . Принимая во внимание теорему о дифференцировании интеграла по верхнему пределу интегрирования и с учетом (2.7) получаем

$$\frac{dn}{dy_s} = - \frac{h n_i L_d \Phi(y_s, \lambda, b)}{2l F(y_s, \lambda)}. \quad (2.12)$$

При умножении величины n на dn/dy_s параметры e, h, l, n_i, μ_p сокращаются. Вводя величину $\xi = dl/L_d$, значение $n^{-1} dn/dy_s$ можно представить как:

$$\frac{1}{n} \frac{dn}{dy_s} = \left[\frac{2b\xi}{\lambda} + \int_{y_s}^0 \frac{\Phi(y, \lambda, b)}{F(y, \lambda)} dy \right]^{-1} \frac{\Phi(y_s, \lambda, b)}{F(y_s, \lambda)}. \quad (2.13)$$

В. Пусть на поверхности полупроводника содержатся доноры биографического происхождения с концентрацией N_{dsi} и с энергетиче-

ческой глубиной залегания $\epsilon_{dsi} = (E_{dsi} - E_i)/kT$ от середины запрещенной зоны и акцепторы с концентрацией N_{asj} и энергетическим положением в запрещенной зоне $\epsilon_{asj} = (E_i - E_{asj})/kT$. Адсорбат образует на поверхности полупроводника уровень акцепторного типа с концентрацией N_{ia} и энергетическим положением в запрещенной зоне $\epsilon_{ia} = (E_i - E_{ia})/kT$. Наличие нескольких уровней донорного и акцепторного происхождения на поверхности позволяет более детально описывать эту поверхность, но принципиального влияния на анализ АЧ не оказывает. Суммарный заряд поверхности, состоящий из зарядов, локализованных на поверхностных уровнях, скомпенсирован зарядом приповерхностной области. Исходя из условия электронейтральности [9], имеем:

$$Q_{ss} = \sum_i Q_{dsi} + \sum_j Q_{asj} + Q_{ia} = en_i F(y_s, \lambda), \quad (2.14)$$

где $\sum_i Q_{dsi}$, $\sum_j Q_{asj}$ — суммы зарядов поверхностных центров биографического происхождения, Q_{ia} — заряд поверхностных энергетических уровней, созданных адсорбированными частицами газа.

Пусть изменение концентрации газа c происходит «мгновенно» по сравнению со скоростями перезарядки поверхностных уровней [10]. Тогда можно считать, что концентрация нейтральных адсорбированных частиц связана однозначно с величиной концентрации газа. Эта зависимость выражается в подавляющем большинстве случаев уравнением Ленгмюра [11] и концентрация адсорбированных частиц, способных захватить электрон, может быть описана формулой

$$N_{ia} = N_0 / [1 + a_0 \exp(q_0 + \ln(1 - \eta)) / p(c)], \quad (2.15)$$

где N_0 — предельная концентрация адсорбированных частиц, a_0 , q_0 — коэффициенты, характеризующие данную поверхность при адсорбции газа, $\eta = [1 + \exp(\epsilon_{ia} - y_s)]^{-1}$ — функция, описывающая зарядовое состояние адсорбата, $p(c)$ — парциальное давление, зависящее от концентрации газа.

Если считать, что положение уровня Ферми на поверхности полупроводниковых пленок определяет зарядовое состояние поверхностных уровней [12], то величины Q_{ds} и Q_{as} могут быть представлены в виде:

$$\sum_i Q_{dsi} = \sum_i eN_{dsi} f_i, \quad (2.16)$$

$$\sum_j Q_{asj} = \sum_j eN_{asj} f_j, \quad (2.17)$$

где $f_i = \exp(\epsilon_{dsi} - y_s) / [1 + \exp(\epsilon_{dsi} - y_s)]$; $f_j = 1 / [1 + \exp(\epsilon_{asj} - y_s)]$.

При условии (2.14) производная от поверхностного потенциала по параметру c равна

$$\frac{dy_s}{dc} = \frac{1}{a_0} \frac{\exp(-q_0) \cdot Y^2}{H'Y - HY'}, \quad (2.18)$$

где

$$Y = N_0 \eta - \sum_i N_{dsi} f_i + \sum_j N_{asj} f_j + n_i L_d F(y_s, \lambda); \quad Y' = \frac{dY}{dy_s};$$

$$H = (1 - \eta) \left[\sum_i N_{dsi} f_i - \sum_j N_{asj} f_j - n_i L_d F(y, \lambda) \right]; \quad H' = \frac{dH}{dy_s}.$$

Окончательная формула для адсорбционной чувствительности β_n имеет вид:

$$\beta_n = \left(2b\xi\lambda^{-1} + \int_{y_s}^0 \Phi(y, \lambda, b) \cdot F^{-1}(y, \lambda) dy \right)^{-1} \times \quad (2.19)$$

$$\times \Phi(y_s, \lambda, b) \cdot F^{-1}(y_s, \lambda) \cdot a_0^{-1} \exp(-q_0) Y^2 (H'Y - HY')^{-1}.$$

Из полученного выражения (2.19) следует, что величина β_n определяется параметрами полупроводника, адсорбата и условиями измерений. Электронные параметры полупроводников могут изменяться в зависимости от условий изготовления. На величину АЧ могут влиять химическая активность адсорбата, температура измерений и область концентрации газовой компоненты.

2.3. Зависимость адсорбционной чувствительности от величины поверхностного потенциала

В реальных условиях эксперимента проследить зависимость АЧ от одной переменной величины, например, поверхностного потенциала, весьма сложно, потому что, как правило, одновременно изменяются несколько параметров, часто с определяемым параметром связанных неявным образом. Численное моделирование зависимости АЧ от одного параметра при постоянных всех других параметрах возможно, и такие расчеты позволяют оценить параметры, наиболее существенно влияющие на величину АЧ.

На рис. 2.4, *a* представлены типичные зависимости АЧ от поверхностного потенциала y_s , рассчитанные с помощью ЭВМ при параметрах $\lambda = 10^{-6}$, $T = 500$ К, $L_D = 10^{-7}$ м, $\mu_p = 6$ см²/Вс, $b = 10$, $p_o = 1$ атм, $E_d = 0,3$ эВ, $E_{ia} = 0,75$ эВ и $E_g = 1,9; 1,7; 1,5$ эВ (кривые 1, 2, 3 соответственно). При изменении величины y_s от -30 ед. kT до $+20$ ед. kT АЧ изменяется более чем на десять порядков величины. При этом экстремумы АЧ локализуются в узких областях значений y_s .

В области значений от -20 ед. kT до $+20$ ед. kT величина β_n имеет отрицательный знак. Это означает, что на увеличение парциального давления акцепторного газа полупроводник *n*-типа реагирует уменьшением концентрации электронов. В интервале значений от -20 до -5 ед. kT величина β_n мала по абсолютной величине (рис. 2.4, *a*, кривые 1–3). Это связано с тем, что в условиях глубокого обеднения электронами приповерхностной области, которое имеет место при этих значениях поверхностного потенциала, основной вклад в электропроводность слоя вносит объемная составляющая $2bd\xi\lambda^{-1}$. Кроме этого, величина интеграла Γ_s в этой области значений y_s слабо зависит от величины поверхностного потенциала (рис. 2.4, *b*, кривая 2).

В результате адсорбционно-десорбционного взаимодействия с газовой фазой происходят изменения величины поверхностного потенциала от -5 до -20 ед. kT , которые практически не изменяют величину G_s и, таким образом, электропроводность слоя G (рис. 2.4, *b*, кривая 1). Этот результат позволяет дополнить механизм, объясняющий отсутствие изменений электропроводности твердых тел при изменении состава газового окружения при комнатной температуре у полупроводниковых материалов с широкой запрещенной зоной [13]. Причи-

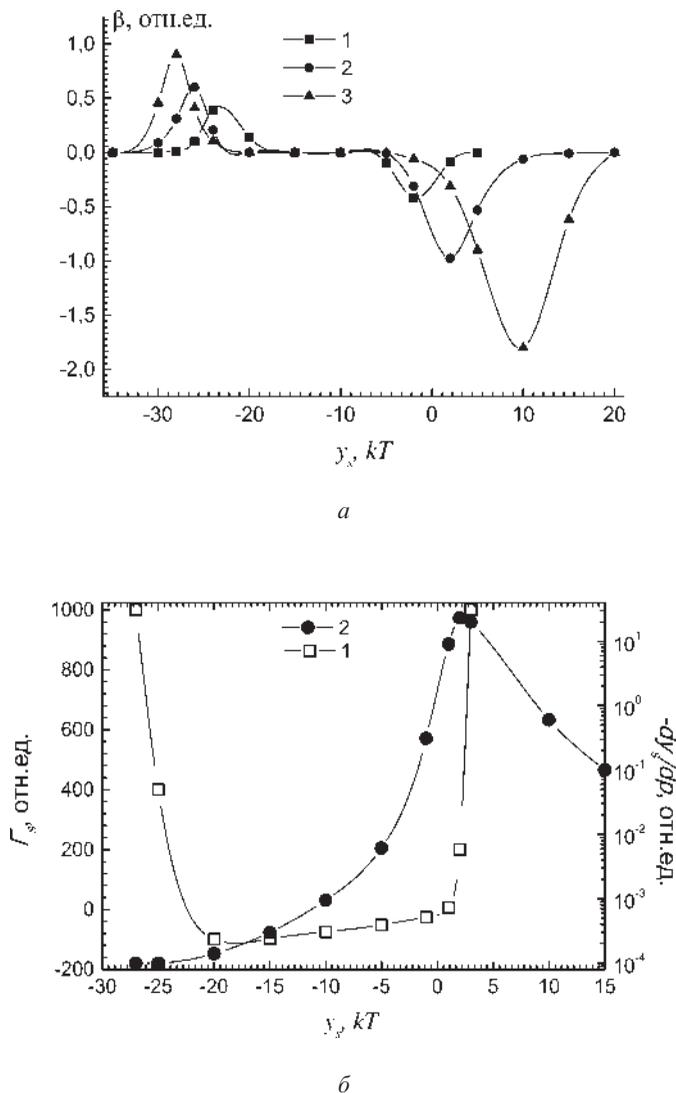


Рис. 2.4. Зависимости β_n при $E_g = 1,9; 1,7; 1,5$ эВ (а, кривые 1, 2, 3 соответственно) и $\Gamma_s, d\Gamma_s/dp(c)$ (б, кривые 1, 2 соответственно) от величины поверхностного потенциала y_s

на отсутствия чувствительности состоит не только в наличии на поверхности полупроводника необратимых форм хемосорбции [13], но и в незначительном изменении поверхностной электропроводности при изменении поверхностного потенциала в области обеднения электронами (рис. 2.4, б, кривая 1). Необходимо заметить также, что при обеднении приповерхностной области электронами объемная составляющая электропроводности больше величины ее поверхностной составляющей. Поэтому даже при наличии изменений параметра G_s суммарная величина электропроводности остается постоянной.

При приближении к нулю поверхностного потенциала резкое возрастание абсолютной величины АЧ обусловлено значительным увеличением поверхностной электропроводности G_s , ростом величины dG_s/dy_s и увеличением $dy_s/dp(c)$ (рис. 2.4, б). Рост G_s приводит к увеличению вклада поверхностной электропроводности в проводимость всей пленки G . Поэтому изменения величины G_s в результате взаимодействия с газовой средой в значительной степени будут варьировать величину G за счет изменения числа носителей n . Этому также способствует значительный рост dG_s/dy_s при приближении y_s к нулю, что обусловлено резкой зависимостью концентрации электронов в приповерхностной области от поверхностного потенциала (рис. 2.4, б).

Величина поверхностного потенциала y_s определяется поверхностным зарядом, состоящим из заряда, находящегося на центрах биографического происхождения, и заряда, локализованного на адсорбированных частицах. При уменьшении обеднения электронами поверхности, что соответствует спрямлению зон на поверхности полупроводника, энергетическое расстояние между уровнем Ферми и уровнем, созданным адсорбированной частицей, увеличивается (рис. 1.2), а степень заполнения электронами акцепторного уровня возрастает. Следовательно, при приближении y_s к нулю должна увеличиваться величина dy_s/dp , так как при одном и том же $\delta dp(c)$ увеличивается δy_s (рис. 2.4, б, кривая 2). Из этого можно сделать вывод, что при адсорбции частиц, создающих неглубокие уровни захвата на поверхности материала, максимума чувствительности следует ожидать в области положительных значений y_s , а на поверхности с отрицательным значением поверхностного потенциала АЧ будет практически равна нулю.

Рост адсорбционной чувствительности β_n при величинах поверхностного потенциала в области от -10 ед. kT до 10 ед. kT (рис. 2.4, а)

и появление максимального значения β в зависимости от y_s связано с резким ростом величины dG_s/dy_s и $dy_s/dp(c)$ от y_s в области этих значений поверхностного потенциала, несмотря на уменьшение вклада в общий заряд поверхности заряда адсорбированных частиц. При дальнейшем увеличении поверхностного потенциала наблюдается уменьшение величины чувствительности. Это происходит в основном благодаря резкому уменьшению величины $dy_s/dp(c)$ (рис. 2.4, б, кривая 2).

В области инверсии проводимости величина β_n меняет свой знак и становится положительной величиной (рис. 2.4, а, кривые 1–3). Таким образом, если на поверхности возникает тонкий канал инверсной проводимости, то имеет место всплеск адсорбционной чувствительности, несмотря на малый вклад величины $dy_s/dp(c)$. Рост АЧ в области инверсии проводимости связан с резкой зависимостью поверхностной проводимости G_s от потенциала в этой области значений y_s . Спад величины АЧ при значениях y_s , меньших -25 ед. kT , связан с уменьшением величины dy_s/dp в этой области поверхностного потенциала. При этом вклад заряда адсорбированных частиц в общий заряд поверхности падает до пренебрежимо малого значения и наблюдается уменьшение АЧ.

Таким образом, у полупроводниковых материалов имеет место две области высокой чувствительности β_n к адсорбционно-десорбционным процессам: при слабом обогащении поверхности электронами и в области инверсии проводимости.

Заряд, локализованный на центрах биографического и адсорбционного происхождения, зависит от состава поверхности, ее адсорбционной способности, области давления и температуры измерений. При высокой концентрации собственных биографических доноров на поверхности после адсорбции может сохраняться слабое обогащение приповерхностной области электронами. В этом случае АЧ будет значительной. Если при определенных условиях на поверхности сформирован инверсионный канал (например, специальным легированием или при контакте с активными акцепторными газами), то в очень узкой области значений y_s может иметь место высокая чувствительность к присутствию газов. В случае формирования на поверхности области, обедненной электронами, АЧ будет практически отсутствовать, несмотря на значительные изменения поверхностного потенциала.

2.4. Зависимость адсорбционной чувствительности от электронных параметров объема полупроводника

Электронные параметры объема полупроводника в формуле (2.19) для АЧ представлены величинами λ , n_p , b , L_d . В случае собственного полупроводника параметр $\lambda = n_i/n_o = 1$, а уровень Ферми в объеме полупроводника находится на середине запрещенной зоны. Чем меньше величина λ ($\lambda < 1$ для полупроводника n -типа), тем ближе к дну зоны проводимости находится уровень Ферми и больше концентрация электронов проводимости. При изменении величины λ изменяются объемная и поверхностная электропроводности, величины dn/dy_s и dy_s/dp (формулы (2.11), (2.18)). Варьируя величину λ , можно изменять положение уровня Ферми в объеме полупроводника и, следовательно, управлять зарядовым состоянием поверхности.

На рис. 2.5 представлены результаты расчета на ЭВМ зависимости β_n от параметра λ при изгибах зон на поверхности -15 ед. kT (кривая 1), -5 ед. kT (кривая 2), $+5$ ед. kT (кривая 3). При переходе от сильнолегированного полупроводника n -типа к собственному, то есть при увеличении параметра λ до 1, вклад объемной составля-

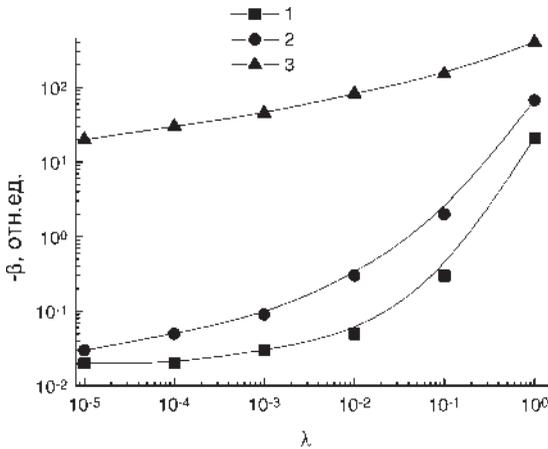


Рис. 2.5. Зависимость АЧ от величины параметра λ при значениях поверхностного потенциала -15 ед. kT (кривая 1), -5 ед. kT (кривая 2) и $+5$ ед. kT (кривая 3) (пояснения в тексте)

шей $2b\xi\lambda$ в знаменателе формулы (2.12) уменьшается, величина интеграла Γ_s возрастает.

Наиболее резко β_n зависит от величины λ , если $2b\xi\lambda > \Gamma_s$, что имеет место при обеднении электронами поверхности полупроводника (рис. 2.5, кривые 1, 2). При обогащении электронами поверхности величина β_n определяется в основном изменениями интеграла Γ_s , который более медленно, чем $2b\xi\lambda^{-1}$, уменьшается при увеличении λ от 10^{-5} до 1 (рис. 2.5, кривая 3). Таким образом, увеличение параметра λ до 1 при прочих равных условиях приводит к росту β_n .

Концентрация электронов проводимости в собственном полупроводнике определяется по формуле $n_i = (N_c N_v)^{0.5} \exp(-E_g/2kT)$ [14]. При этом чем больше ширина запрещенной зоны полупроводника, тем меньше n_i . Напротив, повышение температуры измерений стимулирует рост n_i . Величина $n^{-1}dn/dy_s$ от значения n_i не зависит. Увеличение n_i приводит при прочих равных условиях к уменьшению $dy_s/dp(c)$ (формула 2.18) и, следовательно, к уменьшению АЧ. Рост параметра n_i увеличивает объемную проводимость. Таким образом, для повышения АЧ целесообразно использование полупроводников с широкой запрещенной зоной, у которых значение n_i в объеме минимально.

Следует отметить, что величина β_n не зависит от значений подвижности электронов и дырок в полупроводнике, а определяется только их отношением $b = \mu_n/\mu_p$. В случае обогащения поверхности электронами ($\Gamma_s > 2b\xi\lambda^{-1}$) величина β_n от параметра b не зависит. При отрицательных значениях y_s рост величины b должен приводить к уменьшению β_n (формула 2.13). В инверсионных каналах проводимости увеличение b не приводит к заметному влиянию на АЧ.

Величина дебаевской длины экранирования L_d выражается формулой $L_d = (\epsilon\epsilon_0 kT/2e^2 n_i)^{0.5}$ [15]. Из этой формулы следует, что параметр L_d растет при увеличении температуры измерений и уменьшении величины n_i . В достаточно толстых слоях, когда $d \gg L_d$, влиянием параметра L_d можно пренебречь. При условии, что величина d в несколько десятков раз больше L_d , возможно незначительное влияние параметра L_d на АЧ. В случае обогащения электронами поверхности полупроводника рост L_d должен приводить к уменьшению АЧ. При обеднении возможен как рост, так и спад чувствительности с увеличением параметра L_d . Это зависит от скоростей роста величины n^{-1} и спада dy_s/dp при увеличении L_d .

2.5. Зависимость АЧ от параметров поверхностных донорных и акцепторных центров биографического происхождения и параметров адсорбата

На рис. 2.6 и рис. 2.7 приведены данные расчетов величины АЧ, полученные при увеличении концентрации поверхностных доноров и акцепторов биографического происхождения для случая адсорбции акцепторного газа на поверхности полупроводника n -типа. Увеличение концентрации поверхностных доноров приводит к росту адсорбционной чувствительности электронного полупроводника к адсорбции частиц газа акцепторного типа. Напротив, повышение концентрации поверхностных акцепторов N_{as} — к ее спаду. Увеличение энергетического расстояния от середины запрещенной зоны до энергетического уровня поверхностного донора (приближение положения энергетического уровня донора к зоне проводимости) ведет к росту АЧ (рис. 2.8). Это означает, что при одинаковых условиях полупроводник с мелкими донорами на поверхности более чувствителен к акцепторному газу, чем материал с глубокими донорами. Противоположным образом действует увеличение расстояния от середины запрещенной зоны до акцепторного уровня (рис. 2.9).

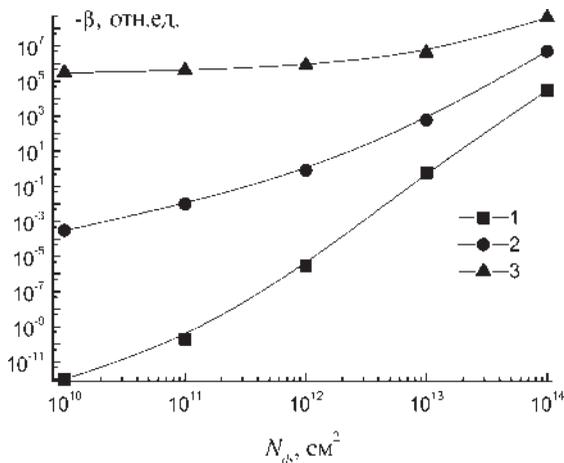


Рис. 2.6. Зависимость АЧ от величины параметра N_{ds} при значении параметра $\lambda = 10^{-6}$ (1), 10^{-3} (2), 1 (3)

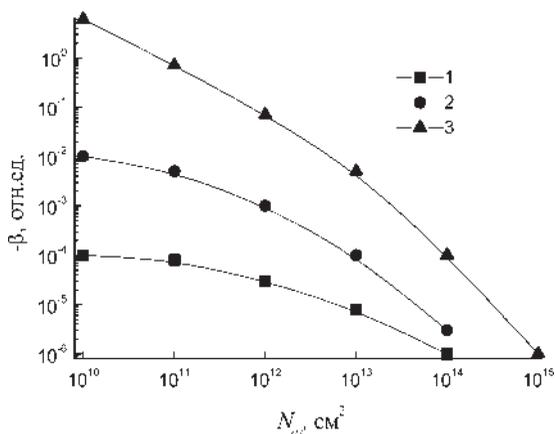


Рис. 2.7. Зависимость АЧ от величины параметра N_{as} при значении параметра $\lambda = 1$ (кривая 1), 10^{-3} (кривая 2), 10^{-6} (кривая 3). Случай адсорбции акцепторного газа на полупроводнике n -типа

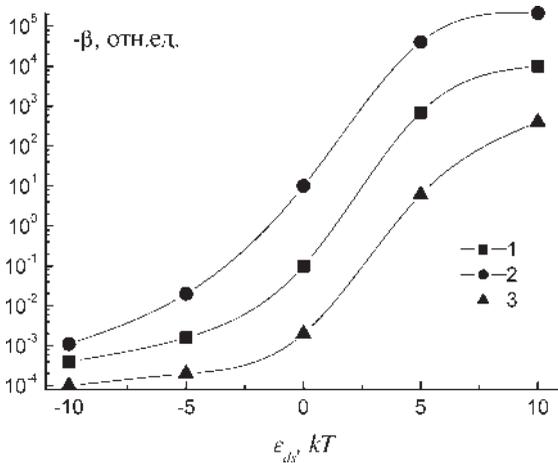


Рис. 2.8. Зависимость АЧ от величины параметра ϵ_{ds} при значении параметра $\lambda = 10^{-3}$ (кривая 1), 1 (кривая 2), 10^{-6} (кривая 3). Случай адсорбции акцепторного газа на полупроводнике n -типа

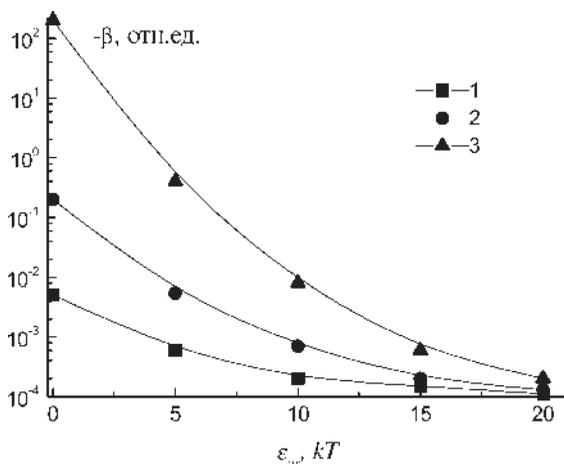


Рис. 2.9. Зависимость АЧ от величины параметра ϵ_{as} при значении параметра $\lambda = 1$ (кривая 1), 10^{-3} (кривая 2), 10^{-6} (кривая 3). Случай адсорбции акцепторного газа на полупроводнике n -типа

Расчеты зависимости АЧ от N_{ds} показывают, что наиболее резко адсорбционная чувствительность зависит от концентрации поверхностных доноров в области комнатных температур. Это связано с тем, что параметр λ при понижении температуры уменьшается и поэтому с ростом N_{ds} знаменатель формулы (2.18) быстрее стремится к нулю в области низких температур, чем в области высоких T . При высоких температурах, когда параметр λ определяет значение величин Y и H в уравнении (2.18), АЧ от величины концентрации поверхностных доноров и акцепторов практически не зависит.

С ростом параметра ϵ_{dsi} функция f_i увеличивается до 1 (см. (2.17)). Это приводит к более эффективному влиянию заряда поверхностных доноров на общий заряд поверхности Q_{ss} и уменьшению разности в знаменателе выражения (2.18). При этом наблюдается рост величины адсорбционной чувствительности.

С увеличением концентрации акцепторов биографического происхождения чувствительность уменьшается вследствие отрицательного заряжения поверхности и обеднения электронами поверхности полупроводника. Кроме этого, уменьшается доля заряда, захваченного акцепторными частицами. В этом случае наблюдается уменьшение чувствительности к акцепторному газу.

Экспериментально трудно проследить зависимость АЧ от концентрации и положения энергетических уровней биографических центров в запрещенной зоне полупроводника, так как в процессе измерений сложно разделить доноры поверхности и доноры объема. Однако методом поверхностного легирования можно однозначно увеличивать концентрацию поверхностных доноров или акцепторов и исследовать происходящие при этом изменения чувствительности. Если экспериментально измеренная зависимость $\beta(N_{ds})$ будет иметь максимальное значение, то по формулам (2.13) и (2.18) можно оценивать величину поверхностного потенциала. Это особенно важно для широкозонных полупроводников, у которых параметры поверхности определяются с трудом.

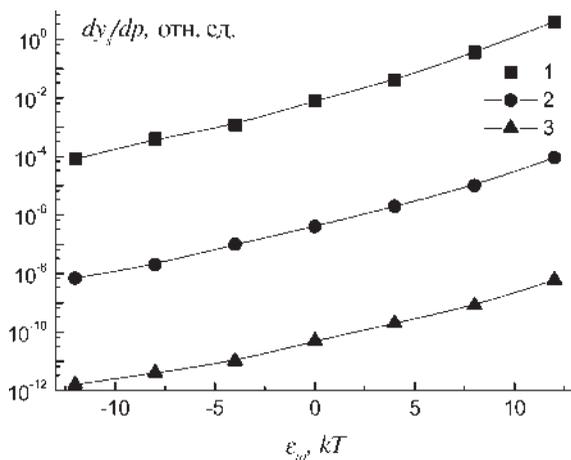


Рис. 2.10. Зависимость величины dy_s/dp от параметра ϵ_{ia} при значении параметра $\lambda = 10^{-6}$ (кривая 1), 10^{-3} (кривая 2), 1 (кривая 3)

На рис 2.10 представлены рассчитанные по формуле (2.18) зависимости величины dy_s/dp от параметра ϵ_{ia} . С ростом глубины залегания акцепторного уровня адсорбционной природы адсорбционная чувствительность возрастает на несколько порядков величины. При увеличении ϵ_{ia} растет степень заполнения поверхностных центров электронами и соответственно возрастает доля заряда, локализованного на адсорбате. Увеличивается и их вклад в поверхностные процессы.

2.6. Влияние геометрии образца на величину адсорбционной чувствительности

Величина АЧ, как следует из полученных формул (2.13), (2.18), (2.21), не зависит от геометрических параметров пленки — длины межэлектродного промежутка и ширины слоя. Экспериментально это было подтверждено при изменении этих размеров слоев от 10 мкм до 25 мм. В этом диапазоне уменьшение длины межэлектродного промежутка наряду с увеличением ширины слоя может иметь практическое значение лишь с точки зрения получения низкоомных образцов.

Чувствительность β_{μ} от геометрии образца вообще не зависит (формула 2.21). Величина β_n зависит от одного геометрического параметра — толщины слоя d . На рис. 2.9 представлены зависимости АЧ от толщины слоя полупроводниковой пленки, рассчитанные с использованием формулы (2.13) для значений поверхностного потенциала +5 ед. κT (кривая 1), -5 ед. κT (кривая 2) и -15 ед. κT (кривая 3).

Зависимость АЧ от толщины слоя связана с тем, что объемная составляющая $2bd/\lambda L_d$ прямо пропорциональна d (формула 2.10). При росте толщины слоя от 0,1 мкм до 1 мкм при значении $y = +5$ ед. κT АЧ практически постоянна (рис. 2.11, кривая 1). Это обусловлено

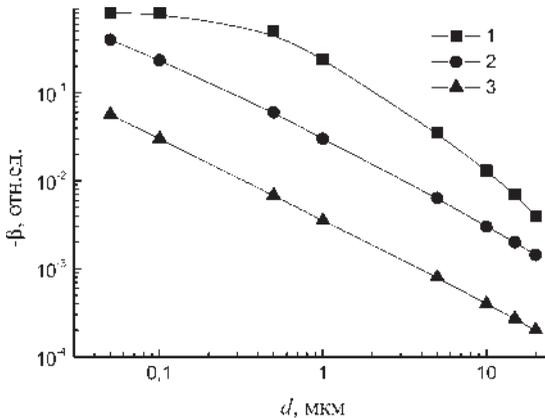


Рис. 2.11. Зависимость АЧ от толщины слоя полупроводниковой пленки при значениях величины $y_s = +5$ ед. κT (кривая 1), -5 ед. κT (кривая 2) и -15 ед. κT (кривая 3)

тем, что интеграл Γ_s все еще остается больше, чем величина $2bd\lambda L_d$ в этой области значений поверхностного потенциала. В области толщин 1 мкм вклады этих слагаемых становятся сопоставимы и при дальнейшем росте толщины d наблюдается уменьшение β (рис. 2.11, кривая 1).

В условиях обеднения поверхности электронами (рис. 2.11, кривые 2, 3) имеет место значительный спад АЧ при увеличении параметра d . В этом случае электропроводность образца управляется величиной ее объемной составляющей, которая линейно возрастает при увеличении d . При этом адсорбционная чувствительность β_n с ростом толщины уменьшается обратно пропорционально d (формула 2.13).

На рис. 2.12 представлена типичная кривая зависимости АЧ от d , полученная экспериментально на пленках селенида кадмия. Измерения проводились при температуре 423 К для концентрации кислорода 20,3 об%. В отличие от кривой, рассчитанной по формуле (2.19), АЧ экспериментально сначала растет до толщин примерно 0,3 мкм, и достигнув максимума, уменьшается. Такую зависимость адсорбционной чувствительности нельзя, очевидно, объяснить только размерным эффектом.

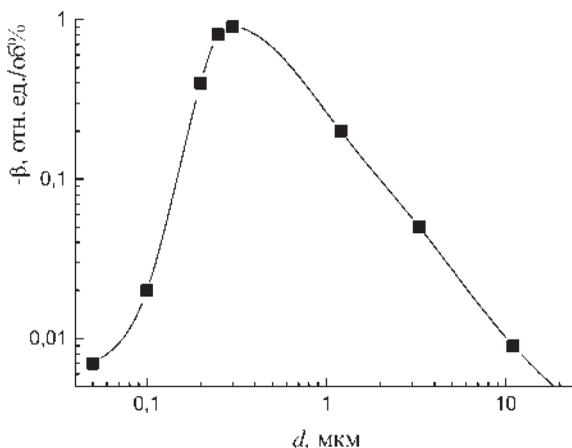


Рис. 2.12. Типичная кривая зависимости АЧ от толщины пленки d , полученная экспериментально для пленок селенида кадмия, выращенных в «открытом вакууме» [23]

Удельная электропроводность σ при комнатной температуре пленок селенида кадмия, напыленных при температуре испарителя около 1000 К на стеклянные подложки, находящиеся при температуре 293 К, изменяется сложным образом при увеличении толщины образцов d (рис. 2.13, кривая 1). С ростом d величина σ увеличивается, достигает максимума при $d = 1,3$ мкм, а затем уменьшается. При $d = 2,5$ мкм параметр σ проходит через минимум и в дальнейшем снова возрастает.

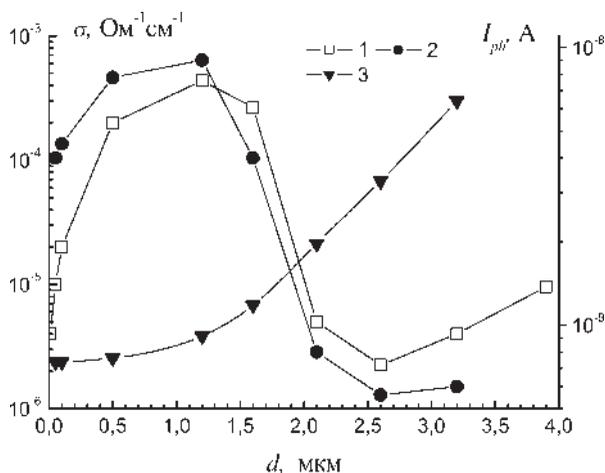


Рис. 2.13. Зависимость удельной электропроводности σ (1), фототока I_{ph} (2) и среднего размера кристаллита Δ (3) от толщины пленок селенида кадмия d

Электронно-микроскопические исследования поверхности пленок CdSe разной толщины показали, что с ростом толщины средний размер кристаллита Δ увеличивается примерно в 7 раз при увеличении d в 10 раз. Следовательно, по мере удаления от подложки число межкристаллитных прослоек на единицу длины межэлектродного промежутка уменьшается. При этом подвижность электронов μ от образца к образцу изменяется незначительно, ее величина колеблется в пределах $10 \div 30 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$. Из экспоненциальной зависимости μ от температуры, энергия активации составляет $0,03 \div 0,035 \text{ эВ}$ при увеличении d от 0,1 мкм до 1,0 мкм. В области комнатных температур и выше этот барьер на перенос тока не влияет.

Предположив, что σ растет прямо пропорционально увеличению среднего размера кристаллита и, принимая во внимание небольшие изменения подвижности μ , можно предсказать максимальное увеличение σ в 30 раз при увеличении толщины от 0,1 мкм до 1,0 мкм. Однако это меньше экспериментально наблюдаемого увеличения σ . Это свидетельствует о том, что на изменения σ влияют и другие факторы.

Одной из возможных причин возрастания электропроводности с ростом толщины пленки является нарушение стехиометрии. Действительно, анализируя зависимость $\sigma(d)$ по методу [16], можно видеть, что изменения $\sigma(d_i)$ и $\sigma(\Sigma d_i)$ (d_i — толщина промежуточного слоя) подчиняются одним и тем же закономерностям (рис. 2.14, кривые 1, 2). Следуя [16], можно сделать заключение об увеличении степени отклонения от стехиометрии состава каждого следующего слоя по отношению к предыдущему по мере удаления от подложки. В каждом вновь образующемся во время конденсации слое концентрация донорных дефектов превышает их концентрацию в предыдущем.

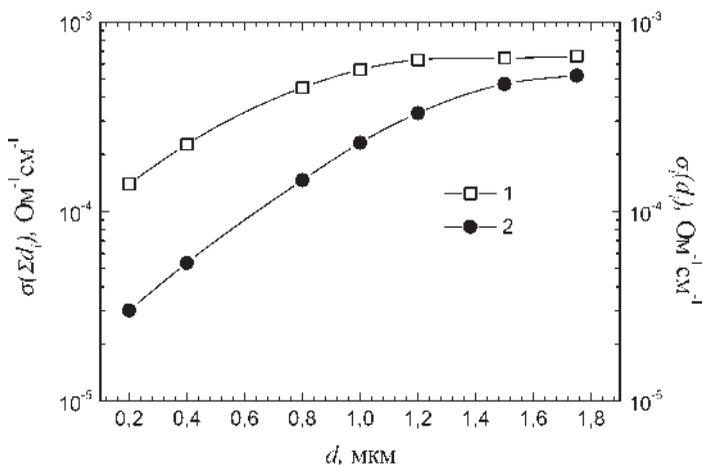


Рис. 2.14. Изменение величин $\sigma_i(d_i)$ (1) и $\sigma(\Sigma d_i)$ (2) в процессе роста полупроводниковых пленок селенида кадмия

Электропроводность очень тонких пленок (0,05 мкм) определяется концентрацией собственных доноров с энергией активации 0,48 эВ, что характерно для пленок с невысокой степенью откло-

нения от стехиометрического состава [17]. У пленок толщиной порядка 0,1 мкм электропроводность связана с донорными центрами, энергетические уровни которых расположены на 0,14 эВ ниже дна зоны проводимости. При толщинах слоев CdSe 0,45 ÷ 1,2 мкм на температурной зависимости темного тока кроме уровней $E_d = 0,14$ эВ в области высоких температур проявляются энергетические состояния, отстоящие от дна зоны проводимости на 0,3 эВ. В случае пленок селенида кадмия с d больше 1,4 мкм основными донорами являются центры с энергией активации 0,3 эВ. Энергии активации 0,14 эВ и 0,3 эВ связывают с присутствием в структуре селенида кадмия собственных дефектов: вакансии селена [Se] и междоузельного кадмия Cd_i соответственно [18].

Таким образом, становится очевидным, что увеличение σ обусловлено не только увеличением концентрации собственных дефектов, но и изменением их природы. При малых толщинах основными донорами являются вакансии селена. В области насыщения зависимости $\sigma(d)$ начинают проявляться междоузельные атомы кадмия, являющиеся основными донорными состояниями в слоях большей толщины.

Эти факты указывают на возможные структурные преобразования в слое селенида кадмия в процессе его роста. Поскольку исходный порошок не легировался, то увеличение концентрации донорных центров может быть обусловлено лишь самолегированием слоя, а изменение природы основных донорных состояний может быть связано с исчезновением одного типа и/или образованием нового их типа, то есть связано с преобразованиями в структуре полупроводника.

Проведенные дифрактометрические исследования подтвердили заключение о перестройке структуры слоев CdSe в процессе их роста [19]. На начальных стадиях растут пленки с кубической структурой. Более толстые слои 0,1 ÷ 1,0 мкм имеют смешанный фазовый состав и дифрактограммы содержат рефлексы от плоскостей кубической и гексагональной модификаций CdS. По мере дальнейшего роста толщины слоя возрастает интенсивность рефлексов от плоскостей гексагональной модификации и уменьшается от плоскостей кубической фазы. Для пленок селенида кадмия толщиной более 1,0 мкм рефлексы кубической структуры не наблюдаются, структура пленок однофазна и соответствует гексагональной модификации.

Поскольку во время роста слоя CdSe в его структуре увеличивается концентрация дефектов донорного типа, то можно ожидать, что на определенной стадии конденсации произойдет стимуляция процессов самокомпенсации внутри слоя. Самокомпенсация должна проявляться в образовании акцепторов, например, вакансий кадмия, компенсирующих собственные доноры в области толщин $0,1 \div 1,2$ мкм. Известно, что вакансии кадмия, являющиеся собственными дефектами акцепторного типа кристаллической решетки селенида кадмия, компенсируют собственные доноры [20].

Таким образом, в процессе роста слоя увеличивается степень дефектности его структуры. Одновременно с увеличением среднего размера кристаллитов по мере роста толщины от 0,15 мкм до 1,2 мкм наблюдается увеличение концентрации дефектов донорного типа и изменение их природы. В области толщин от 1,2 мкм до 2,5 мкм, где впервые проявляются в качестве собственных центров междоузельные атомы кадмия, начинают сказываться результаты перекристаллизации кубической структуры слоя в гексагональную. В этой же области толщин отношение фототока I_{ph} к темновому току I_d достигает максимального значения благодаря образованию в структуре слоя собственных дефектов, выполняющих роль центров медленной рекомбинации, которыми могут быть вакансии кадмия, образующиеся в результате процессов самокомпенсации [21].

Одновременно с изменением структуры произошло изменение спектра локальных биографических состояний в запрещенной зоне полупроводника. Основными донорами теперь становятся междоузельные атомы кадмия, концентрация которых существенно меньше концентрации вакансий селена. Концентрация центров медленной рекомбинации ($E_V + 0,32$ эВ), являющихся акцепторами при отсутствии фотовозбуждения, резко уменьшается до такого уровня, что они неспособны заметно влиять ни на отношение I_{ph}/I_d , ни на температурную зависимость I_{ph} в исследованной области температур.

Следовательно, изменение электрических свойств пленок селенида кадмия в процессе их роста при увеличении толщины слоя от 0,1 мкм до 0,7 мкм наблюдается значительное увеличение концентрации доноров с энергией активации 0,14 эВ, которые связываются с вакансиями селена в решетке полупроводника. Это приводит к увеличению числа свободных электронов в зоне проводимости и увеличению концентрации поверхностных дефектов из-за диффузии объемных дефектов на поверхность. Следовательно, увеличение АЧ в этом

случае может быть обусловлено повышением концентрации поверхностных доноров, увеличением энергии связи адсорбированных частиц вследствие диссоциации акцепторных молекул и ростом адсорбционной способности поверхности. Все эти три фактора ведут к увеличению АЧ с ростом d (рис. 2.12, 2.13, кривая 1).

При увеличении толщины слоя от 0,7 мкм до 3 мкм в селениде кадмия развиваются процессы самокомпенсации, сопровождающиеся изменением природы и концентрации основных донорных и акцепторных состояний. При этом концентрация не скомпенсированных вакансий селена уменьшается вследствие перекристаллизации слоя. При толщинах больших 1,7 мкм основными донорами становятся междоузельные атомы кадмия, являющиеся центрами хемосорбции молекулярного кислорода [22].

Уменьшение концентрации доноров в объеме и на поверхности пленки двояко отражается на АЧ. Поскольку при уменьшении концентрации доноров в объеме полупроводника увеличивается λ , то это должно приводить к увеличению адсорбционной чувствительности. С другой стороны, уменьшение числа поверхностных доноров при одних и тех же концентрациях хемосорбированного кислорода должно вести к увеличению доли отрицательного заряда поверхности твердого тела, что приводит к увеличению роли обедненной области на поверхности и к уменьшению АЧ. Кроме того, в результате уменьшения концентрации центров хемосорбции атомарного кислорода увеличивается доля молекулярной формы кислорода, что приводит к уменьшению АЧ вследствие уменьшения энергии связи кислорода с поверхностью адсорбента. Об этом свидетельствует уменьшение величины АЧ в области d от 0,3 мкм до 1 мкм (рис. 2.12).

Таким образом, в области толщин от 0,01 до 1 мкм изменения β_n обусловлены изменениями, главным образом, состава и свойств поверхности и объема полупроводника, происходящими в процессе роста пленок. При толщинах более 1 мкм уменьшение адсорбционной чувствительности примерно обратно пропорционально величине d , как и должно быть согласно (2.10).

2.7. Влияние парциального давления кислорода в технологической камере на процессы самолегирования и адсорбционную чувствительность слоев CdSe

Присутствие кислорода в технологической камере, как наиболее активного компонента атмосферы, является фактором, позволяющим изменять электрофизические свойства селенида кадмия в процессе получения образцов [23]. Внедрение кислорода в решетку материала важно с точки зрения стабилизации параметров полупроводниковых сенсоров при контакте с воздухом, содержащим кислород.

Образцы селенида кадмия примерно равной толщины ($0,10 \pm 0,02$ мкм) были напылены на изолирующие подложки, находящиеся при температуре 293 К, методом термического распыления в «открытом вакууме» при давлениях кислорода от 10^{-2} до 10^{-0} Па. Температура испарителя составляла около 1000 К.

Исследование структуры пленок селенида кадмия при вариации давления кислорода показало, что при $p = 1,1 \times 10^{-2}$ Па слои имеют двухфазный состав с преобладанием кубической модификации над гексагональной. Повышение давления кислорода до $4,0 \times 10^{-2}$ Па приводит к увеличению интенсивности рефлексов гексагональной модификации. И, наконец, у пленок, напыленных при $1,27 \times 10^{-1}$ Па, структура гексагональна. Отдельной фазы CdO не обнаружено.

Встраивание кислорода в решетку полупроводника будет приводить к деформации его решетки из-за различия атомных радиусов O и Se. Это должно стимулировать переход к гексагональной структуре, терпимой к деформациям решетки [24]. Электронно-микроскопические исследования морфологии поверхности показали, что при увеличении давления кислорода происходит рост размера кристаллитов, что свидетельствует об активном участии кислорода в процессах зарождения и роста кристаллитов пленок CdSe.

Кислород в технологической камере может взаимодействовать как с растущей пленкой на подложке, так и с компонентами паровой фазы. В первом случае кислород участвует в процессах зарождения и роста кристаллитов и внедряется в решетку полупроводника, изменяя спектр локальных состояний в запрещенной зоне. Во втором — он может рассеивать компоненты пара, движущегося от испарителя к подложке.

Поскольку кислород заполняет вакансии селена в структуре кристаллитов селенида кадмия, то с ростом давления кислорода следует ожидать увеличения удельного сопротивления образцов. Однако экспериментально обнаружено уменьшение удельного сопротивления на 8 порядков величины при росте давления кислорода от 10^{-2} Па до $0,9 \times 10^0$ Па (рис. 2.15). Одновременно наблюдается изменение природы и концентрации основных донорных состояний. Пленки, напыленные в вакууме 10^{-2} Па, характеризуются энергией активации основного донорного состояния 0,14 эВ и 0,3 эВ.

В пленках, напыленных при давлениях $4,0 \times 10^{-2}$ Па, обнаружены только уровни с энергией активации 0,3 эВ. Дальнейшее повышение давления приводит к тому, что пленка становится низкоомной и ее сопротивление не изменяется с ростом температуры, что связано с вырождением проводимости.

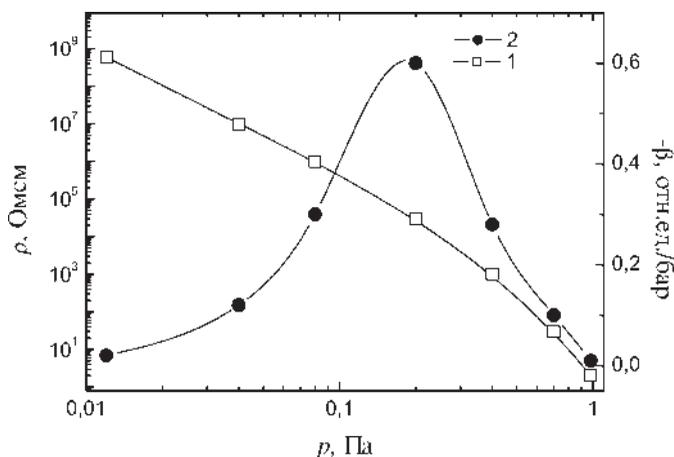


Рис. 2.15. Зависимость удельного сопротивления (1) и адсорбционной чувствительности (2) слоев селенида кадмия от величины давления кислорода в технологической камере

Эти результаты указывают на то, что рост давления кислорода в технологической камере вызывает возрастание степени рассеяния селена, который в паровой фазе присутствует в виде молекул Se_2 , Se_4 , ... [25]. Образующийся недостаток селена не компенсируется внедряющимся кислородом. Однако присутствие кислорода во вре-

мя конденсации и образования кристаллитов способствует интенсивному их росту и перекристаллизации.

Поэтому с ростом давления кислорода в технологической камере одновременно развиваются два процесса. С одной стороны, увеличивается содержание металлической компоненты, благодаря преимущественному рассеиванию молекул селена, с другой — увеличивается скорость перекристаллизации пленок под действием внедряемого кислорода и из-за возрастания скорости накопления дефектов в структуре полупроводника.

На рис. 2.15, кривой 2 представлены изменения адсорбционной чувствительности к кислороду пленок CdSe в зависимости от парциального давления кислорода в технологической камере. Видно, что с ростом давления величина АЧ сначала растет, достигает максимума и затем падает. Возрастание адсорбционной чувствительности, по-видимому, обусловлено ростом концентрации донорных состояний в решетке полупроводника, при котором вариации заряда на поверхности и поверхностной проводимости соизмеримы с объемной составляющей. Дальнейшее повышение числа атомов сверхстехиометрического кадмия приводит к снижению величины АЧ из-за стабилизации уровня Ферми на поверхности [26].

2.8. Зависимость адсорбционной чувствительности от температуры измерений

Температура измерений является одним из параметров, существенно влияющих на электронные и адсорбционные свойства поверхности полупроводниковых материалов и, таким образом, на величину чувствительности к газовому окружению. Увеличение температуры приводит к росту скорости электронно-ионных обменов твердого тела с газовой фазой, диффузии собственных дефектов и атомов и адсорбированных молекул и атомов в объеме и по поверхности, диссоциации адсорбированных молекул [27], что приводит к изменению электронных параметров полупроводника и, следовательно, АЧ.

При увеличении параметра ϵ_{ta} растет вероятность заполнения электронами энергетических уровней, созданных в запрещенной зоне

адсорбированными частицами кислорода и, следовательно, увеличивается число ионов адсорбата на поверхности полупроводника. Поэтому должны расти адсорбционная способность поверхности и, соответственно, изменения величины поверхностного заряда за счет захвата электронов на энергетические уровни адсорбционного происхождения.

На рис. 2.16 представлены рассчитанные по формуле (2.19) зависимости АЧ от температуры измерений. С ростом температуры адсорбционная чувствительность уменьшается (рис. 2.16, кривые 1, 2, 3). Однако при обогащении поверхности электронами в области температур больших 420 К наблюдается незначительный рост АЧ (рис. 2.16, кривая 1). Спад величины АЧ связан с увеличением числа свободных электронов в объеме, при котором растет объемная составляющая электропроводности, а также с увеличением $F(y_s, \lambda)$, в результате которого уменьшается величина dy_s/dp .

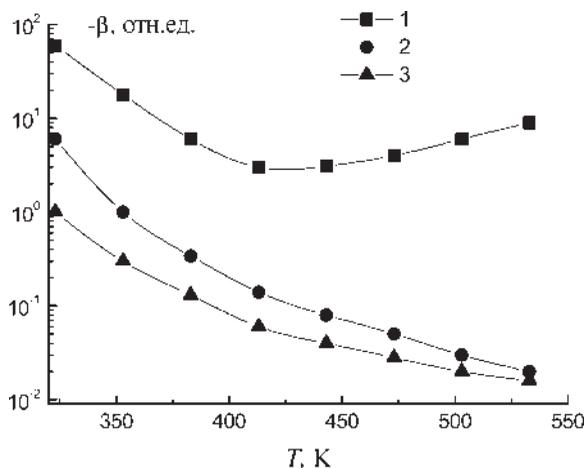


Рис. 2.16. Зависимость АЧ от температуры измерений при значении параметра $y_s = +5$ ед. kT (1), -5 ед. kT (2), -15 ед. kT (3)

При увеличении температуры измерений от 353 К до 490 К экспериментально измеренная величина чувствительности полупроводниковых пленок селенида кадмия к кислороду возрастает, достигнув максимального значения при температуре 450 К, затем уменьшается. На ряде образцов наблюдается два максимума АЧ (рис. 2.17).

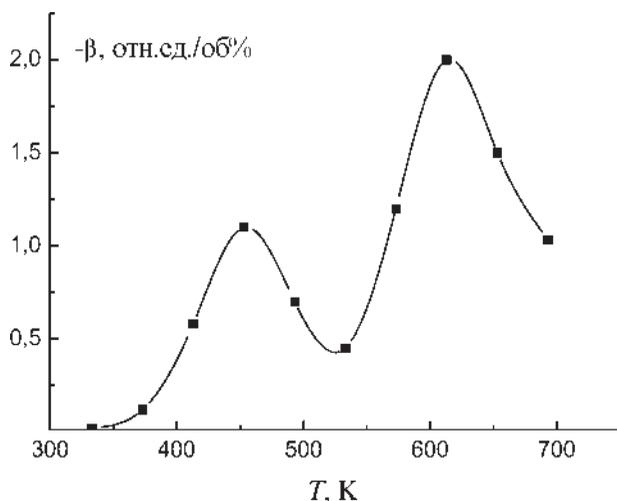


Рис. 2.17. Температурная зависимость адсорбционной чувствительности полупроводниковых пленок селенида кадмия к кислороду

Вместе с тем следует отметить, что при повышении температуры уровень Ферми опускается вниз и приближается к кислородному уровню. Следовательно, при этом меньше становится степень заполнения электронами уровней адсорбционного происхождения. Поэтому с ростом температуры должно наблюдаться уменьшение АЧ.

С другой стороны, если уровень Ферми находится от уровня, созданного адсорбированным кислородом, на значительном энергетическом расстоянии, то в определенной области температур его перемещения не будут заметно сказываться на концентрации отрицательно заряженных ионов кислорода на поверхности материала. В этом случае, когда заполнение акцепторных адсорбционных центров электронами управляется высотой поверхностного потенциального барьера и концентрацией свободных носителей тока, повышение температуры будет увеличивать поток электронов на поверхность и приводить к увеличению концентрации адсорбата, а следовательно, и к росту адсорбционной чувствительности.

В области температур 330 ÷ 450 К экспериментально наблюдаемый рост АЧ свидетельствует о том, что энергетическое расстояние между E_F и E_{ta} значительно, и основными факторами, определяющими чувствительность, являются увеличение потока электронов на

поверхность и увеличение концентрации центров захвата электронов, создаваемых адсорбированными частицами кислорода.

Для установления относительного вклада увеличения скорости диссоциации молекул кислорода и роста потока электронов на поверхность при повышении температуры необходим анализ особенностей хемосорбционно-десорбционного взаимодействия пленок с кислородом, обуславливающих увеличение АЧ.

После хемосорбции кислорода на поверхности пленки последующий нагрев ее в вакууме сопровождается ростом тока с энергией активации 0,75 эВ и 1,2 эВ, что свидетельствует о наличии на поверхности соответствующих двух форм кислорода молекулярной и атомарной соответственно [28].

Хемосорбционное взаимодействие пленок селенида кадмия с кислородом при отжиге при температуре 700 К приводит к увеличению сопротивления слоев, а на температурной зависимости протекающего через пленку тока наблюдается только участок соответствующий энергии активации 1,2 эВ. Следовательно, при достаточно высоких температурах имеет место интенсивная диссоциация молекул кислорода на поверхности полупроводника с образованием более реакционно-способных его атомов.

При увеличении температуры в области более 550 К увеличивается концентрация поверхностного заряда, локализованного на уровнях атомарного кислорода, образовавшихся как результат диссоциации хемосорбированных его молекул. В результате чего на поверхности образцов существенно возрастает изгиб зон вверх. Это в свою очередь приводит к приближению уровню Ферми на поверхности к уровню молекулярного и атомарного кислорода. При достаточно высоких температурах, когда энергетическое расстояние между уровнем Ферми и уровнями кислорода значительно уменьшается, дальнейшее повышение температуры будет приводить к уменьшению числа захваченных электронов, а, следовательно, и к уменьшению адсорбционной чувствительности. Спад АЧ наблюдается экспериментально (рис. 2.17). Следует отметить, что в работе [29] заметная десорбция ионов кислорода O^- с поверхности полупроводника наблюдалась лишь при температурах больших 423 К, то есть в той области температур, где величина АЧ достигает максимума и начинает уменьшаться (рис. 2.17).

Сопоставляя расчетные и экспериментальные данные и результаты исследований влияния кислорода на электрические параметры

в области температур более 450 К, можно заключить, что основным процессом, ответственным за ход зависимости $\beta(T)$ для полупроводниковых пленок селенида кадмия при адсорбции кислорода в рассматриваемом случае, является диссоциация молекул кислорода и образование более глубоких уровней захвата электронов, обусловленных образованием на поверхности хемосорбированных атомов кислорода.

Глава III

АДСОРБЦИОННАЯ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ПЛЕНОК CdSe, СОДЕРЖАЩИХ НА ПОВЕРХНОСТИ ПРИМЕСНЫЕ АТОМЫ И КЛАСТЕРЫ

3.1. Методы изменения природы поверхностных донорных и акцепторных центров полупроводников

Полученные в главе 2 результаты свидетельствуют о том, что природа основных доноров на поверхности полупроводника оказывает прямое влияние на их адсорбционную чувствительность. Показательным является то, что у полупроводниковых пленок, полученных в примерно одинаковых технологических условиях, значения параметра β отличаются на порядки величин, то есть адсорбционные свойства таких поверхностей различны [1]. Таким образом, в процессе изготовления пленок необходимо контролировать состав их поверхности и управлять природой и концентрацией поверхностных дефектов (адсорбционных центров).

Изменение технологических режимов напыления полупроводника стандартными методами не всегда приводит к получению заданных значений поверхностных параметров, при которых достигается высокая величина АЧ [2]. Существует большое количество методов воздействия на структуру и химический состав поверхности полупроводников (глава 1). Из всех этих методов поверхностное легирование (ПЛ) [3] и ионная имплантация (ИИ) [4] в высоком вакууме имеют известные преимущества (см. главу 1) и позволяют наносить любые особо чистые химические элементы, которые в дальнейшем существенно влияют на величину адсорбционной чувствительности [4]. Это особенно важно для понимания физической

природы центров адсорбции газов и адсорбционной чувствительности [5].

Известен также способ поверхностного легирования методом осаждения атомов примеси из растворов [6]. Необходимо заметить, что при таком контакте поверхности с жидкостью протекают сложные химические реакции и на химический состав поверхности после легирования оказывают влияние не только желаемые, но и другие вещества, находящиеся в растворе. В сравнении с легированием поверхности из раствора методы ПЛ и ИИ в высоком вакууме обеспечивают значительно более высокую степень чистоты вводимой примеси на поверхность [7].

Необходимо отметить, что в большинстве работ изучено влияние ПЛ и ИИ на электронные и фотоэлектронные параметры материалов [8, 9], а влияние поверхностного легирования и ионной имплантации на процессы взаимодействия легированной таким образом поверхности с газовым окружением представляют собой еще не достаточно исследованную область. Известно, что конденсация атомов на поверхности твердого тела сопровождается образованием кластеров и других структурных образований, физические и химические свойства которых существенно отличаются от свойств массивных материалов [10, 11].

Большой интерес к исследованиям влияния поверхностного легирования и ионной имплантации атомами тяжелых элементов на величину адсорбционной чувствительности связан с тем, что атомы тяжелых металлов практически мало подвижны на поверхности полупроводника и это создает предпосылки для управления параметрами только поверхности.

Изменение химической природы атомов примеси существенно изменяет спектр электронных состояний на поверхности твердого тела. Для пленок селенида кадмия особый интерес могут представлять атомы тяжелых металлов Ag, Cd, In, Sn, Sb, близкие по массе к собственным атомам кадмия в структуре CdSe, но обладающие отличными от него химическими свойствами [12]. Атомы S, Se, Te близки по свойствам к атомам селена в решетке селенида кадмия [12]. Атомы кадмия и селена на поверхности пленок селенида кадмия могут существенно отличаться от свойств этих атомов, принадлежащих решетке объема полупроводника. Сравнение параметров исходной и легированной поверхности, выяснение особенностей изменения свойств реальной поверхности при легировании важно для по-

нимания механизма формирования адсорбционной чувствительности полупроводников.

3.2. Влияния поверхностного легирования атомами тяжелых металлов и металлоидов на энергию связи кислорода и адсорбционную способность поверхности полупроводниковых пленок селенида кадмия

Атомы тяжелых металлов Ag, Cd, In, Sn, Sb и халькогенов S, Se, Te обладают различной валентностью и поэтому по-разному должны влиять на свойства поверхности. Кроме того, они характеризуются низкой подвижностью при невысоких температурах, поэтому легирование ими поверхности приводит к изменению свойств, в основном, приповерхностной области.

Для проведения поверхностного легирования необходимы исходные идентичные пленки, полученные в близких технологических условиях, например, в едином технологическом цикле. Был использован специально сконструированный испаритель, позволяющий получать однородные полупроводниковые пленки селенида кадмия площадью 10 см^2 [13]. В центральной части диаметром 3 см можно было выращивать слои практически равной толщины с концентрацией электронов проводимости примерно $n_o = 3,0 \pm 1,0 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$ и подвижностью около $\mu_o = 30 \pm 3 \text{ см}^2/\text{Вс}$. Концентрация вводимой на поверхность примеси N_s определялась с точностью не менее 10% по методике [14]. С помощью системы заслонок можно было в едином технологическом цикле варьировать концентрацию нанесенной примеси на поверхность полупроводника [15].

На рис. 3.1 представлены данные об изменениях значений концентрации электронов n по сравнению с его исходными значениями n_o при поверхностном легировании. Как видно, с ростом концентрации атомов тяжелых металлов N_s наблюдается увеличение значения концентрации электронов n на несколько порядков величины. Наибольшие изменения параметра n имеют место при поверхностном легировании атомами индия. Несмотря на различные физико-химические свойства, все перечисленные металлы на поверхности ведут себя как доноры электронов.

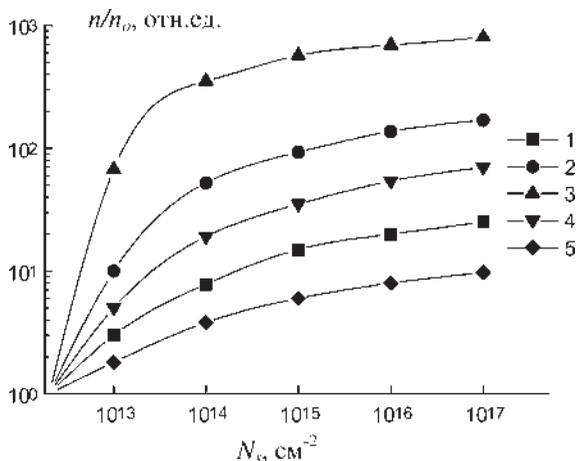


Рис. 3.1. Изменения отношения концентрации свободных электронов n в пленках селенида кадмия к концентрации электронов в исходных нелегированных образцах n_0 в процессе поверхностного легирования атомами металлов Ag, Cd, In, Sn, Sb (кривые 1–5 соответственно). Измерения выполнены методом эффекта Холла в вакууме

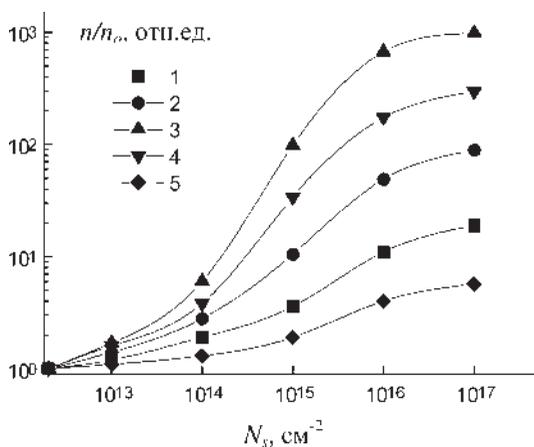


Рис. 3.2. Изменения отношения концентрации свободных электронов n в пленках селенида кадмия к концентрации электронов в исходных нелегированных образцах n_0 при поверхностном легировании атомами металлов Ag, Cd, In, Sn, Sb (кривые 1–5 соответственно). Измерения выполнены методом эффекта Холла после адсорбции кислорода

В области концентраций $N_s < 10^{13} \text{ см}^{-2}$ впуск кислорода в камеру приводит к восстановлению исходного значения концентрации электронов в полупроводнике (рис. 3.2). Однако после достижения высокого уровня легирования последующий впуск кислорода в измерительную камеру лишь незначительно уменьшает концентрацию свободных электронов (рис. 3.2). Полученные данные свидетельствуют о том, что свободные электроны, появляющиеся при поверхностном легировании металлами, локализируются на уровнях адсорбированного кислорода. При этом величина изменения концентрации электронов при адсорбции кислорода Δn свидетельствует об увеличении числа адсорбированных молекул кислорода при увеличении концентрации атомов металла на поверхности. Наибольшие значения Δn из анализа данных рис. 3.1, 3.2 наблюдаются для атомов индия. За ним следуют атомы кадмия, олова и сурьмы.

В результате поверхностного легирования у всех исследованных образцов происходит уменьшение подвижности всего в несколько раз, в то время как концентрация электронов изменялась на порядки величины (рис. 3.2). Этот результат объясняется слабой зависимостью подвижности от потенциала у образцов с параметром r , меньшим 0,02 [16]. Наибольшее изменение подвижности электронов имеет место для слоев CdSe, легированных атомами индия. У этих

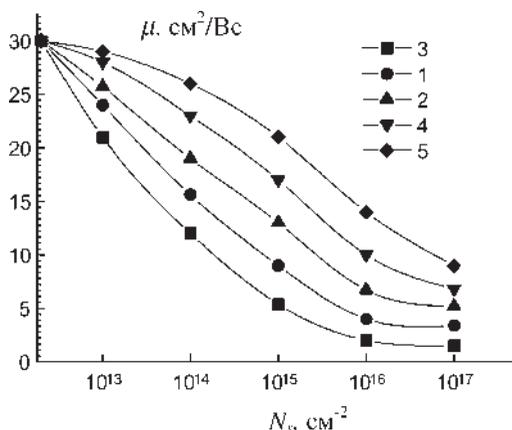


Рис. 3.3. Изменения отношения подвижности электронов μ в пленках селенида кадмия при поверхностном легировании атомами металлов Ag, Cd, In, Sn, Sb к подвижности электронов в исходных нелегированных образцах μ_0 (кривые 1–5 соответственно), измеренные методом эффекта Холла в вакууме

атомов, как указывалось выше, наибольшая степень переноса заряда и поэтому должны быть наибольшие значения модуляции поверхностного потенциала полупроводникового слоя.

Адсорбция кислорода на центрах донорного типа сопровождается переносом заряда от центра адсорбции к хемосорбированной частице [17]. Определив из изменений проводимости методом эффекта Холла число электронов проводимости Δn , локализованных при хемосорбции кислорода на адсорбате, можно было рассчитать концентрацию ионов кислорода на поверхности при условии полной локализации электрона на адсорбированной частице, то есть в том случае, когда степень переноса заряда δ в системе центр адсорбции — адсорбат равна 1. Если параметр δ меньше единицы, то найденная величина Δn будет некоторой эффективной величиной, на которую должна быть уменьшена концентрация электронов в зоне проводимости, чтобы получить изменение Δn , происходящее в результате частичной локализации свободных электронов.

Величину переноса заряда в комплексе можно оценить как отношение числа свободных электронов, появившихся в результате легирования к концентрации лиганда. На единицу поверхности рост концентрации электронов составляет $\Delta n d$, где Δn — прирост объемной концентрации электронов, d — толщина пленки. Оценки величины δ по формуле $\delta = \Delta n d / N_{ds}$ показывают, что при концентрации $N_{ds} = 10^{14} \text{ см}^{-2}$ у атомов примеси степень переноса заряда δ при хемосорбции кислорода меньше 1.

В области концентраций $N_s = 10^{13} \div 10^{14} \text{ см}^{-2}$ атомы лиганда можно рассматривать как изолированные частицы. Измерения температурных зависимостей постоянной Холла позволили определить энергетическое положение донорных уровней E_{ds} , связанные с атомами Ag, Cd, In, Sn, Sb. Они составляет соответственно 0,2; 0,3; 0,09; 0,2; 0,4 эВ ниже края зоны проводимости [18]. При этом донорные центры, связанные с присутствием индия на поверхности селенида кадмия, являются однократно ионизированными уже при комнатной температуре [19]. В этом случае степень переноса заряда может достигать $\delta = 1$ и величина Δn , определенная методом эффекта Холла, будет равна концентрации положительно заряженных ионов индия на поверхности слоя.

Замедление роста и стабилизация величины n при увеличении степени легирования более 10^{14} см^{-2} связано с затруднением ионизации вновь поступающих атомов металлов. Это означает, что часть атомов лиганда находится в нейтральном состоянии.

Увеличение концентрации центров адсорбции и концентрации свободных электронов на поверхности в результате легирования металлами приводит к увеличению концентрации адсорбированного кислорода. Об этом свидетельствуют данные рис. 3.1 и рис. 3.2. Концентрации свободных электронов, измеренные в атмосфере кислорода, остаются практически постоянными до значений $N_{In} = 10^{14} \text{ см}^{-2}$, в то время как концентрации свободных электронов, измеренные в вакууме до контакта с кислородом, монотонно возрастают. И лишь в области концентраций больших 10^{14} см^{-2} влияние хемосорбции кислорода на n значительно уменьшается и их значения возрастают до уровня, соответствующего вакууму (рис. 3.1 и рис. 3.2). Увеличение разности между значениями концентраций свободных электронов, соответствующих кривым рис. 3.1 и рис. 3.2, свидетельствует об увеличении числа адсорбированных ионов кислорода на поверхности и, следовательно, о росте ее адсорбционной способности при легировании поверхности атомами металлов. При легировании поверхности атомами металлоидов наблюдается уменьшение концентрации электронов проводимости и числа адсорбированных ионов кислорода [20]. Наибольшие изменения Δn наблюдаются для атомов индия и селена (рис. 3.4) [21].

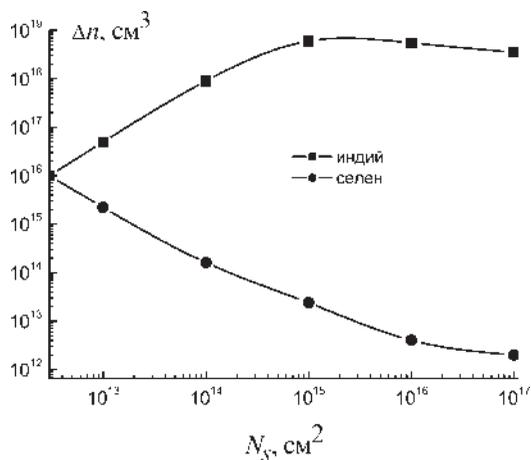


Рис. 3.4. Зависимости изменения концентрации электронов Δn от концентрации легирующих атомов индия и селена на поверхности полупроводниковых пленок селенида кадмия

На рис. 3.5, кривой 1 представлена зависимость темнового тока от температуры исходной нелегированной пленки селенида кадмия в вакууме после экспонирования в атмосфере кислорода ($p = 15$ мм рт. ст.). У такой пленки на поверхности присутствует как молекулярная (0,75 эВ), так и атомарная форма хемосорбции кислорода (1,2 эВ) [22]. У пленок, легированных атомами индия в концентрации 10^{13} см $^{-2}$, присутствует только молекулярная форма хемосорбции кислорода (0,75 эВ). Энергия активации температурной зависимости тока и концентрации электронов легированных индием слоев с ростом степени легирования до 10^{17} см $^{-2}$ уменьшается до $0,66 \pm 0,02$ эВ (рис. 3.5, кривая 3). В области высоких значений концентрации индия на поверхности энергии активации $1,2 \pm 0,02$ эВ не наблюдается. Таким образом, легирование поверхности атомами доноров приводит к изменению основной формы адсорбции кислорода на ее поверхности и уменьшению энергии связи адсорбированных частиц с поверхностью полупроводника.

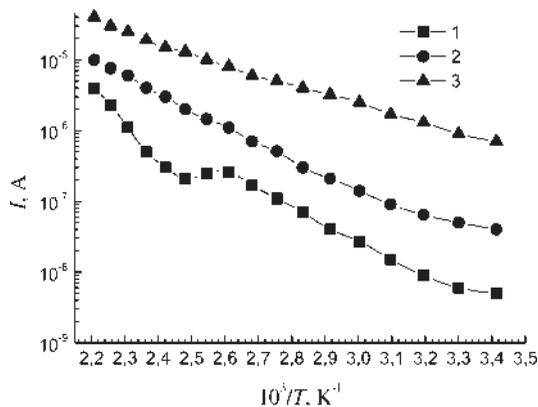


Рис. 3.5. Температурные зависимости темнового тока пленок селенида кадмия с нелегированной поверхностью (кривая 1), с поверхностью, легированной атомами индия до концентрации 10^{13} см $^{-2}$ (кривая 2) и 10^{17} см $^{-2}$ (кривая 3), измеренные в вакууме после экспонирования в кислороде (15 мм рт. ст.)

Отсутствие регистрации атомарной формы хемосорбированного кислорода на легированной атомами индия поверхности, очевидно, связано с тем, что вероятность десорбции молекул кислорода больше вероятности их диссоциации. Одной из причин, затрудняю-

щих диссоциацию, является то, что в результате легирования основными донорами поверхности становятся сверхстехиометрические атомы металла, а не вакансии селена, которые стимулируют диссоциацию кислорода [23].

В [24] проведены детальные исследования зависимости величины E_{ta} от степени легирования и типа лиганда. Поверхностное легирование атомами металлов уменьшает, атомами металлоидов увеличивает параметр E_{ta} [24]. При поверхностном легировании атомами индия имеет место наибольшее уменьшение энергии E_{ta} до значений $0,66 \pm 0,03$ эВ.

Физической причиной уменьшения энергии связи с поверхностью при возрастании концентрации N_{ds} и, следовательно, уменьшении расстояния между ними, может быть увеличение взаимодействия между атомами адсорбата и центрами адсорбции. Напротив, при легировании металлоидами концентрация донорных центров биографического происхождения уменьшается, а расстояние между донорно-акцепторными комплексами увеличивается.

Как показано в работе [25], энергия взаимодействия между поверхностными комплексами, обладающими дипольным моментом, составляет:

$$E_{dip-dip} = -\frac{p^2}{2\pi\epsilon_0 R^3}, \quad (3.1)$$

где $p = \delta q_o r$ — дипольный момент комплекса донорный центр — адсорбированная акцепторная молекула, r — расстояние между заряженными ионами диполя, R — расстояние между диполями, q_o — максимальная степень переноса заряда в комплексах, δ — степень переноса заряда в донорно-акцепторном комплексе. Энергия взаимодействия между поверхностными диполями, рассчитанная по формуле (3.1), при $\delta = 1$ и значениях расстояниях $R = 0,5$ нм достигает $0,23$ эВ.

При наличии свободного заряда у центра адсорбции q и при образовании кластеров металла на поверхности полупроводника возможно электростатическое отталкивание хемосорбированных молекул кислорода [26]. При радиусах закругления кластеров металлов менее 1 мкм свободный заряд находится вблизи поверхности острия, что формирует значительные по величине электрические поля, достигающие 10^6 В/см [27]. При таких напряженностях электричес-

кого поля энергия потенциального минимума, в котором находится адсорбированная молекула, может увеличиваться.

Уменьшение энергии связи адсорбированного кислорода с поверхностью твердого тела также можно связать с электростатическим взаимодействием заряженных адсорбированных частиц на поверхности полупроводника [28]. Энергия электростатического взаимодействия описывается в соответствии с [28] формулой $E_{el.stat}(R) = 2e^2/R(\epsilon_o + 1)$, где e — заряд электрона, R — расстояние между зарядами, ϵ_o — диэлектрическая проницаемость вакуума [29]. При значениях R порядка 40 нм величина $E_{el.stat}$ достигает 1 эВ.

На рис. 3.6 схематично показано формирование поверхностных донорно-акцепторными комплексов при легировании поверхности атомами металлов и металлоидов. При легировании атомами металлов число центров адсорбции растет и уменьшается расстояние между поверхностными донорно-акцепторными комплексами. Напротив, легирование атомами металлоидов уменьшает число центров адсорбции, и расстояние между комплексами растет. При концентрациях лиганда более монослоя при поверхностном легировании формируются наноразмерные кластеры различной формы (полусферической формы, нити и вис커сы).

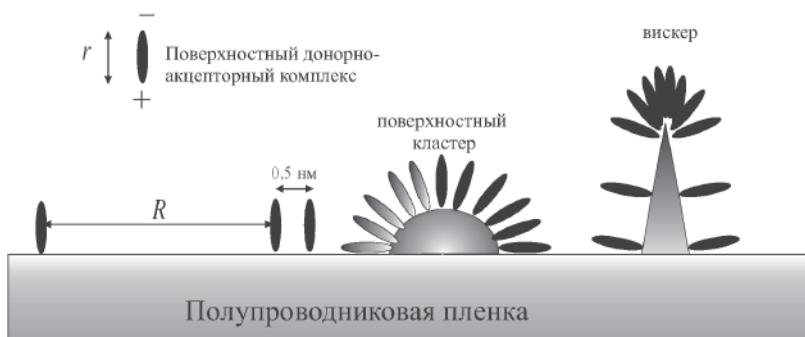


Рис. 3.6. К модели поверхностного легирования полупроводников (пояснения в тексте)

На рис. 3.7 показана топология легированной атомами индия с концентрацией 10^{16} см^{-2} поверхности пленок селенида кадмия, полученная методом атомно-силовой микроскопии. Распределение наноразмерных кластеров носит неоднородный характер.

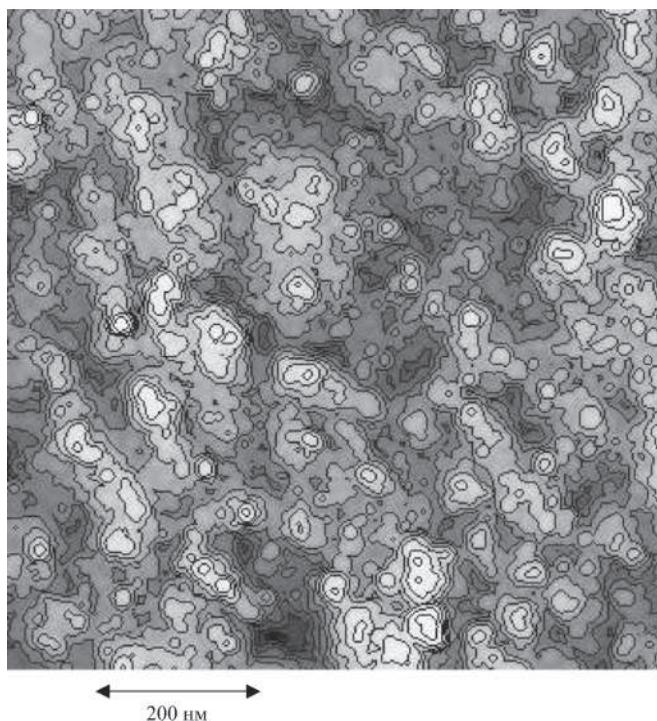


Рис. 3.7. Топология легированной атомами индия с концентрацией 10^{16} см^{-2} поверхности пленок селенида кадмия, полученная с помощью атомно-силовой микроскопии

На рис. 3.8 показано 3D-изображение поверхности полупроводника, полученное методом атомно-силовой микроскопии после легирования ее атомами индия 10^{18} см^{-2} . Наблюдается образование кластеров индия сферической формы на поверхности кристаллитов селенида кадмия, занимающих практически всю поверхность полупроводника. Методами энерго-дисперсионного анализа установлено, что поверхность состоит из кластеров индия.

Энергия активации E_{ta} температурной зависимости концентрации электронов характеризует энергетическое расстояние от дна зоны проводимости, с которого в эту зону возбуждаются электроны [30]. E_{ta} , не являясь равной энергии активации десорбции адсорбата, может быть некоторой характеристикой локального взаимодействия

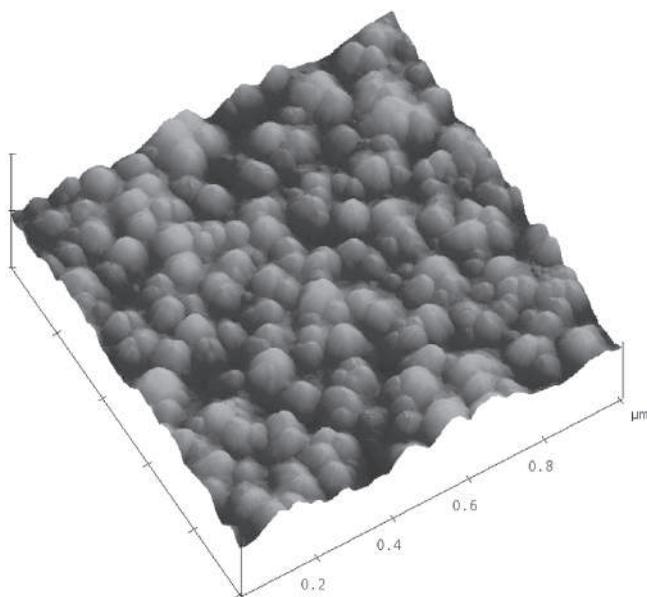


Рис. 3.8. Кластеры индия на поверхности пленок селенида кадмия (микрофотография получена методами атомно-силовой микроскопии)

в комплексе адсорбат — центр адсорбции [31]. В данном случае E_{ta} следует рассматривать как энергию связи адсорбированной частицы кислорода с центром ее адсорбции на поверхности селенида кадмия.

При увеличении концентрации атомов индия на поверхности N_{In} до значений 10^{14} см^{-2} наблюдается незначительное увеличение энергии связи хемосорбированного кислорода (рис. 3.9, кривая 1). В этой области концентраций атомы индия можно рассматривать как изолированные частицы, адсорбированные на поверхности слоя. Поэтому они образуют с кислородом более сильную связь, чем, например, атомы кадмия, входящие в структуру поверхности кристаллитов. Дальнейшее увеличение концентрации атомов индия ведет к уменьшению E_{ta} , величина которой достигает значения 0,66 эВ и стабилизируется (рис. 3.9, кривая 1).

После формирования кластеров металла на поверхности полупроводника молекулы кислорода при хемосорбции локализуют около

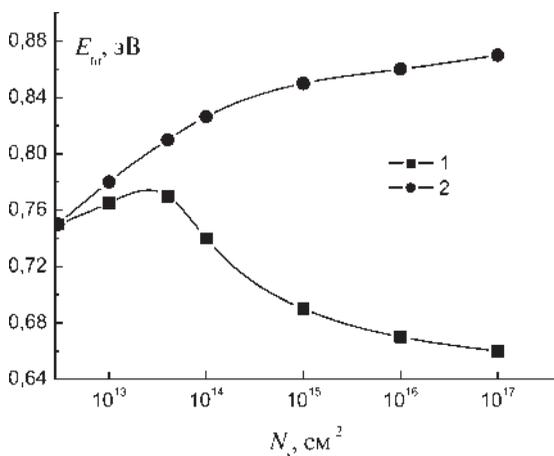


Рис. 3.9. Зависимость величины $E_{та}$ от степени легирования поверхности селенида кадмия атомами индия (1) и селена (2)

себя электрон, принадлежащий теперь кластеру и участвующий в образовании связей внутри него. Поэтому взаимодействие между молекулой кислорода и электроном будет ослаблено силами, действующими со стороны кристаллической структуры кластера. Следовательно, при легировании поверхности слоя селенида кадмия атомами индия величина $E_{та}$ должна изменяться непосредственно после образования кластеров. В действительности же $E_{та}$ монотонно уменьшается при увеличении N_{In} в широком интервале значений.

Это указывает на то, что образование кластеров не происходит одновременно по всей поверхности образца. Процессы образования и роста наноразмерных кластеров металлов на каждом кристаллите полупроводниковой пленки определяются индивидуальными особенностями поверхности.

Как следует из электронно-микроскопических снимков поверхности пленок селенида кадмия, легированных атомами индия до $N_{In} = 10^{18}$ см⁻², средний размер кристаллитов индия колеблется от 10 нм до 500 нм (рис. 3.10). Обращают на себя внимание микрокластеры индия каплеобразной формы, являющиеся образованиями с сотнями и тысячами атомов индия.

Отталкивание между диполями $In^{q+\delta}O^{-\delta}$, образующимися при хемосорбции на легированной поверхности, следует рассматривать как

одну из основных причин уменьшения величины E_{ia} от 0,75 до 0,66 эВ. По мере увеличения концентрации атомов индия и числа хемосорбированных ионов кислорода (рост адсорбционной способности поверхности) число комплексов $In^{q+\delta}O^{-\delta}$ также увеличивается, что приводит к уменьшению расстояния между ними.

При увеличении N_s в области $10^{13} + 5 \times 10^{14}$ см⁻² электропроводность образцов с адсорбированным кислородом на поверхности практически остается постоянной величиной (рис. 3.4), то есть происходит полная локализация на адсорбированном атоме кислорода электрона каждого ионизированного атома индия. Следовательно, в этой области концентраций N_{In} число ионов кислорода примерно равно числу атомов индия на поверхности, а степень переноса заряда δ в комплексе близка к единице. Это указывает на то, что комплексы находятся на достаточно большом расстоянии друг от друга. Увеличение концентрации комплексов сопровождается уменьшением δ в результате роста сил диполь-дипольного взаимодействия между комплексами $D^{q+\delta}A^{-\delta}$, что вместе с увеличением концентрации атомов индия приводит к росту концентрации электронов n до уровня, соответствующего вакууму (рис. 3.3, 3.4).

Если при легировании поверхности пленок селенида кадмия атомами индия происходят увеличения измеренных в вакууме концентраций электронов, то в результате легирования акцепторными атомами селена n уменьшается на 3 порядка величины при увеличении N_{Se} до монослоя. Это связано с компенсацией акцепторами селена собственных доноров на поверхности твердого тела [32] и, следовательно, уменьшением концентрации центров адсорбции. Поскольку в этом случае уменьшается концентрация комплексов ион кислорода — центр адсорбции, то, согласно предложенной модели для случая легирования индием, с ростом степени легирования атомами селена энергия связи должна увеличиваться и, начиная с концентраций селена, при которой комплексы уже не взаимодействуют между собой из-за большого расстояния между ними, энергия адсорбционной связи кислорода с поверхностью полупроводника должна достигнуть стационарного значения. Экспериментально наблюдали увеличение до 0,89 эВ энергии связи адсорбированных молекул кислорода с легированной селеном поверхностью слоев, вплоть до монослоя (рис. 3.9, кривая 2).

Таким образом, легирование атомами металлов поверхности пленок селенида кадмия сопровождается уменьшением энергии связи

в донорно-акцепторных комплексах $D^{q+\delta}A^{-\delta}$, обусловленным диполь-дипольным и электростатическим взаимодействием между комплексами. Следует отметить, что при легировании пленок атомами селена в спектрах десорбции не наблюдается значений 1,2 эВ, соответствующих атомарной форме хемосорбции. Это, по-видимому, связано с встраиванием в места вакансий селена на поверхности легирующих атомов селена, что приводит к увеличению доли молекулярной формы.

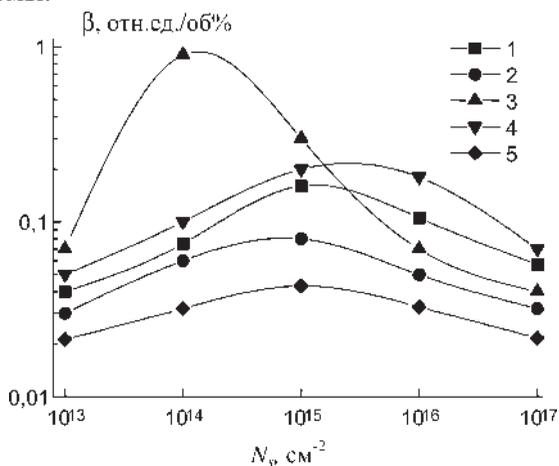


Рис. 3.10. Зависимости адсорбционной чувствительности пленок CdSe к кислороду легированных атомами тяжелых металлов Ag, Cd, In, Sn, Sb (кривые 1–5 соответственно)

На рис. 3.10 представлены зависимости адсорбционной чувствительности к кислороду пленок CdSe от концентрации лиганда в области $10^{12} \div 10^{17} \text{ см}^{-2}$. Как видно из данных рис. 3.10, с ростом степени легирования N_{ds} наблюдается увеличение β до максимального значения, после которого следует уменьшение АЧ.

3.3. Влияние поверхностного легирования атомами индия и селена пленок селенида кадмия на их адсорбционную чувствительность к кислороду

Поскольку в результате легирования поверхности слоев селенида кадмия атомами индия основной формой хемосорбции кислорода становится молекулярная, то, согласно расчетам адсорбционной чувствительности, должно происходить уменьшение компонент β_n и β_{μ} , обусловленное уменьшением параметра E_{ia} . С другой стороны, при легировании поверхности атомами индия растет концентрация поверхностных доноров, следствием чего должно быть повышение АЧ.

Если легирующие атомы индия создают уровни доноров, расположенные выше уровня Ферми, то они будут находиться на поверхности в виде положительных ионов, заряд которых частично компенсирует отрицательный заряд адсорбата Q_{ia} . В этом случае с ростом концентрации N_{In} должно иметь место уменьшение высоты поверхностного потенциального барьера для электронов, которое приведет к росту АЧ вследствие сильной зависимости β от величины y_s (глава 2). При увеличении концентрации N_{In} до 10^{14} см⁻² наблюдалось уменьшение измеренного при комнатной температуре методом Кельвина поверхностного изгиба зон на 13 ед. kT . Таким образом, следует ожидать увеличения АЧ с ростом степени легирования поверхности донорными атомами.

Экспериментально обнаружено, что независимо от температурных измерений от 333 К до 363 К появление заметной адсорбционной чувствительности к кислороду у пленок селенида кадмия происходит при концентрациях $N_{In} = 10^{13}$ см⁻², в дальнейшем с ростом степени легирования АЧ возрастает и после достижения максимума ($N_{In} = 5 \times 10^{14}$ см⁻²) уменьшается (рис. 3.11, кривые 1–4).

Увеличение степени легирования выше 5×10^{14} см⁻² сопровождается увеличением концентрации электронов в зоне проводимости, вплоть до вырождения проводимости. При этом концентрация электронов, захваченных кислородом, становится значительно меньше концентрации свободных электронов, остающихся в зоне проводимости, и величина АЧ уменьшается. С ростом температуры измерений от 323 К до 373 К увеличивается степень ионизации основных объемных донорных состояний полупроводника. При этом значи-

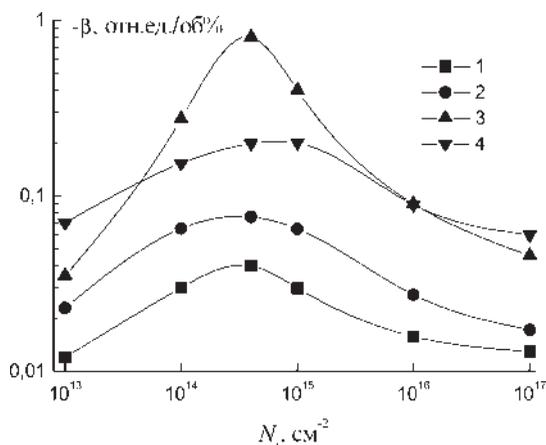


Рис. 3.11. Зависимость адсорбционной чувствительности к кислороду пленок CdSe:In от концентрации N_s , измеренные при температурах 333 К (1), 343 К (2), 353 К (3) и 363 К (4)

тельно растет число электронов в зоне проводимости и, как следствие этого, величина ее объемной составляющей. Согласно результатам расчетов $\beta(\lambda)$ рост этой величины приводит к падению адсорбционной чувствительности (глава 2). Кроме того, с ростом температуры экспоненциально возрастает вероятность десорбции, что должно вести к уменьшению концентрации адсорбированных частиц кислорода и, следовательно, к уменьшению АЧ.

Однако экспериментально наблюдается рост чувствительности при повышении температуры измерений от 323 К до 353 К (рис. 3.12). Увеличение концентрации атомов индия на поверхности приводит к росту концентрации хемосорбированных молекул кислорода на поверхности. Если обратить внимание на то, что на поверхности слаболегированных пленок наблюдается хемосорбция O_2^- и O^- , а на поверхности сильнолегированных слоев (рис. 3.5, кривая 3) экспериментально обнаруживается только молекулярная форма хемосорбции кислорода, то становится очевидным, что увеличение АЧ с ростом температуры в области исследованных температур обусловлено ростом концентрации и энергетической глубины залегания кислородных уровней за счет образования атомарного кислорода в результате диссоциации O_2 на поверхности пленок.

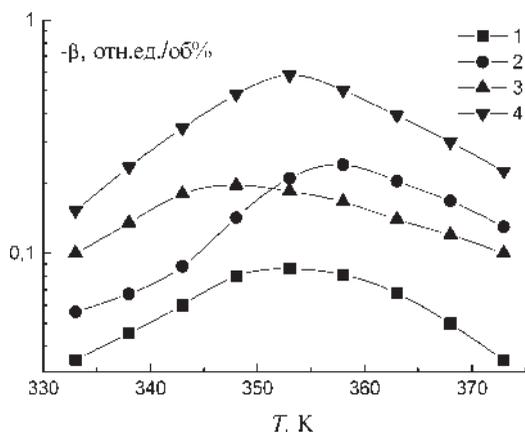


Рис. 3.12. Зависимость АЧ к кислороду пленок CdSe:In от температуры измерений при различных степенях легирования атомами индия $N_s = 10^{13} \text{ см}^{-2}$ (1), $5 \times 10^{13} \text{ см}^{-2}$ (2), 10^{14} см^{-2} (3), 10^{15} см^{-2} (4)

При легировании поверхности селенида кадмия атомами селена происходит значительное увеличение сопротивления слоя и уменьшение относительного изменения электропроводности при вариации давления кислорода (рис. 3.13). Для диапазона изменений концентрации кислорода в 10 об% адсорбционная чувствительность слоя, измеренная при температуре 353 К, уменьшалась по абсолютной величине с ростом степени легирования атомами селена (рис. 3.13, кривая 1). В области значений N_{Se} от $5 \times 10^{14} \text{ см}^{-2}$ до 10^{16} см^{-2} слои практически не реагировали на изменение концентрации кислорода в измерительной камере.

При концентрациях атомов селена N_{Se} больше монослоя после термообработки пленок в вакууме при температуре $T = 453 \text{ К}$ происходит изменение типа проводимости, зафиксированное методом эффекта Холла. Впуск кислорода в измерительную камеру при комнатной температуре привел к обратимым изменениям проводимости. При этом слои реагировали на увеличение давления кислорода увеличением своей электропроводности (рис. 3.13, кривая 2), что свидетельствует об инверсии знака основных носителей тока и знака АЧ. Этот экспериментальный результат подтверждает результаты расчетов АЧ в области поверхностных значений потенциала, приводящих к появлению инверсионных каналов на поверхности полупроводников (см. главу 2).

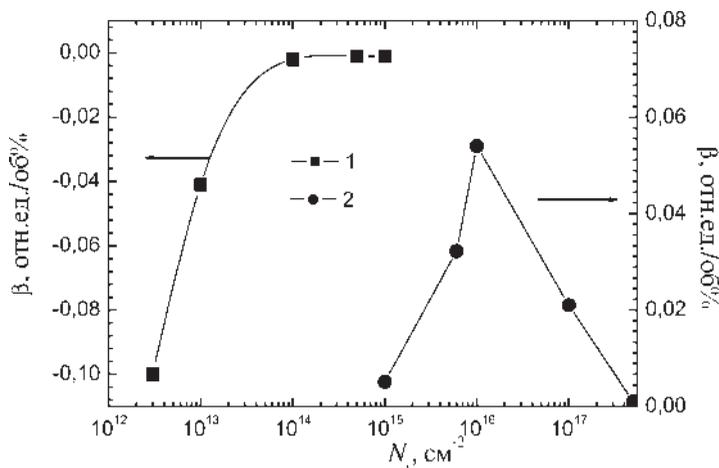


Рис. 3.13. Зависимость адсорбционной чувствительности к кислороду пленок CdSe:Se от степени легирования N_s атомами селена (пояснения в тексте)

Уменьшение АЧ с ростом степени легирования поверхности атомами селена выше значений 10^{15} см^{-2} (рис. 3.13, кривая 1) можно связать с формированием обедненной приповерхностной области и увеличением запорного изгиба зон, при котором, согласно расчетам, должно происходить уменьшение адсорбционной чувствительности (глава 2). Кроме этого, как следует из данных расчетов $\beta(N_{as})$ (глава 2), увеличение концентрации акцепторов на поверхности полупроводника в результате поверхностного легирования атомами селена должно приводить также к падению АЧ при прочих равных условиях.

Увеличение энергии связи кислорода с поверхностью полупроводника, наблюдаемое при легировании акцепторными атомами селена, должно приводить, согласно расчетам АЧ (глава 2), к росту β . Однако экспериментально наблюдаемое уменьшение АЧ свидетельствует о том, что увеличение изгиба зон, обуславливающее уменьшение адсорбционной способности оказывает более сильное влияние на АЧ, чем увеличение E_{ia} . Кроме этого адсорбированные атомы селена заполняют места вакансий селена в решетке полупроводника, приводя к уменьшению числа центров адсорбции атомов кислорода на поверхности и к уменьшению АЧ.

3.4. Адсорбционная чувствительность тонких пленок селенида кадмия, содержащих на поверхности вискеры индия

Известно, что при поверхностном легировании металлами наблюдается образование кластерных структур сферической формы, размер которых увеличивается с ростом поверхностной концентрации лиганда [33]. При определенных концентрациях лиганда за счет слияний кластеров на поверхности происходит образование сплошной металлической пленки [34], толщина которой растет при дальнейшей конденсации металла. В этом случае физические свойства материала определяет пленка металла, образовавшаяся на его поверхности.

Если непосредственно после напыления слоя селенида кадмия на нагретую подложку на его поверхность напылять атомы металлического индия, то при этих условиях происходит формирование нитевидных кластерных структур [35], расположенных перпендикулярно к поверхности материала (рис. 3.14). В исследуемом случае при концентрациях значительно больших монослоя наблюдается рост кластеров индия перпендикулярно к поверхности (рис. 3.14). Такие кластеры называют вискерами [36]. Нановискеры имеют диаметр и высоту от десятков до тысяч нм [37]. Методом энергодисперсионного анализа установлено, что химический состав таких кластеров определяется атомами индия. Физические причины образования вискеров связываются с наличием винтовых дислокаций на поверхности твердого тела с крайне напряженным состоянием поверхности [38]. Эти дислокации являются центрами роста нитевидных кластеров металла перпендикулярно поверхности. Электронные свойства материала, содержащего такие кластеры, представляют большой практический интерес и интенсивно исследуются [39], а адсорбционные свойства исследованы недостаточно полно.

При росте концентрации N_{ds} больше 10^{15} см^{-2} концентрация и подвижность электронов практически не зависят от N_{ds} , что свидетельствуют об образовании на поверхности полупроводниковой пленки селенида кадмия вискеров индия. При исследовании электронных свойств полученных образцов было обнаружено, что образцы с поверхностью легированной атомами индия сохраняли свои полупроводниковые свойства. Изучение адсорбции кислорода на поверхности структур показало, что при относительно низких температурах

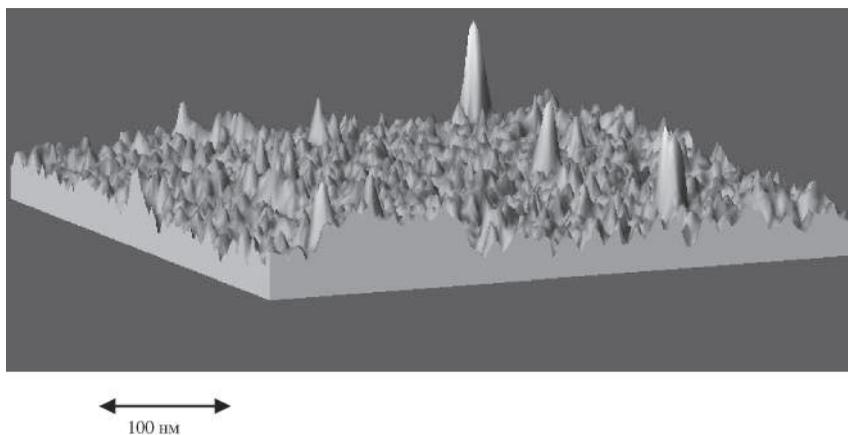


Рис. 3.14. Морфология поверхности пленок селенида кадмия с вискерами индия, полученная методами атомно-силовой микроскопии

в пределах (353 ÷ 373 К) наблюдаются обратимые изменения проводимости пленки.

На рис. 3.15, кривой 1 представлены полученные по методике [40] данные изучения зависимости параметра E_{ta} от концентрации легирующих атомов индия на поверхности. Видно, что с ростом концентрации лиганда N_s наблюдается существенное снижение параметра E_{ta} (до 0,42 эВ). Этот экспериментальный факт указывает на существенное отличие структур с наноразмерными вискерами на поверхности от полупроводниковых структур с кластерами сферической формы.

Наблюдаемые экспериментально уменьшения параметра E_{ta} связаны с наличием кластерных структур типа вискеров на поверхности полупроводника. Известно, что в металлических наноразмерных остриях свободные электроны располагаются на поверхности твердого тела в местах с минимальным радиусом закругления [41]. То есть максимальная концентрация свободного заряда сосредоточена на острие наноразмерного вискера [42] и при определенных условиях имеет место значительные электростатические поля [43]. В частности, при комнатных температурах с поверхности таких металлических nanoострий наблюдали полевою эмиссию электронов [44]. Острие вискера, содержащее наибольшую концентрацию электро-

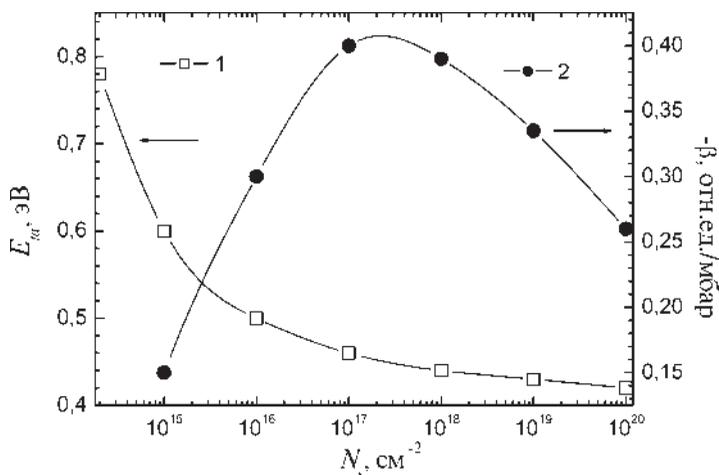


Рис. 3.15. Зависимости параметра E_{it} (кривая 1) и адсорбционной чувствительности (кривая 2) к кислороду пленки CdSe с наноразмерными вискерами индия от степени легирования N_s

нов, может служить местом эффективной адсорбции частиц кислорода, так как свободные электроны являются центрами адсорбции кислорода [45]. Концентрация адсорбированных молекул на острие вискера максимальна (рис. 3.6). Электростатическое отталкивание адсорбированных ионов кислорода и наличие сильного электрического поля на острие вискера может приводить к наблюдаемому столь значительному понижению энергии связи кислорода с поверхностью полупроводника E_{it} .

Результаты измерений величины адсорбционной чувствительности β пленок селенида кадмия с вискерами индия на поверхности представлены на рис. 3.15, кривой 2. Подобие между кривой 2 рис. 3.15 и кривой 1 рис. 3.12 свидетельствует о том, что физический механизм адсорбционной чувствительности пленок с вискерами аналогичен рассмотренному в предыдущем параграфе случаю пленок с кластерами сферической формы, с той лишь разницей, что энергия E_{it} оказывается значительно пониженной вследствие электростатического эффекта на остриях вискеро-

3.5. Адсорбционная чувствительность тонких пленок селенида кадмия, содержащих нитевидные кластеры вдоль поверхности полупроводника

При определенных технологических условиях поверхностного легирования (температура подложки в области $303 \div 423$ К, скорость конденсации $0,1$ нм/с) на поверхности полупроводниковых пленок растут нитевидные кластерные структуры атомов кадмия, индия и олова, расположенные вдоль поверхности образца. Эти металлы склонны к формированию нитевидных кластеров [46]. На рис. 3.16 представлена микрофотография морфологии поверхности таких пленок, легированных атомами индия (увеличение $10\,000$ раз). Из спектра исследованных тяжелых металлов только атомы серебра и сурьмы не приводили к появлению таких структур. Средний диаметр нитевидных кластеров колеблется в пределах от 10 до 130 нм. При этом самые тонкие нити наблюдаются для атомов индия, а самые толстые — для атомов кадмия.

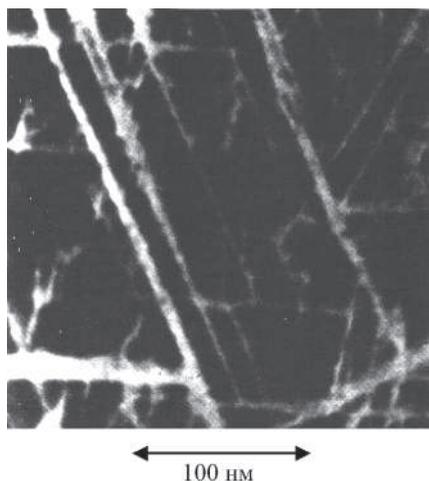


Рис. 3.16. Морфология поверхности полупроводниковых пленок селенида кадмия, содержащих нитевидные кластеры индия

Энергодисперсионный анализ, выполненный на растровом электронном микроскопе РЭММА-100, показал, что эти кластеры состоят

из атомов чистых металлов. Атомы примеси в структуре кластера практически не регистрируются.

В литературе имеются сведения о нитевидных кристаллах, описанные, например, в монографии [47]. Эти структуры обладают аномально высокой прочностью и сверхпроводящими свойствами [48]. В ряде работ их называют квантовыми нитями [49], так как физические свойства таких объектов определяются квантово-размерным эффектом, а движение заряда происходит вдоль нити. В настоящее время хорошо изучены механические свойства нитевидных кристаллов. На основе наноразмерных нитевидных кристаллов создаются сверхпрочные и сверхлегкие композиционные материалы для использования в технике [50]. Свойства наноразмерных систем в настоящее время активно изучаются [51].

При комнатных температурах полученные структуры обратимо изменяли свою электропроводность с временами переходных процессов $\tau_a = 3$ мин и $\tau_d = 17$ мин соответственно при адсорбции и десорбции кислорода, что не наблюдается у нелегированных полупроводниковых пленок. Величины τ_a и τ_d оценивались как время установления 90% значения от стабильных значений электропроводности. С повышением температуры τ_a и τ_d уменьшаются с энергиями активации $E_a = 0,2$ эВ и $E_d = 0,4$ эВ соответственно. Если считать, что процесс десорбции определяется энергией связи кислорода с поверхностью твердого тела, то из этих данных следует аномально низкое значение параметра энергии связи кислорода с поверхностью материала. При этом наблюдаемое уменьшение энергии связи кислорода появляется лишь при наличии нитевидных кластерных структур на поверхности полупроводника [52].

Известно, что в тонких металлических нитях (с диаметром до 1 мкм) свободные электроны располагаются на их поверхности вследствие скин-эффекта [53]. В [54] экспериментально установлено уменьшение работы выхода электронов с поверхности углеродных нанотрубок и их эмиссия. Наблюдаемое уменьшение энергии связи адсорбированного кислорода с поверхностью твердого тела можно связать с электростатическим взаимодействием между собой заряженных частиц кислорода на поверхности наноразмерных нитей. Как результат, при образовании наночастиц (<10 нм) на поверхности твердого тела наблюдается уменьшение способности электронов экранировать электростатические поля [55]. При этом происходит увеличение расстояния взаимодействия между зарядами.

После образования нитевидных кластеров металла проводимость структуры возрастает на шесть порядков величины по сравнению с исходной электропроводностью нелегированной пленки селенида кадмия. При этом, очевидно, что уже проводимость тонких квантовых нитей индия определяет проводимость материала. При последующем контакте с кислородом проводимость образцов уменьшается на четыре порядка величины. Это означает, что значительная часть электронов проводимости нитей локализована на поверхностных центрах захвата, создаваемых адсорбированными частицами кислорода. Однако при этом проводимость по нитевидным каналам остается определяющей и превышает проводимость подложки.

На рис. 3.17 представлена характерная зависимость удельной электропроводности образцов селенида кадмия с нитевидными кластерами индия от концентрации кислорода в смеси с чистым азотом. В области давлений кислорода больших 1,7 мбар наблюдается рост величины удельной электропроводности при увеличении давления кислорода p . При давлениях кислорода $10^{-3} \div 1$ мбар адсорбционная

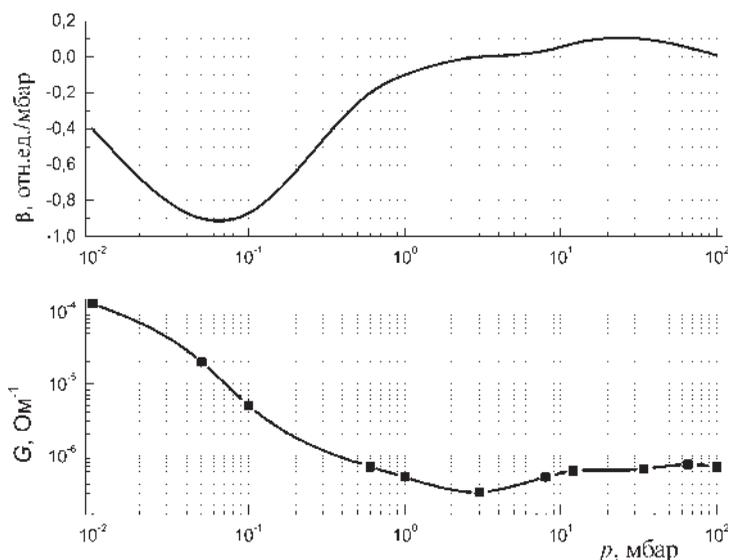


Рис. 3.17. Зависимости от давления кислорода адсорбционной чувствительности β и электропроводности G пленок селенида кадмия, на поверхности которых имеются нитевидные кластеры

чувствительность к кислороду имеет отрицательный знак. В области p более 2 мбар знак АЧ положительный.

Поскольку электропроводимость нитей индия электронная, то знак АЧ должен быть отрицательным. Положительный знак адсорбционной чувствительности возможен в случае роста электропроводности при увеличении давления кислорода. В нашем случае такими частицами могут быть ионы кислорода, концентрация которых на поверхности полупроводника с ростом давления кислорода в газовой фазе увеличивается [56]. Вследствие скин-эффекта практически все электроны проводимости сосредоточены на поверхности наноразмерной нити, что облегчает их локализацию возле адсорбированной молекулы кислорода.

Известно, что при комнатных температурах наблюдается диффузия заряженных адсорбированных частиц кислорода по межкристаллитным прослойкам в объем полупроводниковых пленок [57]. Анализируя данные рис. 3.17, можно сделать вывод, что рост удельной проводимости в диапазоне газа более 2 мбар может быть связан с увеличением числа ионов кислорода, принимающих участие в транспорте заряда. При появлении разности потенциалов на контактах полупроводниковой пленки с нитевидными кластерами под действием электрического поля возможно движение ионов вдоль наноразмерных нитей.

При комнатных температурах при наличии электрического поля наблюдается дрейф ионов по поверхности полупроводников [58]. В рассматриваемом случае электродиффузия значительно облегчена наличием нитевидных кластеров, которые обуславливают практически отсутствие потенциальных барьеров на пути движения ионов.

Положительный знак адсорбционной чувствительности электропроводности σ наблюдается также при адсорбции озона и окислов азота в области концентраций $7 \div 100$ ppm на поверхности этих образцов (рис. 3.18, кривые 1–3). Ионы озона при адсорбции на поверхности твердого тела распадаются на атом и молекулу кислорода [59]. Таким образом, величина АЧ оказывается пропорциональной подвижности ионов на поверхности, которая связана с массой адсорбированной частицы.

Одним из удивительных свойств наноразмерных кластеров индия является их высокая химическая устойчивость к окислению [60]. Исследованные структуры с нитевидными кластерами индия полностью восстанавливают свою электропроводность после контакта к кислородом в области концентраций O_2 до 45 об%. Высокая ста-

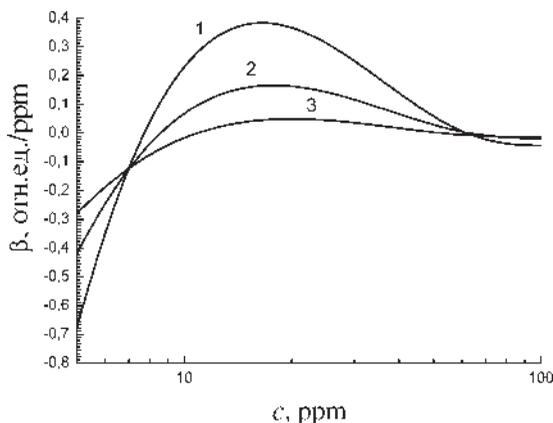


Рис. 3.18. Зависимости адсорбционной чувствительности электропроводности образцов селенида кадмия с нитевидными кластерами индия на поверхности от концентрации озона (1), двуокиси азота (2) и окиси азота (3)

бильность адсорбционной чувствительности полученных образцов с нитевидными кластерами индия в области комнатных температур представляет значительный интерес для создания сенсоров состава газов с низкой рабочей температурой [61].

Образование нитевидных кластеров происходит и при поверхностном легировании атомами селена (рис. 3.19). Особенностью атомов селена является то, что они стремятся к образованию полиатомных структур (Se_6) и имеют форму тетрагональных колец [62]. Поэтому на поверхности материала при поверхностном легировании формируются микрокластерные кольца (рис. 3.19). В [63] при температурах в области $343 \div 348$ К наблюдали разрыхление колец и формирование линейных аморфных полимеров селена.

Известно, что селен обладает дырочной проводимостью [64] и его удельная электропроводность составляет $46,6 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ [65], что соизмеримо с электропроводностью металлов [66]. Проводимость поверхностного слоя, содержащего нитевидные кластеры селена значительно превышала проводимость объема полупроводниковой пленки и методом эффекта Холла был установлен дырочный характер проводимости полученных структур.

Адсорбция кислорода на поверхности пленок CdSe с нитями селена приводит к росту дырочной проводимости уже при комнатной температуре измерений. На рис. 3.20 представлены изменения адсорб-

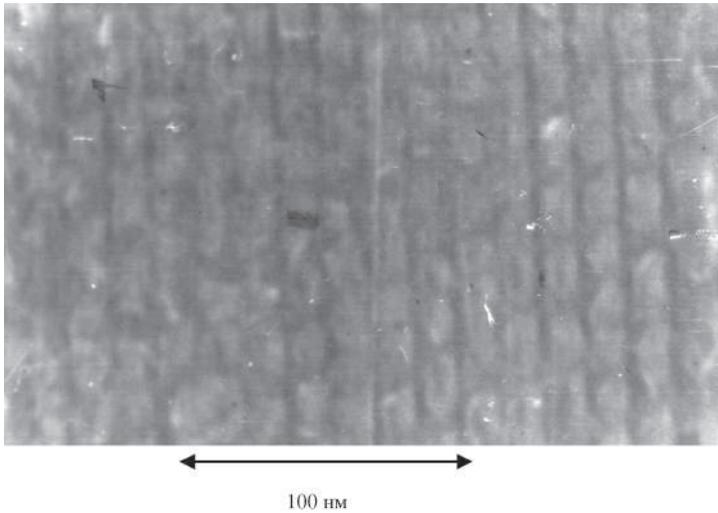


Рис. 3.19. Морфология поверхности пленок селенида кадмия, легированных атомами селена после термообработки при $T = 353$ К (увеличение 25 000 раз)

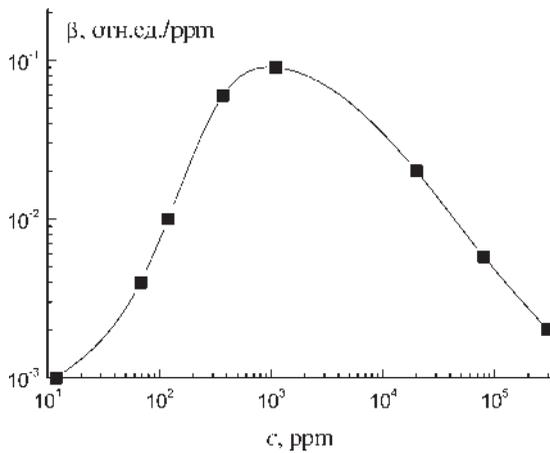


Рис. 3.20. Зависимость адсорбционной чувствительности β пленок селенида кадмия с нитевидными кластерами селена от концентрации кислорода c

ционной чувствительности образцов CdSe с нитевидными кластерами Se р-типа в зависимости от концентрации кислорода. Имеет место максимальная величина адсорбционной чувствительности в области концентраций 1000 ppm кислорода (рис. 3.20).

Измерение энергии активации энергетического уровня E_{ia} в запрещенной зоне, создаваемого адсорбированным кислородом на поверхности материала CdSe:Se методом [67] привело к значению 0,3–0,4 эВ. Столь низкое значение E_{ia} , как и в случае наноразмерных кластерных структур индия, может быть объяснено электростатическими эффектами на поверхности нанокластеров селена.

3.6. Влияние ионной имплантации атомами тяжелых металлов на электрические и адсорбционные свойства пленок селенида кадмия

Ионная имплантация является одним из наиболее перспективных методов легирования, так как обладает рядом существенных достоинств: исключаются нежелательные высокотемпературные воздействия на полупроводниковый материал, обычно сопровождающие диффузионное легирование; имеется возможность достаточно точно управлять количеством вводимой примеси, ее распределением и глубиной проникновения; обеспечивать с помощью сепарации ионного пучка высокую чистоту вводимой примеси [68]. Вместе с тем проведение ионной имплантации требует использования сложнейшего оборудования, в частности для проведения имплантации тяжелыми металлами необходимо использование ускорителя ионов. В литературе во многих случаях основное внимание уделялось изучению влияния имплантации на параметры кристаллического кремния [69] с целью создания новых высокоэффективных микроэлектронных схем. Вопрос о влиянии ионной имплантации тяжелыми металлами на адсорбционную чувствительность поверхности полупроводников практически не изучался.

Радиационные эффекты в полупроводниках были обнаружены еще в 1949–1950 годах [70]. Установлено, что при воздействии излучений малых энергий в CdS возникают дефекты типа смещенных в междоузлия атомов кадмия и серы и их вакансий. Смещенные в междоузлия атомы кадмия и серы перемещаются на значительные рас-

стояния в объеме слоя. При облучении CdS ионизирующим излучением на его поверхности скапливаются атомы серы и кадмия [71].

Внедрение ионов Vi с энергией 100 кэВ в структуру CdS сильно влияет на электрические свойства материала [72]. Измерения эффекта Холла определили уменьшение подвижности электронов до $3 \text{ см}^2/\text{Вс}$. Глубина проникновения ионов Vi достигала почти 300 нм, то есть существуют хвосты почти в 20 раз большие теоретически рассчитанной величины глубины проникновения. Установлено также, что внедрение Vi сопровождается травлением поверхности (распылением поверхности со скоростью 0,1 нм/с) [73].

Главными факторами, от которых зависит эффективность практического применения метода ионной имплантации, являются степень и характер разупорядочения решетки, создаваемого при внедрении атомов примеси, распределение их пробегов в глубь слоя и локализация их в кристаллической решетке. Расчеты распределения внедренных ионов, выполненные в [74] и подтвержденные экспериментальными исследованиями [75], показывают, что основная масса ионов распределяется вблизи поверхности твердого тела. Распределение ионов по глубине описывается формулой [76]:

$$N(x) = \frac{\Phi}{\sqrt{2\pi}\Delta R_p} \exp\left[-\frac{(x-R_p)^2}{2(\Delta R_p)^2}\right], \quad (3.2)$$

где Φ — полная доза внедренных частиц, R_p — средняя глубина пробега ионов, ΔR_p — среднеквадратичный разброс пробегов, x — расстояние от поверхности полупроводника. Величины R_p и ΔR_p вычисляются по формулам:

$$R_p = \frac{39E_1}{gZ^{3/2}} \cdot \frac{(M_1 + M_2)}{(3M_1 + M_2)}, \quad (3.3)$$

$$\Delta R_p = R_p \cdot \frac{0,8\sqrt{M_1M_2}}{(M_1 + M_2)}, \quad (3.4)$$

где M_1 и M_2 — массовое число падающего иона и массовое число атомов мишени соответственно, E_1 — энергия ионов в кэВ, g — плотность вещества в г/см^3 , Z — атомный номер падающих ионов. Из

формулы (3.3) следует, что если масса иона намного больше массы атомов мишени, то концентрация внедренной примеси меньше у поверхности, чем в объеме. В противоположном случае соотношения масс наблюдается преобладание концентрации ионов на поверхности. С увеличением энергии ионов этот «эффект поверхностного усечения» становится менее выраженным, что обусловлено увеличением вклада электронного торможения и соответствующего уменьшения относительного разброса пробегов [77].

Имплантируемые ионы, сталкиваясь с атомами мишени, передают им кинетическую энергию. Если эта энергия превышает некоторое значение, то атомы мишени выбиваются из узлов решетки [78]. В результате в полупроводнике формируется разупорядоченная область, включающая в себя разнообразные дефекты, простейшими из которых являются дефекты Френкеля. При этом дефекты обладают некоторой подвижностью, могут взаимодействовать между собой, образуя комплексы, и исчезать.

В результате ионной имплантации изменяются практически все физические свойства приповерхностной области полупроводника. Вокруг атомов примеси создаются упругие поля натяжений, которые приводят к стеканию радиационных дефектов и собственных дефектов решетки, в результате чего возможно образование трехмерных областей дефектов — кластеров. Размер таких кластеров составляет несколько нанометров. При таких геометрических размерах следует ожидать квантово-размерные эффекты. При дозах имплантации больше монослоя возможно полное изменение структуры поверхности за счет слияния кластеров.

Имплантацию атомов тяжелых металлов выполнили на ускорителе ионов при энергии тяжелых ионов в области 30 кэВ и их дозе от 10^{12} см⁻² до 10^{18} см⁻² при комнатных температурах подложек [79]. Исходные практически идентичные пленки селенида кадмия, как и в случае поверхностного легирования, были получены в едином технологическом цикле при использовании специального испарителя (см. 3.2). Энергия и доза ионов были выбраны с целью достижения существенного изменения поверхностных свойств полупроводника. В этих условиях тяжелые ионы изменяют свойства полупроводника на глубину до 100 нм. Исследования проведены на серии образцов, отличающихся степенью легирования атомами металлов: Ag, Cd, In, Sn, Sb, Au, Bi, Pb. Нелегированные образцы использовались в качестве контрольных.

На рис. 3.21 представлена рассчитанная по формуле (3.2) зависимость концентрации внедренных ионов серебра от расстояния до поверхности пленки. Характерные особенности расчетных зависимостей профилей концентраций для других металлов незначительно отличались, поскольку они имеют примерно одинаковую массу атомов. Из полученных расчетных данных следует, что глубина имплантированной области составляет примерно 20 нм.

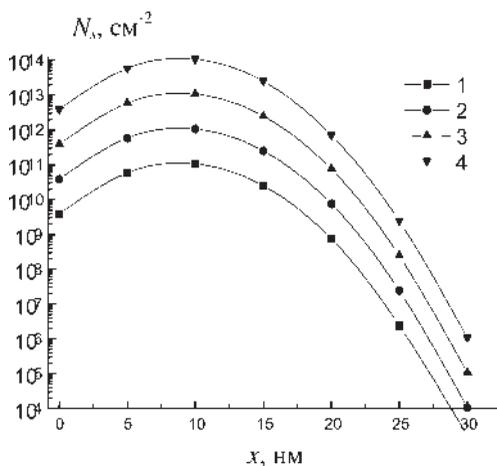


Рис. 3.21. Характерный профиль распределения имплантированных ионов серебра в пленках селенида кадмия с ростом дозы Φ 10^{12} см^{-2} , 10^{13} см^{-2} , 10^{14} см^{-2} , 10^{15} см^{-2} (кривые 1–4 соответственно), рассчитанный по формуле (3.2)

На рис. 3.22 представлены экспериментально измеренные изменения удельной электропроводности слоев селенида кадмия в зависимости от дозы имплантации Φ атомами Ag (кривая 1), Cd (кривая 2), In (кривая 3), Sn (кривая 4), Sb (кривая 5). С ростом дозы имплантации Φ до 10^{14} см^{-2} наблюдается уменьшение σ на три порядка величины (кривая 3). Дальнейший рост дозы Φ приводит к увеличению σ два порядка по сравнению с исходными (контрольными) образцами. Наибольшее влияние на электропроводность селенида кадмия оказывает имплантация атомами индия. Несмотря на различную химическую природу металлов, характер влияния ионной имплантации на электрические параметры пленки селенида кадмия одинаков.

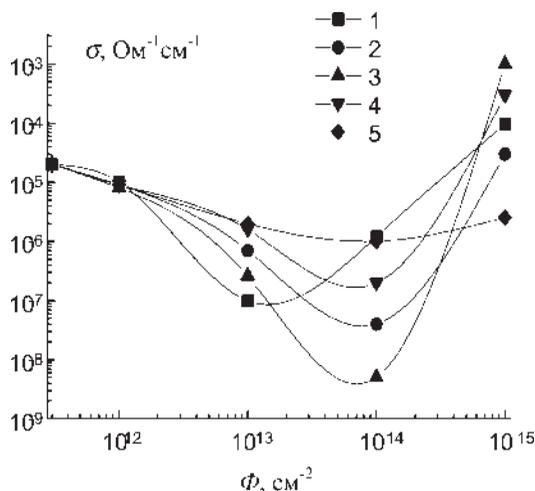


Рис. 3.22. Зависимости удельной электропроводности пленок селенида кадмия от дозы имплантации Φ ионами Ag(1), Cd (2), In (3), Sn (4), Sb (5)

Независимо от типа легирующей примеси на начальных стадиях роста Φ наблюдается уменьшение σ . Известно, что атомы индия, олова и сурьмы в полупроводниках A_2B_6 являются донорами электронов, а атомы серебра и золота создают акцепторные уровни в запрещенной зоне, уменьшая число электронов проводимости [80]. Имплантируемые атомы кадмия являются по химическим свойствам абсолютно идентичными собственным атомам кадмия в структуре селенида кадмия. Увеличение их числа приводит к увеличению содержания сверхстехиометрического металла, что всегда приводит к росту концентрации доноров в полупроводнике [81]. Поэтому следует ожидать уменьшение σ при имплантации только атомов Ag [82]. Однако экспериментально наблюдается с ростом дозы Φ до 10^{14} см⁻² спад σ и в случае других имплантируемых ионов. Поскольку все атомы внедряются в структуру слоя в виде положительно заряженных ионов, то наблюдаемое уменьшение σ в этой области Φ можно связать с локализацией свободных электронов на состояниях, связанных с внедренными атомами, то есть с реакцией вида $Me^+ + e = Me^0$ [83].

Для образцов CdSe, имплантированных ионами индия, методом эффекта Холла измерены эффективные значения concentra-

ции n и подвижности свободных электронов μ при различных дозах облучения у изучаемых структур в высоком вакууме после десорбции кислорода с поверхности полупроводника (рис. 3.23, 3.24, кривые 1). Как видно из данных рис. 3.22, наблюдается аналогичное электропроводности изменение концентрации свободных электронов n (рис. 3.23). У исходной не имплантированной пленки величина подвижности составляла $30 \pm 3 \text{ см}^2/\text{Вс}$, которая с ростом температуры практически не изменялась. Подвижность свободных электронов μ уменьшается в несколько десятков раз при ионной имплантации (рис. 3.24).

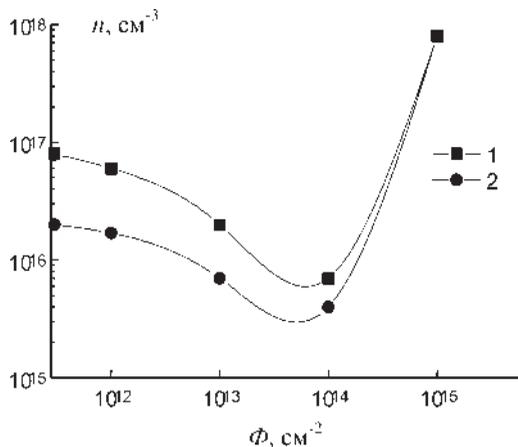


Рис. 3.23. Зависимости концентрации свободных электронов в пленках селенида кадмия от дозы имплантации Φ ионами индия, измеренные до (кривая 1) и после адсорбции кислорода (кривая 2)

Впуск кислорода в измерительную камеру приводит к понижению значений n и μ (рис. 3.23, 3.24, кривые 2). С ростом дозы Φ разность между значениями концентрации свободных электронов до и после адсорбции кислорода падает (рис. 3.23, кривые 1 и 2). При значениях $N_{In} > 10^{14} \text{ см}^{-2}$ изменений n не происходит. В области значений Φ от 10^{12} см^{-2} до 10^{13} см^{-2} наблюдается увеличение влияния адсорбции кислорода на величину подвижности (рис. 3.24, кривые 1 и 2).

Во время измерений температурных зависимостей n в вакууме в образцах, имплантированных ионами индия (рис. 3.25),

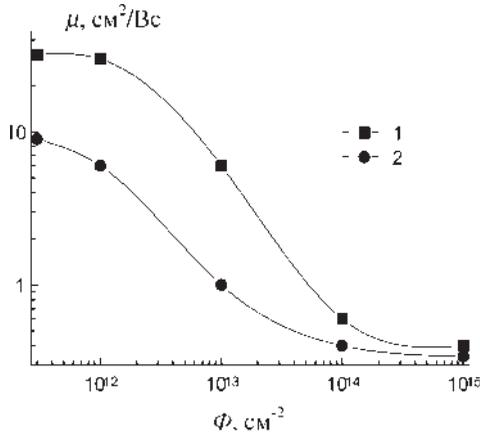


Рис. 3.24. Зависимости подвижности свободных электронов в пленках селенида кадмия от дозы имплантации Φ ионами индия, измеренные до (кривая 1) и после адсорбции кислорода (кривая 2)

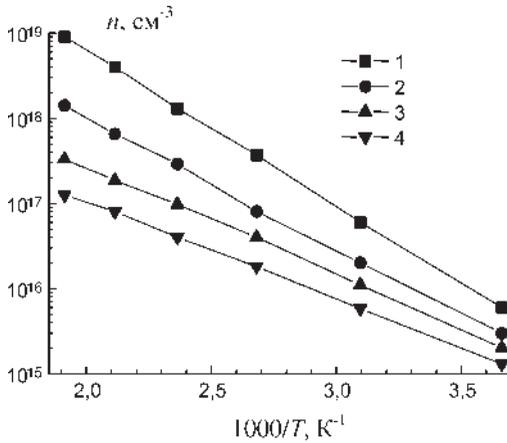


Рис. 3.25. Температурные зависимости концентрации свободных электронов в исходных пленках селенида кадмия (1) и в пленках, имплантированных ионами индия при увеличении дозы имплантации Φ от 10¹² см⁻² до 10¹⁴ см⁻² (кривые 2–4)

имела место десорбция кислорода. У исходного, не имплантированного образца энергетический уровень, связанный с адсорбированным кислородом, составляет $E_{ia} = 0,76$ эВ (рис. 3.25, кривая 1). С ростом дозы облучения Φ происходит уменьшение величины E_{ia} до значений 0,6 эВ (рис. 3.25, кривые 2–4). Наблюдаемые изменения параметра E_{ia} могут быть вызваны изменением структуры поверхности слоев при ионной имплантации. При малых дозах облучения происходят локальные разрушения поверхностной структуры с образованием комплекса дефектов, центральным ядром которых должен быть внедренный ион металла [84]. Разупорядоченные области вблизи имплантированных ионов окружены проводящей кристаллической прослойкой. При росте дозы все большая часть поверхности подвержена таким изменениям. И, наконец, при дозах более 10^{15} см⁻² наступают изменения на всей поверхности полупроводника.

Природа кластеров, сформированных ионной имплантацией [85], совсем иная, чем при поверхностном легировании. Внедрение положительно заряженного иона в решетку твердого тела вызывает локализацию свободных электронов вблизи этих ионов. При дозах менее 10^{13} см⁻² это вызывает лишь уменьшение числа свободных электронов (рис. 3.23). При больших значениях Φ (более 10^{14} см⁻²) имплантация способствует появлению большого числа свободных электронов (рис. 3.25).

Ионная имплантация тяжелыми ионами ведет к формированию микропористой разупорядоченной структуры [86]. Образовавшиеся на поверхности в результате имплантации области, размером несколько атомных радиусов [87], влияют на электрические и адсорбционные свойства всей пленки. В полупроводниковых пленках селенида кадмия могут образовываться комплексы внедренного иона металла с собственными дефектами полупроводника [88], простейшими из которых могут быть $Me-\{Cd-[Se]\}$. В дальнейшем эти комплексы могут выступать центрами адсорбции кислорода [89].

При адсорбции кислорода происходит перелокализация электронной плотности на атом кислорода с образованием группы дефектов $O^{\delta-}\{Me-Cd-[Se]\}^{+\delta}$. Это должно привести к высокому значению переноса заряда в комплексе δ . При этом величина изменения удельной электропроводности $\Delta\sigma$ при ионной имплантации превышает значение, полученное в случае поверхностного легирования.

При росте Φ до 10^{13} см^{-2} наблюдается уменьшение значения подвижности μ и увеличение энергии активации подвижности до 0,46 эВ (рис. 3.26, кривые 2–3). При дальнейшем росте Φ величина подвижности μ растет, а энергия активации падает. При $N_{In} > 10^{16}$ см^{-2} подвижность слабо зависит от температуры (рис. 3.26, кривые 4–6).

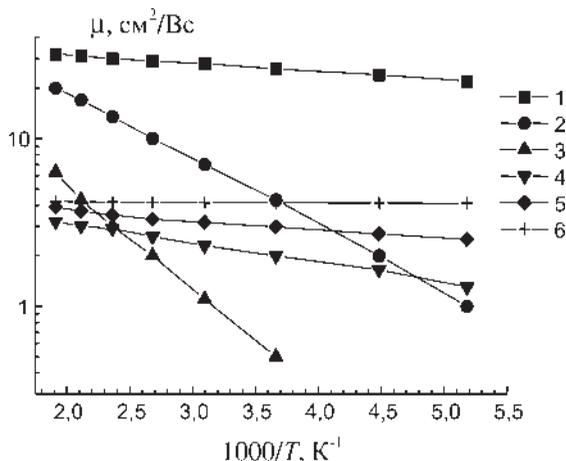


Рис. 3.26. Температурные зависимости подвижности электронов в исходных пленках селенида кадмия (1) и в пленках имплантированных ионами индия при увеличении дозы имплантации Φ от 10^{12} см^{-2} до 10^{16} см^{-2} (кривые 2–6).

Известно, что коэффициент диффузии атомов индия в кристаллической решетке CdSe составляет примерно 10^{-10} $\text{см}^2/\text{с}$, что значительно меньше коэффициента диффузии вакансии селена и междоузельного кадмия [90]. Это означает, что имплантированные ионы остаются в течение длительного времени практически в том же месте, где были внедрены в момент удара о поверхность материала.

При значительных дозах имплантации происходит изменение свойств практически всей приповерхностной части слоя, включая межкристаллитные области. Образцы имеют низкую подвижность и высокую концентрацию свободных электронов, и адсорбция кислорода не приводит к изменениям их величины (рис. 3.23, 3.24).

На рис. 3.27, кривой 1 представлены данные измерений отношения значений β_n образцов с имплантированным индием в различных

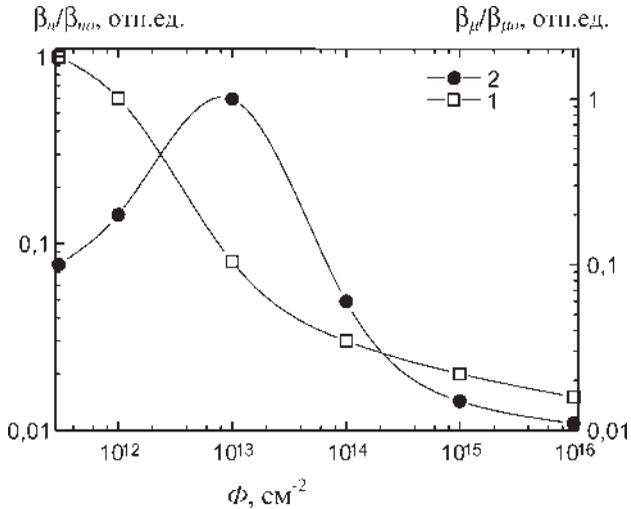


Рис. 3.27. Зависимости отношений β_n/β_{n0} (кривая 1) и β_m/β_{m0} (кривая 2) от дозы имплантации Φ ионами индия пленок селенида кадмия (пояснения в тексте)

дозах к значению адсорбционной чувствительности исходного полупроводника β_{n0} . Во всем исследованном диапазоне Φ имеет место спад АЧ с ростом дозы имплантации.

С ростом дозы имплантации наблюдается сначала рост, а затем спад величины β_m (рис. 3.27, кривая 2) по отношению к исходному значению β_{m0} . Измерения АЧ были выполнены при комнатной температуре. Максимальное значение β_m/β_{m0} имеет место в области значений дозы имплантации $\Phi 10^{12} \div 10^{13} \text{ см}^{-2}$ (рис. 3.27). Появление адсорбционной чувствительности при комнатных температурах связано с понижением энергии связи адсорбата с поверхностью материала, что обусловлено образованием центров адсорбции в приповерхностной области полупроводника в местах внедрения имплантируемого иона. При этом степень понижения энергии связи кислорода с имплантированной индием поверхностью полупроводника выше, чем при поверхностном легировании.

3.7. Влияние вакуумного отжига имплантированных атомами тяжелых металлов полупроводниковых пленок селенида кадмия на их электрические параметры и адсорбционную чувствительность к кислороду

При отжиге в структуре твердого тела происходит залечивание радиационных дефектов и встраивание атомов примеси в решетку полупроводника [91, 92]. Поскольку известно, что характер радиационных дефектов примерно одинаков при имплантации ионов различных тяжелых металлов примерно одинаковой массы [93], то при отжиге можно ожидать одинаковый характер залечивания радиационных дефектов, созданных всеми использованными выше металлами. Изменение химической природы атомов лиганда и их концентрации при отжиге должно приводить к отличиям в механизмах влияния ионной имплантации на электрические свойства полупроводников и величину чувствительности к кислороду.

Образцы селенида кадмия с имплантированными атомами металлов отжигались в вакууме 10^{-4} Па при температуре 793 К в течение одного часа. Измерение электрических параметров отожженных таким образом пленок и их чувствительности к кислороду осуществлялось методом измерения эффекта Холла в криостате, позволяющем проводить измерения как в высоком вакууме, так и в специальной (аттестованной) газовой атмосфере кислорода в особо чистом азоте в области температур от 73 К до 573 К.

Изохронный отжиг полупроводниковых пленок приводил к изменениям проводимости более чем на два порядка величины при температурах 793 К. Отжиг проводился в вакууме с тем, чтобы во время перестройки структуры полупроводника одновременно не происходило окисление материала, возможное при этих температурах при отжиге на воздухе [94].

На рис. 3.28 представлены экспериментальные зависимости эффективного значения концентрации электронов в слоях селенида кадмия после вакуумного отжига в зависимости от дозы имплантации Φ атомами Ag (кривая 1), Cd (кривая 2), In (кривая 3), Sn (кривая 4), Sb (кривая 5). С ростом дозы имплантации Φ атомами индия и кадмия наблюдается рост значения n (кривые 2,3). При увеличении дозы имплантации Φ атомами серебра и сурьмы происходит уменьшение параметра n (кривые 1, 5). Атомы олова несущественно влияют на величину n (кривая 4).

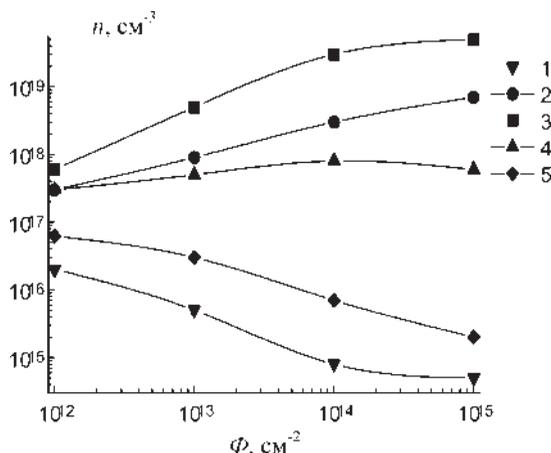


Рис. 3.28. Зависимости эффективного значения концентрации свободных электронов в пленках селенида кадмия от дозы имплантации Φ атомами Ag (1), Cd (2), In (3), Sn (4), Sb (5) после вакуумного отжига при температуре 793 К

Зависимости эффективного значения подвижности электронов μ в слоях селенида кадмия после вакуумного отжига в зависимости от дозы имплантации Φ атомами Ag (кривая 1), Cd (кривая 2), In (кривая 3), Sn (кривая 4), Sb (кривая 5) (рис. 3.29) показывают, что при увеличении параметра Φ подвижность электронов особенно существенно падает в образцах CdSe:In, CdSe:Ag (кривые 1, 3).

В литературе не обнаружены данные о дискретных энергетических уровнях, создаваемых ионной имплантацией тяжелых металлов в запрещенной зоне селенида кадмия. Из измерений температурных зависимостей концентрации электронов удалось определить энергии активации E_d донорных центров в образцах CdSe с внедренными атомами металлов. Для дозы $\Phi = 10^{14}$ см⁻² величины E_d составляют соответственно для атомов серебра $0,56 \pm 0,2$, кадмия $0,16 \pm 0,2$, индия $0,08 \pm 0,2$, олова $0,30 \pm 0,2$ и сурьмы $0,42 \pm 0,2$ эВ. Если считать, что основными точечными дефектами в исходных слоях селенида кадмия являются вакансии селена ($E_d = 0,14$ эВ) и междоузельные атомы кадмия ($E_d = 0,3$ эВ), то только в случае донорных центров $0,08$ эВ можно предположить о наличии их связи с атомами примеси — индия, поскольку других мелких уровней в запрещенной зоне полупроводника не обнаружено [95].

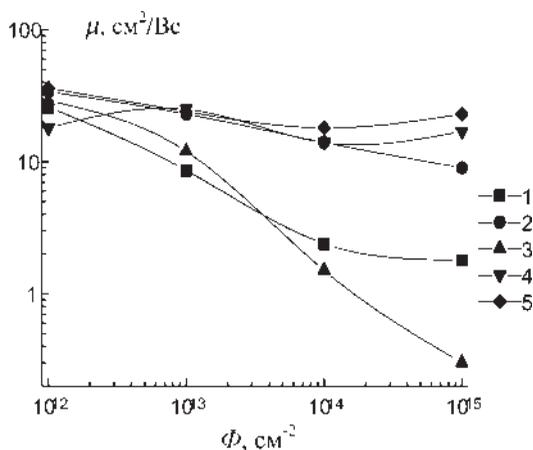


Рис. 3.29. Зависимости подвижности электронов в пленках селенида кадмия от дозы имплантации Φ атомами Ag (1), Cd (2), In (3), Sn (4), Sb (5) после вакуумного отжига при температуре 793 К

Известно, что атомы серебра выступают в качестве акцепторов в структуре полупроводниковых соединений A_2B_6 [96]. Атомы сурьмы могут создавать как глубокие доноры, так и акцепторы [97]. Если связывать влияние этих атомов примеси с акцепторным влиянием, то проявившиеся уровни 0,56 эВ и 0,42 эВ в слоях CdSe:Ag, CdSe:Sb, соответственно, связаны скорее с более глубокими собственными уровнями полупроводника. При этом доноры [Se] и Cd_1 компенсированы акцепторами, созданными атомами серебра. Атомы олова на электрические параметры слоев селенида кадмия не оказывают существенного влияния. Наиболее электрически активной примесью являются атомы индия, которые при дозе $\Phi = 10^{15} \text{ см}^{-2}$ приводят к росту концентрации электронов почти на два порядка величины.

На рис. 3.30 представлены результаты измерений зависимости величины адсорбционной чувствительности β к кислороду от дозы имплантации Φ при температуре измерений 363 К и давлении кислорода 107 мбар пленок селенида кадмия с имплантированными атомами Ag (кривая 1), Cd (кривая 2), In (кривая 3), Sn (кривая 4), Sb (кривая 5). Максимальное влияние на β оказывают атомы индия при $\Phi = 10^{13} \text{ см}^{-2}$. Для образцов CdSe:Cd, CdSe:Sb максимум β сдвинут к $\Phi = 10^{14} \text{ см}^{-2}$. При увеличении дозы Φ атомов серебра до 10^{14} см^{-2}

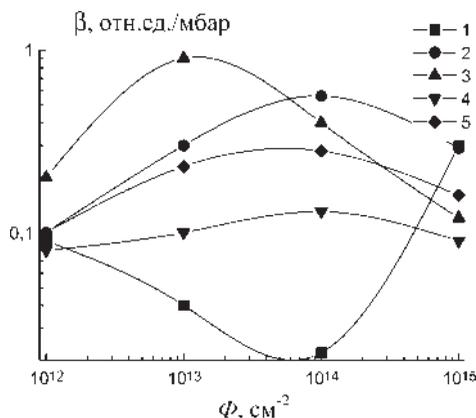


Рис. 3.30. Зависимости параметра β от дозы Φ имплантации атомами Ag (1), Cd (2), In (3), Sn (4), Sb (5), измеренные после вакуумного отжига пленок селенида кадмия

происходит уменьшение β до 0,02 отн. ед./мбар (рис. 3.30, кривая 1). Однако при $\Phi = 10^{15}$ см⁻² величина чувствительности увеличивается относительно минимального значения на порядок величины.

Из полученных расчетных данных по моделированию адсорбционной чувствительности полупроводниковых пленок в зависимости от параметров объема и поверхности (глава 2) следует, что уменьшение глубины залегания донорного центра должно приводить к росту параметра β . Для пленок селенида кадмия с имплантированными ионами индия основные донорные центры имеют энергию активации 0,08 эВ. Это факт находит свое подтверждение для экспериментально измеренной величины адсорбционной чувствительности образцов CdSe:In в области доз $\Phi = 10^{13}$ см⁻² (рис. 3.30, кривая 3). Увеличение концентрации акцепторов (атомы серебра) приводит к уменьшению чувствительности [95]. В рассматриваемом случае это соответствует только образцам с атомами серебра, кроме значения $\Phi = 10^{15}$ см⁻².

Рост параметра β при увеличении Φ для атомов Sb можно интерпретировать двойственным действием примеси на электрические свойства полупроводника. С одной стороны, наблюдается уменьшение числа электронов в зоне проводимости, а с другой — рост адсорбционной чувствительности к кислороду. Вероятной причиной этого может быть диффузия атомов примеси в объем слоя

и на его поверхность. Причем на поверхности атомы сурьмы могут выступать центрами адсорбции кислорода, увеличивая адсорбционную чувствительность полупроводника. С этим также можно связать высокое значение параметра β для образцов CdSe:Ag при дозе $\Phi = 10^{15} \text{ см}^{-2}$. В области меньших значений Φ при отжиге вследствие диффузии атомы серебра более равномерно и интенсивно, чем другие атомы примеси из тонкого слоя 10 нм, распределяются по толщине пленки. Насыщение объема полупроводника атомами серебра при $\Phi = 10^{15} \text{ см}^{-2}$ приводит к росту их числа на поверхности, которое вызывает рост β .

Если считать, что радиационные дефекты при отжиге в вакууме изменяют свою структуру одинаково, то изменения электрических свойств материала можно связать с влиянием имплантированных металлов. При этом атомы индия по отношению к ряду исследованных металлов наиболее значительно влияют на электрические параметры и адсорбционную чувствительность к кислороду. Механизм влияния других атомов на электронные свойства и чувствительность к кислороду полупроводниковых пленок селенида кадмия не столь однозначен.

Глава IV

АДСОРБЦИОННАЯ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ

4.1. Некоторые сведения о пористом кремнии

Пористый кремний — один из перспективных материалов полупроводниковой электроники, исследование физических свойств которого привлекает внимание многих исследователей [1]. Пористый кремний (Por-Si) имеет значительную величину удельной поверхности [2]. Это обуславливает высокую химическую активность материала при взаимодействии с окружающей газовой средой [3]. Несмотря на значительное число работ, посвященных исследованиям физических свойств пористого кремния [4–10], к настоящему времени все еще остаются окончательно не установленными механизмы адсорбционной чувствительности материала.

Изменяя технологические условия изготовления пористого кремния, его электронные параметры можно варьировать в широких пределах [11]. Это делает перспективным поиск технологий создания чувствительных адсорбционных сенсоров на основе пористого кремния.

Формирование слоев пористого кремния осуществляется анодной электрохимической обработкой монокристаллического кремния в электролитах на основе плавиковой кислоты [12]. Пористый кремний получается в результате локального растворения кремния, развивающегося в глубь материала по некоторым участкам образца и оставляющего нетронутыми другие участки кристаллической пластины. Размеры пор (от 1 нм до 70 мкм) зависят от технологических условий приготовления. Толщина слоя Por-Si колеблется от десятков нанометров до сотен микрометров. Известно о получении пори-

стого кремния толщиной 500 мкм [13]. На кремниевой подложке *p*-типа слой Por-Si формируется практически независимо от уровня легирования. Для формирования пористой структуры на кремнии *n*-типа необходимо брать либо высоколегированные материалы, либо подвергать образцы дополнительной засветке во время технологического процесса. Это объясняется тем, что носителями заряда, участвующими в растворении кремния, являются дырки [14]. В зависимости от размера пор можно условно разделить образцы на макропористый кремний ($d > 1$ мкм), микропористый ($d \in (10 \div 1000)$ нм) и нанопористый кремний ($d < 10$ нм) [15]. Физические свойства макро-, микро- и нанопористого кремния существенно различаются.

На рис. 4.1 представлена морфология поверхности пористого кремния на подложках кремния *p*-типа, полученная методами атомно-силовой микроскопии. Поверхность материала сильно развита и рельефна, на ней имеются поры, размер которых составляет десятки нанометров.

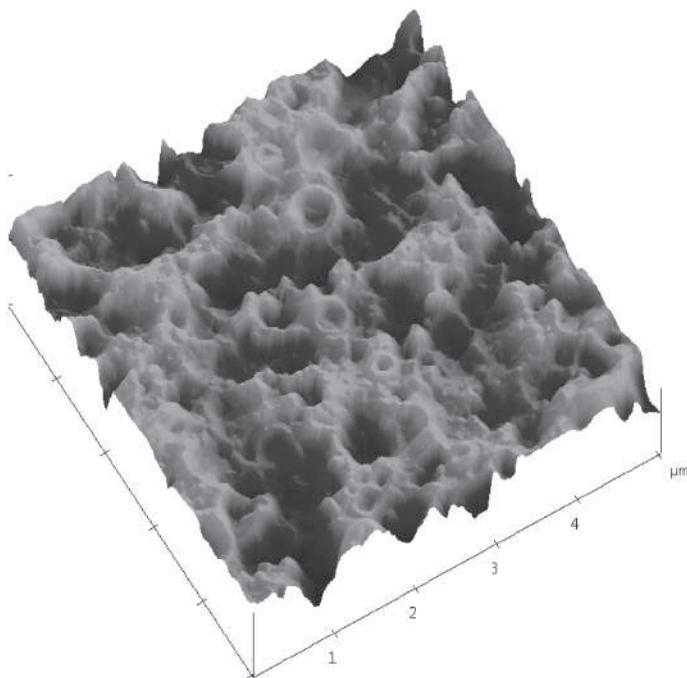


Рис. 4.1. Микрофотография поверхности пористого кремния, полученная методом атомно-силовой микроскопии

Электронно-микроскопический снимок (рис.4.2) поверхности макропористого кремния на подложках *n*-типа кремния, полученный с помощью растрового электронного микроскопа при повороте кристалла кремния под углом 35° к падающему электронному лучу, дает пространственное представление о морфологии пористого кремния [16] и об образовании вертикальных пор — «столбов» цилиндрического типа, пронизывающих тело кремния параллельно друг к другу и перпендикулярных к поверхности образца. Поверхность материала покрыта порами с размерами от единиц нанометров до $0,1 \pm 0,5$ мкм [17].

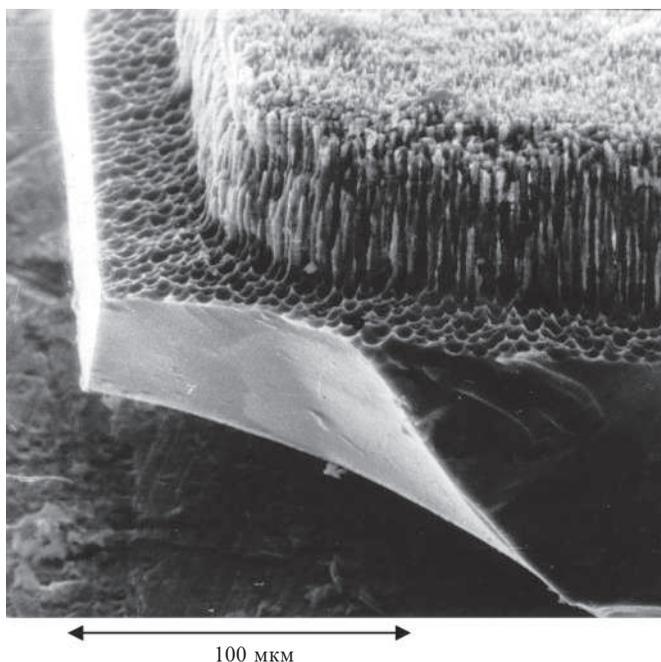


Рис. 4.2. Микрофотография поверхности пористого кремния, полученная сканирующим электронным микроскопом [16]

После травления слоя пористого кремния в плазме SF_6 — 96% с аргоном Ar — 4% в структуре поверхности обнаружено значительное количество атомов фтора и атомов водорода, играющих существенную роль в электрических, фотоэлектрических и адсорбционных свойствах пористого кремния [18].

В работе [19] исследована структура пористого кремния в глубине пористого слоя. Оказалось, что в объеме пористого кремния поры имеют гораздо меньший диаметр, чем на поверхности и распределение их было более равномерно. Помимо кристаллической фазы пористый материал содержит включения аморфной фазы, доля которой растет с ростом плотности тока анодной обработки [20]. Из анализа кристаллографических направлений используемых кристаллов кремния был сделан вывод, что поры имеют тенденцию к разрастанию и выстраиванию по основным кристаллографическим направлениям [21].

Удельная поверхность достигает максимального значения $1000 \text{ м}^2/\text{см}^3$ при пористости около 50% и при дальнейшем увеличении пористости падает [22]. Благодаря необычным физическим свойствам пористый кремний находит применение в различных областях полупроводниковой электроники [23].

Основное влияние на скорость роста слоя пористого кремния оказывает плотность тока [24]. Увеличение скорости роста пористого слоя при электрохимическом травлении кристаллического кремния обусловлено ростом концентрации ионов фтора в зоне реакции [25]. В последующем уменьшение скорости роста толщины слоев пористого кремния происходит из-за недостатка дырок в зоне протекания электрохимической реакции, что ограничивает протекание растворения кристаллического кремния [26]. Для увеличения скорости травления используется дополнительная подсветка, с помощью которой можно повысить концентрацию дырок в зоне реакции [27].

Кристаллические свойства пористого кремния зависят от типа подложки и условий получения материала. Исследования показали [28], что даже для слоев Por-Si с пористостью 70% диаграмма рентгеновского рассеивания близка к диаграмме идеального монокристалла. У образцов пористого кремния с высокой пористостью (более 70%) наблюдается лишь незначительное изменение параметра решетки.

Проведенные масс-спектрометрические исследования вторичных ионов позволили установить, что кроме кремния в химический состав пористой структуры входят: атомы водорода (от 3 до 45 ат%), кислорода (до 1–2 ат%), атомы фтора (1–5 ат%), атомы углерода (до 3 ат%) [29]. Другие элементы в структуре пористого кремния экспериментально не регистрировались. Обращает на себя внимание значительная концентрация водорода в исследуемых образцах Por-Si

[30]. Атомы фтора присутствуют в приповерхностной области структуры материала [31]. В глубине пористого материала и после плазмо-химической обработки поверхности пористого кремния масс-спектры содержат пики, принадлежащие кремнию.

Создание омических контактов для пористого кремния является одной из важнейших задач при разработке приборов на его основе. Для определения омичности контактов измерялись вольтамперные характеристики структур Me-Por-Si-C-Si-Me. Использовались как контакты щелевого типа, полученные напылением слоя алюминия на пористый кремний, так и контакты типа сэндвич — газо-прозрачный контакт из алюминия на пористом кремнии и напыленная пленка алюминия на поверхность кристаллического кремния [32].

Из анализа вольтамперных характеристик следует, что контакты к Por-Si могут обладать как выпрямляющими, так и омическими свойствами [33]. Омические контакты всегда реализовывались на образцах, полученных на кристаллическом кремнии с высоким уровнем легирования (ЭКЭС-0,01, ЭКДБ-0,03). На подложках с меньшей концентрацией примеси могут быть получены как омические (ЭКЭФ-7,5), так и выпрямляющие контакты (КДБ-10, ЭКЭФ-1,0).

Измерения эффекта Холла на низкоомных образцах макропористого кремния n -типа на подложках ЭКЭС-0,01 с омическими контактами в вакууме показало, что эффективная подвижность основных носителей составляет 25 ± 3 см²/Вс при концентрации их $(1,2 \pm 0,1) \times 10^{17}$ см⁻³. Впуск паров аммиака (донорный газ) с концентрацией 600 ppm в азоте привел к увеличению концентрации свободных электронов в 2–9 раз. Подвижность свободных электронов уменьшалась в 6–12 раз. На образцах Por-Si, полученных на подложках ЭКДБ-0,03 p -типа и имеющих дырочную проводимость адсорбция аммиака приводила к уменьшению концентрации дырок. На некоторых образцах пористого кремния на КДБ-10 наблюдали сначала уменьшение, а затем увеличение проводимости, что связано с изменением типа проводимости при адсорбции [34].

На рис. 4.3 представлены температурные зависимости эффективной концентрации и подвижности свободных электронов в образцах пористого кремния, измеренные в вакууме после предварительной адсорбции паров аммиака. При увеличении температуры измерений до значений 473 К наблюдается незначительное увеличение n и падение μ до значений 137 ± 3 см²/Вс (рис. 4.3). Однако в области температур, больших 473 К, происходит изменение типа проводимости.

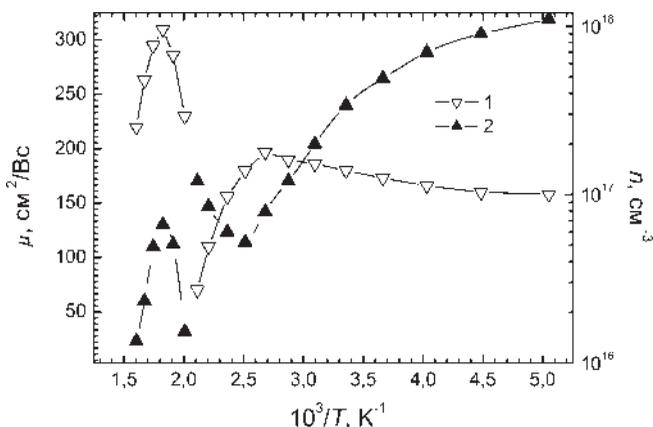


Рис. 4.3. Температурные зависимости эффективных значений концентрации (кривая 1) и подвижности (кривая 2) носителей тока в образце пористого кремния, измеренные в вакууме после адсорбции паров аммиака

мости образцов (изменение знака холловского напряжения) и резкие изменения концентрации и подвижности. Повторное измерение эффекта Холла в вакууме показало отсутствие указанных особенностей. Повторный выпуск паров аммиака приводит к повторению зависимостей (рис. 4.3). Аналогичные зависимости наблюдаются при адсорбции паров воды. Молекулы аммиака и воды являются полярными молекулами [35]. Впуск неполярных газов O_2 , CO , CO_2 , NO , NO_2 не приводил к указанным особенностям. Таким образом, температурная зависимость электрических свойств пористого кремния связана с адсорбцией паров полярных газов.

Образцы пористого кремния обладают значительной величиной емкости от 10 пФ до 30 нФ. В интервале смещений до 8 В емкость образцов пористого кремния не зависит от приложенного напряжения (рис. 4.4). Если слой монокристаллического кремния и алюминиевого контакта рассматривать в качестве обкладок конденсатора, то по формуле для емкости плоского конденсатора $C = 0,008855\epsilon s/d$ можно оценивать значение диэлектрической проницаемости ϵ . Анализ результатов емкостных измерений [36] показывает, что для образцов пористого кремния ϵ находится в интервале $2,3 \div 7,2$, что выше, чем величина ϵ , характерная для окисленного кремния [37].

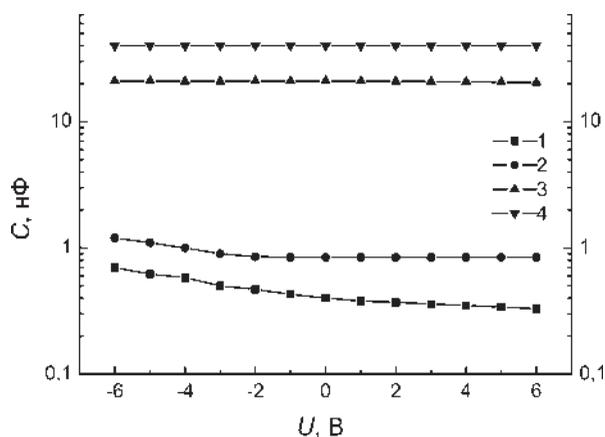


Рис. 4.4. Вольтфарадные характеристики образцов пористого кремния со средней пористостью 56% (1,2) и 68% (3,4), измеренные в вакууме (кривые 1, 3) и после адсорбции аммиака (кривые 2, 4)

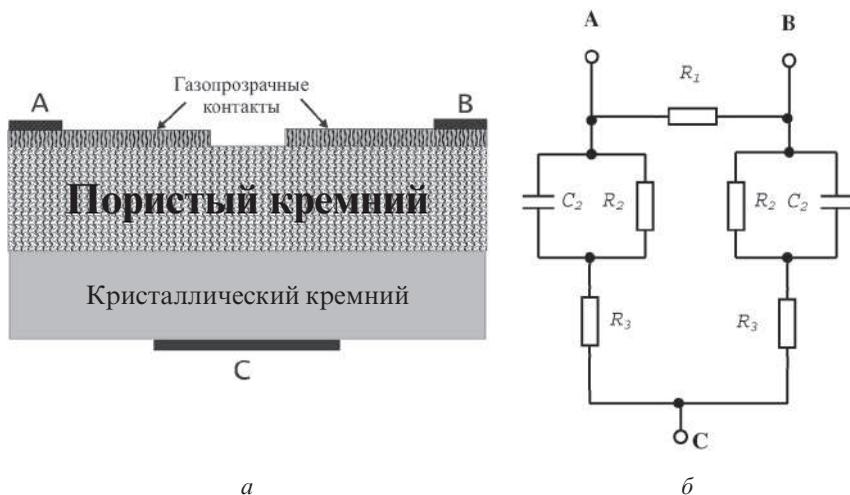


Рис. 4.5. Структура образца пористого кремния, сформированного на кристаллическом кремнии, с электрическими тонкопленочными газопрозрачными контактами из алюминия к пористому кремнию (A,B) и электрическим контактом из алюминия к кристаллическому кремнию (C) (a) и упрощенная эквивалентная электрическая схема этого образца пористого кремния (б)

На поверхность пористого кремния наносили газо-прозрачные планарные контакты щелевого типа (рис. 4.5, *a*). К подложке кремния создавали омический контакт. Упрощенная эквивалентная электрическая схема структуры кристаллический кремний — пористый кремний изображена на рис. 4.5, здесь А, В — верхние планарные контакты, С — контакт, созданный к кристаллическому кремнию. R_1 , R_2 — сопротивления пористого кремния вдоль и поперек поверхности, R_3 — сопротивление кристаллического кремния, C_2 — емкость между контактами А–С и В–С.

4.2. Адсорбционная чувствительность макропористого кремния

После электрохимической обработки кристаллического кремния в электролите на основе плавиковой кислоты и образования пористой структуры материала на поверхности кристаллического кремния эти образцы обнаруживали заметную чувствительность к адсорбции паров аммиака и воды [38].

Для более детального исследования газочувствительных свойств пористого кремния были изготовлены серии образцов, отличавшиеся между собой типом выбранного кристаллического кремния и условиями обработки. С каждой пластины кремния размером 60 мм можно было изготовить около 250 чувствительных элементов. Часть образцов подвергалась плазмохимической обработке сразу после окончания технологического процесса изготовления Por-Si, в результате которой поверхность обогащалась ионами фтора и водорода [39].

Образцы, полученные на разных типах подложек кристаллического кремния, отличались по электрическому сопротивлению на постоянном токе и величине емкости на порядки величин (от 10^{14} до 10^3 Ом и от 10 пФ до 40 нФ). Это отличие связано как с различной структурой пор, так и с типом проводимости используемой подложки, а также зависело от дополнительных обработок поверхности. Так отжиг в атмосфере кислорода при температурах 750 К приводил к увеличению сопротивления на постоянном токе до значений 10^{14} Ом. Напротив, отжиг в высоком вакууме приводил к росту величины проводимости материала.

Для всех исследованных образцов при комнатной температуре экспериментально наблюдается влияние адсорбции паров аммиака и воды на величину импеданса образцов. Этот факт представляет значительный практический интерес, так как обратимые изменения импеданса при взаимодействии с газами имеют место, как правило, при повышенных температурах [40]. Обнаруженная при комнатной температуре адсорбционная чувствительность к парам воды и аммиака [41] означает, что энергия связи адсорбата с поверхностью адсорбента составляет несколько единиц kT . Особенностью молекул воды и аммиака является то, что в отличие от всех исследованных газовых компонент они обладают значительным дипольным моментом (1,46 и 1,76 Дебая соответственно [35]).

Известно, что фторирование поверхности кристаллического кремния приводит к усилению степени переноса заряда δ в поверхностных комплексах при адсорбции паров воды и аммиака и усилению ионной проводимости по поверхности по эстафетному механизму при перекрытии волновых функций адсорбата. Поскольку пористая структура формируется в результате электрохимической обработки кристаллического кремния в электролитах на основе фтористо-водородной кислоты [42], то атомы фтора остаются в приповерхностной области пористого кремния после окончания такой обработки [43]. Концентрация атомов фтора зависит от режимов травления и на поверхности кремния может достигать 4 ат% [44]. Поэтому для усиления влияния адсорбции H_2O и NH_3 необходимо присутствие атомов фтора в структуре поверхности Por-Si [45].

Измерения адсорбционной чувствительности при комнатной температуре на постоянном и переменном токе на образцах макропористого кремния, полученных в разных условиях, выявило значительный разброс значений АЧ. У лучших образцов величина АЧ достигает максимального значения (10^{-2} отн. ед./ppm). При адсорбции паров аммиака наблюдаются изменения электрических параметров (проводимость, концентрация и подвижность носителей тока, емкость) материала как в сторону увеличения, так и уменьшения в зависимости от условий получения образцов и измерений. Увеличение температуры измерений уменьшает влияние адсорбции аммиака и воды и уже при 373 К адсорбция H_2O и NH_3 не приводит к заметным изменениям электрических параметров образцов.

В приповерхностном слое пористой структуры Por-Si возникает биографический двойной слой, связанный с комплексами Si-F-O [46]. Ло-

кальные электрические поля, вызванные дипольным моментом полярных газов, приводят к изменению зарядового состояния поверхностных центров на поверхности пористой структуры и электрических параметров мелкодисперсного полупроводникового материала. Согласно расчетам dy_s/dp (глава 2), максимального значения АЧ при адсорбции NH_3 следует ожидать в области слабого изгиба зон на поверхности в сторону обогащения электронами n -типа полупроводника.

Рассмотрим пористый полупроводник — кремний, полученный методом анодной электрохимической обработки. Как было установлено, поры в Por-Si представляют собой полые цилиндры в структуре кремния, параллельные друг другу и перпендикулярные к поверхности. Сопротивление между контактами А и В (рис. 4.5, б) в схеме измерений на постоянном токе можно заменить эквивалентным сопротивлением $R = (R_1^{-1} + (2R_2 + 2R_3)^{-1})^{-1}$. На переменном токе измерений эквивалентная емкость структуры C в сэндвич-режиме (измерения между контактами А и С) примерно равна емкости C_2 , а в планарном режиме измерений (измерения между контактами А и В) равна $C_2/2$. Импеданс эквивалентной RC цепочки структуры пористого кремния $Z = (\omega^2 C^2 + R^{-2})^{-0,5}$.

Будем искать величину адсорбционной чувствительности импеданса структур макропористого кремния в виде

$$\beta_Z = -Z^{-2}(\omega^2 C^2 \beta_C - R^{-2} \beta_R), \quad (4.1)$$

где β_C , β_R — величины АЧ емкости и сопротивления структуры. Сопротивление кристаллического кремния R_3 (использовались высокопроводящие подложки кремния) намного меньше сопротивлений пористой структуры R_1 , R_2 и его значением во многих случаях можно пренебречь [23]. Тогда, поскольку $R = (1/R_1 + 1/2R_2)^{-1}$, АЧ будет равна

$$\begin{aligned} \beta_R &= \frac{1}{R} \frac{dR}{dp} = - \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{2R_2} \right) \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{2R_2} \right)^{-2} \left(- \frac{1}{R_1^2} \frac{dR_1}{dp} - \frac{1}{(2R_2)^2} \frac{dR_2}{dp} \right) = \\ &= \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{2R_2} \right)^{-1} \left(\frac{\beta_{R1}}{R_1} + \frac{\beta_{R2}}{2R_2} \right). \end{aligned} \quad (4.2)$$

Рассмотрим отдельно величины компонент адсорбционной чувствительности β_{R1} , β_{R2} и β_C .

4.2.1. Адсорбционная чувствительность β_{R_1}

Сопротивление R_1 представляет собой сопротивление вдоль поверхности пористого материала. Рассмотрим упрощенную схему макропористого кремния, считая поры равномерно распределенными по поверхности между электрическими контактами (рис. 4.6). При этом обозначим через r — радиус поры, l — расстояние между центрами пор. В силу периодичности структуры сопротивление R_1 представляет собой сумму включенных сопротивлений R_{ij} и R_{ij}^* в виде сетки (рис. 4.7). Для используемых контактов щелевого типа чувствительный слой имеет геометрические размеры: d — толщина слоя пористого кремния, l_o — длина межэлектродного промежутка, h_o — ширина контакта. Между электродами по длине падает $m = l_o/l$ пор, по ширине контакта $n = h_o/l$ пор.

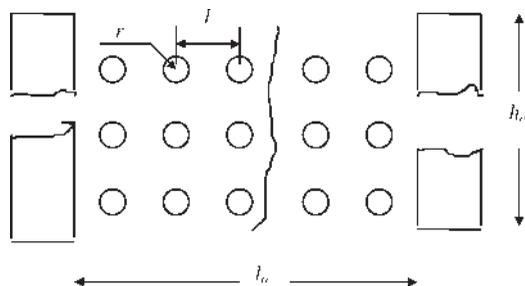


Рис. 4.6. Упрощенная схема структуры макропористого кремния (r — радиус поры, l — расстояние между центрами пор, h_o , l_o — ширина и длина межэлектродного промежутка)

При постоянном напряжении между анодом и катодом нетрудно видеть, что узлы, в которые включены сопротивления R_{ij}^* , находятся на эквипотенциальных линиях. Поэтому в соответствии с законами Кирхгофа ток через них не течет и эквивалентная схема представляет собой включенные последовательно и параллельно сопротивления R_{ij} . Величина эквивалентного сопротивления равна

$$R_{1j} = \sum_j R_{1j} = nR_0; \quad R_1 = \left\{ \sum_i (nR_0)^{-1} \right\}^{-1} = \frac{nR_0}{m}. \quad (4.3)$$

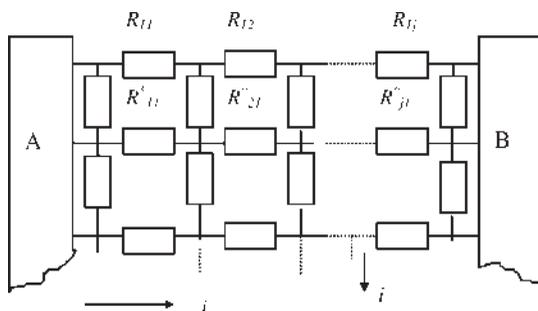


Рис. 4.7. Фрагмент схемы включения сетки сопротивлений вдоль структуры пористого кремния на постоянном токе измерений (A, B — контакты, R_{ij} , R_{ij}^* — сопротивления ячейки, сформированной четырьмя порами в структуре материала)

Таким образом, эквивалентное сопротивление схемы есть величина $R_o n/m$. Здесь R_o — величина сопротивления одной ячейки. Тогда

$$\beta_{R1} = \frac{1}{R_1} \frac{dR_1}{dp} = \frac{m}{R_o n} \frac{d(R_o n/m)}{dp} = \frac{1}{R_o} \frac{dR_o}{dp}. \quad (4.4)$$

Следовательно, АЧ слоя пористого кремния зависит от способности одной ячейки изменять свое сопротивление при адсорбции. Увеличение ширины межэлектродного промежутка (увеличение m) и уменьшение длины между электродами (уменьшение n) имеют смысл лишь с точки зрения уменьшения сопротивления слоя, а на величину АЧ не влияют.

Рассмотрим сопротивление четверти одной ячейки (рис. 4.9), показанной на рис. 4.8. Общее сопротивление ячейки можно представить состоящим из параллельно соединенных двух последовательно включенных сопротивлений R_o . Нетрудно видеть, что сопротивление ячейки равно $R_o^* = R_o$. Таким образом, необходимо исследовать зависимость сопротивления R_o от технологических факторов изготовления и способность этого сопротивления изменять свою величину в результате адсорбции газов. Геометрия изучаемой структуры представлена на рис. 4.9. Здесь расстояние r_i обозначает зону собственного полупроводника, разделяющего p -тип и n -тип проводимости кристалла кремния. В общем случае, может реализоваться три области проводимости. Для подложек n -типа при хемосорбции паров воды и аммиака наблюдается искривление зон вниз (донорное влияние адсорбата), поэтому будет только n -тип

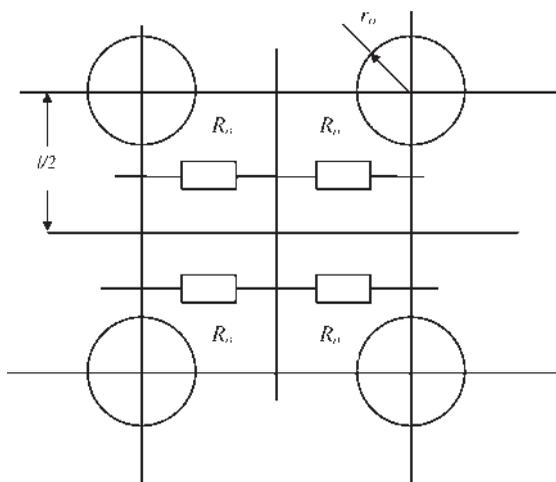


Рис. 4.8. Электрическая схема одной ячейки между четырьмя порами макропористого кремния (l — расстояние между центрами пор, r_o — радиус поры, R_o — сопротивление четверти поры)

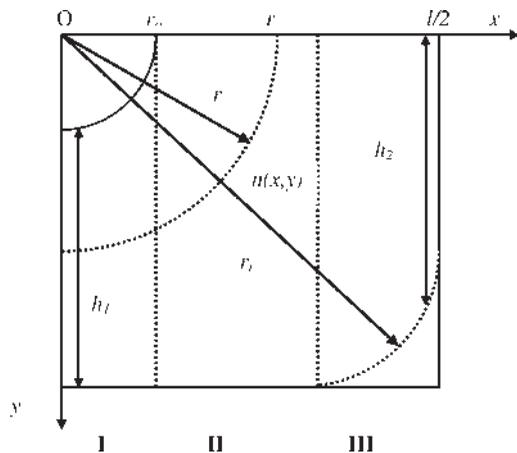


Рис. 4.9. Геометрия четверти изучаемой структуры ячейки макропористого кремния (пояснения в тексте)

проводимости. Для p -типа полупроводника возможен случай p -типа проводимости при обеднении дырками вблизи пор и случай инверсии проводимости. Как показывают данные химического анализа состава, приповерхностная область может быть сильно гидрогенизирована [47]. Следовательно, пора окружена высокоомным слоем а-Si:H и на расстоянии большем r_i может реализоваться n - или p -тип подложки. Изменение радиуса r_i существенно изменяет распределение носителей в межпоровом пространстве и таким образом влияет на величину АЧ.

Рассмотрим n -типа кремний, в котором параметр r_i всегда больше, чем $l/2$. В этом случае при адсорбции донорных газов реализуется n -канал проводимости. Контактующая с газом поверхность представляет собой четверть цилиндра (вид сверху — четверть круга), содержащую поверхностные состояния биографического и адсорбционного происхождения. При адсорбции донорного газа величина поверхностного потенциала убывает радиально относительно центра O . Изменения поверхностного потенциала y_s для кристаллического кремния могут быть описаны формулой [48]

$$y_s(r) = y_{so} + A(r - r_o)^2, \quad (4.5)$$

где $A = L_d^2(\lambda - \lambda^{-1})$, y_{so} — величина изгиба зон на поверхности поры, радиус r равен $(x^2 + y^2)^{0,5}$, x , y — координаты на поверхности [48].

При этом r всегда больше r_o , $\sqrt{x^2 + y^2} > r_o$.

В случае сильной гидрогенизации приповерхностной области кремния величина поверхностного изгиба зон описывается формулой [49]:

$$y_s(r) = y_{so} \exp \left[-\theta \left(\sqrt{x^2 + y^2} - r_o \right) \right], \quad (4.6)$$

где $\theta = (e^2 g / \epsilon_o \epsilon_r) = 10^{-5} \text{ см}^{-1}$, $\epsilon_r = 11,6$, $g = 10^{15} \text{ см}^{-3} \text{ эВ}^{-1}$ [49].

Таким образом, на каждом равноудаленном расстоянии r от центра O (рис. 4.9) величина поверхностного потенциала будет одинакова, что означает равное значение концентрации электронов в этих точках.

Сопротивление R_o представляется в виде

$$R_o = \frac{1}{en\mu_n} \frac{(l/2)}{(dl/2)} = \frac{1}{en\mu_n d}, \quad (4.7)$$

где n , μ_n — эффективные значения концентрации свободных электронов и их подвижности. Тогда

$$\beta_{Ro} = \frac{1}{edn} \frac{d(edn)^{-1}}{dc} + \frac{1}{ed\mu_n} \frac{d(ed\mu_n)^{-1}}{dc} = -(\beta_n + \beta_\mu). \quad (4.8)$$

Полученный результат означает, что величина АЧ не зависит от толщины слоя пористого кремния при прочих равных условиях.

Если считать, что концентрация электронов в полупроводнике описывается положением уровня Ферми, то для зависимости $n(x, y)$ имеем

$$n(x, y) = n_o \exp(y_s) = n_o \exp[y_{so} + A(\sqrt{x^2 + y^2} - r_o)] \quad (4.9)$$

и с учетом (4.6)

$$n(x, y) = n_o \exp(y_s) = n_o \exp\{y_s \exp[-\theta(\sqrt{x^2 + y^2} - r_o)]\}. \quad (4.10)$$

Величину концентрации свободных электронов n , характеризующую ячейку, будем искать следующим образом. По строке «у» сопротивления включены параллельно, поэтому проводимость ячейки будет равна сумме проводимостей $\sigma(x, y)dy$. По строке «х» сопротивления включены последовательно, поэтому общее сопротивление равно сумме $\rho(x, y)dx$. Исходя из этого, можно записать

$$n = \frac{1}{ds} n_o \exp(y_s) \left\{ \frac{1}{G_1} + \frac{1}{G_2} \right\}, \quad (4.11)$$

где ds — объем изучаемой структуры,

$$G_1 = \int_0^r \left[\int_{1/2-(r-x)}^{1/2} \exp \left\{ A \left[\sqrt{x^2 + y^2} - r_o \right]^2 \right\} dy \right] dx, \quad (4.12)$$

$$G_2 = \int_r^{1/2} \left[\int_0^{1/2} \exp \left\{ A \left[\sqrt{x^2 + y^2} - r_o \right]^2 \right\} dy \right] dx. \quad (4.13)$$

Величину β_n в случае сохранения кристаллических свойств поверхности пористого кремния можно представить в виде

$$\begin{aligned} \beta_n &= \frac{1}{n} \frac{dn}{dy_s} \frac{dy_s}{dp} = \frac{ds}{n_o \exp(y_s) \{G_1^{-1} + G_2^{-1}\}} \times \\ &\times \frac{d \left((ds)^{-1} n_o \exp(y_s) \{G_1^{-1} + G_2^{-1}\} \right) dy_s}{dy_s} \frac{dy_s}{dc} = \frac{dy_s}{dc}. \end{aligned} \quad (4.14)$$

Из (4.14) следует, что АЧ определяется только поверхностными свойствами материала и не зависит от геометрии и свойств объема. Величина dy_s/dp аналогична приведенной в формуле (2.18).

При сильной гидрогенезации приповерхностного слоя пористой структуры концентрация свободных электронов n равна:

$$n = \frac{1}{ds} n_o \left\{ \frac{1}{G_1} + \frac{1}{G_2} \right\}, \quad (4.15)$$

$$G_1 = \int_0^r \left[\int_{l/2-(r-x)}^{l/2} \exp \left\{ y_{so} \exp \left[-\theta \left(\sqrt{x^2 + y^2} - r_o \right) \right] \right\} dy \right]^{-1} dx, \quad (4.16)$$

$$G_2 = \int_r^{l/2} \left[\int_0^{l/2} \exp \left\{ y_{so} \exp \left[-\theta \left(\sqrt{x^2 + y^2} - r_o \right) \right] \right\} dy \right]^{-1} dx. \quad (4.17)$$

Тогда величину АЧ можно представить в виде

$$\begin{aligned} \beta_n &= \frac{1}{n} \frac{dn}{dy_s} \frac{dy_s}{dp} = \frac{ds}{n_o \{G_1^{-1} + G_2^{-1}\}} \frac{d \left((ds)^{-1} n_o \{G_1^{-1} + G_2^{-1}\} \right)}{dy_s} \frac{dy_s}{dc} = \\ &= \frac{1}{\{G_1^{-1} + G_2^{-1}\}} \frac{d \left[G_1^{-1} + G_2^{-1} \right]}{dy_s} \frac{dy_s}{dc}. \end{aligned} \quad (4.18)$$

Из анализа формулы (4.18) следует, что АЧ не зависит от толщины слоя d и концентрации свободных электронов в отсутствие изгиба зон на поверхности n_o . Производная по y_s в интегралах (формулы 4.16, 4.17) дает дополнительный коэффициент $\exp[-\theta(\sqrt{x^2 + y^2} - r_o)]$. Абсолютная величина чувствительности β_n для донорного газа всегда положительна для кремния n -типа. При увеличении концентрации молекул донорного газа на поверхности растет размер области повышенной электронной проводимости вблизи поры. При уменьшении величины межпорового расстояния $\zeta = (l/2) - r_o$ увеличивается влияние приповерхностной области поры на электропроводность полупроводника. В этом случае должна расти адсорбционная чувствительность.

Рост концентрации адсорбированного донорного газа приводит к сужению канала дырочной проводимости (рис. 4.10, *а*). При определенных условиях (прежде всего для случая малых значений межпорового расстояния ζ) может происходить соединение зон электронной проводимости в кремнии *p*-типа с образованием инверсионного канала (рис. 4.11, *б*) [50]. В таком случае знак АЧ будет положительным.

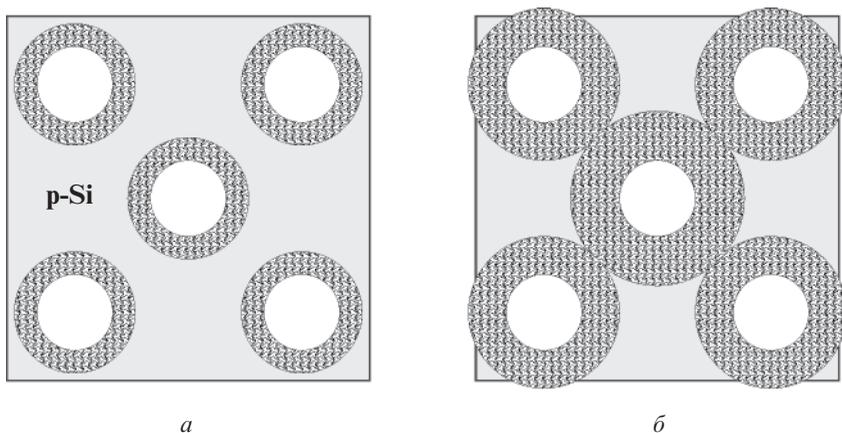


Рис. 4.10. Формирование (*а*) и слияние (*б*) зон повышенной электронной проводимости областей вокруг пор (инверсия проводимости) при адсорбции донорного газа в пористом кремнии *p*-типа

Поверхность пористого кремния является сильно рассеивающей для носителей заряда [51]. Величина подвижности определяется выражением

$$\mu_n = \mu_{no} \left\{ 1 + b / [ey_{so} / kTE_s] \right\}, \quad (4.19)$$

здесь μ_{no} — подвижность в объеме слоя, параметры b , E_s определяют область пространственного заряда [52]. Тогда величина составляющей компоненты АЧ β_μ составит:

$$\begin{aligned} \beta_\mu &= \mu_n^{-1} d\mu_n / dp = [\mu_{no} \{ 1 + b / [ey_{so} / kTE_s] \}]^{-1} \times \\ &\times d[\mu_{no} \{ 1 + b / [ey_{so} / kTE_s] \}] / dy_{so} \cdot dy_{so} / dc = \end{aligned}$$

$$= \{1 + b/[ey_{so}/kTE_s]\}^{-1} \{-b/[ey_{so}^2/kTE_s]\} dy_{so}/dc. \quad (4.20)$$

Величина β_μ будет отличаться от рассмотренной ранее величины dy_{so}/dc (глава 2) множителем, зависящим от величины поверхностного потенциала. При этом знак величины АЧ будет противоположным величине dy_{so}/dp . Если $b/[ey_{so}/kTE_s] < 1$, то с ростом величины поверхностного потенциала множитель γ_μ уменьшается по абсолютной величине, как y_{so}^{-2} . В противном случае β_μ уменьшается линейно с ростом потенциала. Особенности величины производной dy_{so}/dp рассмотрены в главе 2. Из полученных данных следует, что наибольшее влияние адсорбции газа на подвижность полупроводника следует ожидать при значении параметра r , большем 0,2. Это реализуется в высоколегированных исходных образцах с размерами между порами, близкими к длине свободного пробега. При этом величина АЧ определяется, в основном, вкладом β_μ .

Знак адсорбционной чувствительности β_μ отрицательный, независимо от типа проводимости пористого кремния. С ростом концентрации адсорбированных молекул аммиака на поверхности происходит уменьшение подвижности вследствие увеличения рассеяния носителей поверхностью пористого кремния [53]. Исключение составляет случай значений параметра r , близких к 1, при значениях поверхностного потенциала близких к нулю [54].

Поскольку величины β_n и β_μ суммируются при определении β_{Ro} , то абсолютная величина АЧ будет зависеть от величин и знаков этих компонент. Для увеличения АЧ необходимо, чтобы β_n и β_μ имели одинаковый знак. Это реализуется в случае обеднения поверхности основными носителями тока и при образовании инверсионного канала в высоколегированных образцах с расстоянием между порами, близким к длине свободного пробега носителей тока.

В других случаях АЧ будет определяться разностью β_n и β_μ . Знак АЧ зависит от большей по модулю величины. При значительных расстояниях между порами проводимость слабо будет зависеть от протекания адсорбционно-десорбционных процессов. При приближении к нулю параметра ζ в образцах с гидрогенизированной приповерхностной областью должен наблюдаться резкий подъем АЧ. При сохранении кристаллических свойств поверхности АЧ зависит от параметров поверхности пористого кремния. Наибольшей

величины АЧ достигает в области значений поверхностного потенциала, близких к нулю (глава 2).

Особый интерес вызывает случай инверсионной проводимости при значениях параметра ζ , при которых происходит перекрывание зон инверсии (рис. 4.10, б). При этом могут происходить значительные изменения проводимости образца от высокопроводящего до изолирующего состояния. В этом случае знаки компонент АЧ совпадают.

4.2.2. Адсорбционная чувствительность β_{R_2}

В сэндвич-режиме, при газопрозрачных электродах ток течет через сопротивление R_2 (рис. 4.5). Если считать, что поры расположены равномерно по поверхности Por-Si , то можно показать, что АЧ определяется свойствами одной ячейки. Так же как и в предыдущем случае, искривление зон приведет к различным значениям концентрации и подвижности носителей в приповерхностной зоне поры. Сопротивление R_2 пористого кремния равно сопротивлению r_i многочисленных нитей кристаллического кремния, включенных параллельно.

Для одной нити с эффективным значением удельного сопротивления $\rho(z)$ ее сопротивление r_i можно вычислить, проинтегрировав $\rho(z)$ по z :

$$r_i = \int_0^d \rho(z) s(z)^{-1} dz. \quad (4.21)$$

Здесь z — расстояние от поверхности в глубь материала, $\rho(z)$ — удельное сопротивление, $s(z)$ — зависимость площади сечения нити от z , d — длина нити. Величина $\rho(z)$ определяется через удельную проводимость $\sigma(z)$, которая связана интегральной зависимостью с концентрацией электронов $n(x, y)$ и подвижностью $\mu(x, y)$:

$$\rho(z) s(z)^{-1} = G^{-1} = \left(\iint_{s(z)} en(x, y) \mu(x, y) ds \right)^{-1}. \quad (4.22)$$

Сопротивление R_2 состоит из параллельно включенных сопротивлений r_i и его значение равно

$$R_2 = \left(\sum_{i=1}^n \frac{1}{r_i} \right)^{-1}.$$

В общем случае, расчет АЧ β_{R_2} представляет сложную задачу. Для однородных структур пористого кремния, у которых для всех срезов концентрация и подвижность носителей примерно одинаковы при всех значениях z канала площадью $s(z) = const$, АЧ определяется параметрами одной нити. В этом случае величина АЧ определяется выражением

$$\beta_{R_2} = \frac{1}{R_2} \frac{dR_2}{dp} = \frac{1}{r_i} \frac{dr_i}{dp} = -\frac{1}{G} \cdot \frac{dG}{dy_{so}} \cdot \frac{dy_{so}}{dp}. \quad (4.23)$$

При уменьшении сечения нити производная dG/dy_{so} в (4.23) растет в результате увеличения вклада поверхностной проводимости при адсорбции на поверхности пористого кремния, что приводит к увеличению АЧ при одинаковых других условиях. Кроме этого, параметр β_{R_2} (формула 4.23) определяется величиной dy_{so}/dp , максимальное значение которой зависит от значения поверхностного потенциала, энергии связи и концентрации адсорбата на поверхности (глава 2).

Подвижность носителей заряда также определяется значением поверхностного изгиба зон на поверхности пористой структуры. Наибольшие изменения подвижности должны наблюдаться непосредственно у поверхности поры. При уменьшении толщины нити до значений L_b будет увеличиваться модуляция подвижности с ростом положительных значений y_s и с увеличением параметра r [55].

4.2.3. Адсорбционная чувствительность β_C

Образцы пористого кремния имеют значительную величину емкости, которая при адсорбции паров аммиака изменяется в десятки раз. Изучение вольтфарадных характеристик показало, что эквивалентная емкость образцов слабо зависит от напряжения, приложенного к структуре (рис. 4.4). Это говорит о том, что физическая природа емкости не связана с наличием диодных структур. Величина емкости увеличивается при росте значения удельной поверхности материала [56]. Одной из обкладок конденсатора выступает матри-

ца кристаллического кремния, второй может быть свободная поверхность Por-Si. Поскольку газо-прозрачные металлические электроды не нанесены на всю поверхность материала, а только на его верхнюю часть (рис. 4.11, *a*), то большая величина емкости не может быть объяснена вкладом зоны 1 (рис. 4.11, *б*), так как величина поверхности мала.

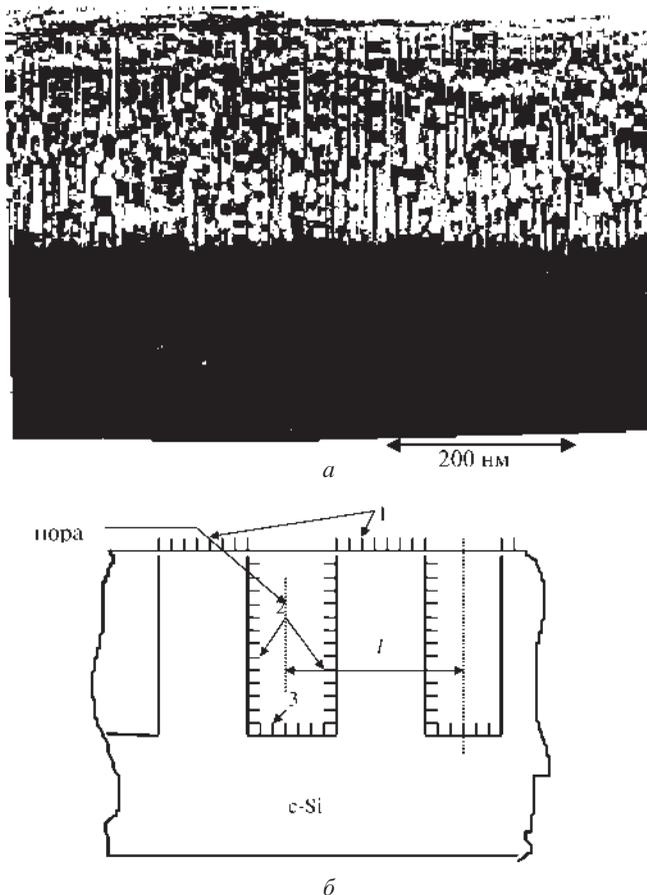


Рис. 4.11. Микрофотография торца скола образца пористого кремния (*a*) [62] и геометрическая схема образования емкости образцов (*б*) (1 — поверхность кремния, 2 — боковые поверхности поры, 3 — дно поры, l — расстояние между порами)

При адсорбции паров воды и аммиака на поверхности пор формируется значительная плотность поверхностных состояний. При малых размерах пор возможна конденсация паров воды и образование жидкости в капиллярах [57]. При этом формируется капиллярное гидростатическое давление и реализуется ионный перенос. Однако даже при больших порах вода, адсорбируясь на поверхности, приводит к ионной проводимости вдоль поверхности кристаллического кремния [58]. Поэтому второй обкладкой конденсатора можно считать всю поверхность пористого кремния. В инертной газовой среде, в которой плотность состояний незначительна, емкость связана с зонами 1, 3 (рис. 4.11, б).

При адсорбции паров воды и аммиака имеет место ионная проводимость вдоль поверхности кремния [59]. С этим, по-видимому, связано наблюдающееся экспериментально увеличение величины емкости с ростом давления газа [60]. Следует отметить, что только адсорбция паров воды и аммиака вызывает изменения емкости, в то время как другие исследованные газы не приводят к ее изменению.

Как следует из проведенных измерений, при адсорбции водорода с концентрацией 2,3 об% в азоте особой чистоты при комнатных температурах не наблюдается каких-либо существенных изменений электрических параметров пористого кремния. Это связано с тем, что водород хемосорбируется лишь при температурах более 400 К с образованием глубоких уровней [61].

Адсорбция газов окислителей O_2 , NO , NO_2 также не вызывает заметных изменений импеданса образцов пористого кремния при комнатных температурах. И только отжиг полупроводниковых структур пористого кремния на воздухе при температурах более 600 К приводит к изменению величин емкости и сопротивления [62]. При этом в результате отжига величина емкости, как правило, уменьшается. Таким образом, из полученных данных следует, что только контакт с полярными молекулами аммиака и воды вызывает изменения электрической емкости образцов.

Для простоты рассуждений рассмотрим случай равномерного распределения пор по поверхности. Тогда емкости от каждой ячейки будут включены параллельно, и суммарная емкость C составит

$$C = \sum_i \sum_j (C_{1ij} + C_{2ij}) = mn(C_1 + C_2). \quad (4.24)$$

Здесь m , n — число пор, находящихся вдоль по длине и поперек по ширине между электродами, C_1 , C_2 — емкости ячеек в зонах 2 и 3

(рис. 4.11, б). Емкостью зоны 1 пренебрегаем из-за ее малой величины и отсутствия изменений при адсорбции газа.

Тогда величина емкостной компоненты АЧ будет равна:

$$\beta_c = \frac{1}{C} \frac{dC}{dp} = \frac{1}{mn(C_1 + C_2)} \frac{d[mn(C_1 + C_2)]}{dc} = \frac{1}{C_1 + C_2} \frac{d(C_1 + C_2)}{dc}. \quad (4.25)$$

Таким образом, величина АЧ определяется свойствами ячейки, сформированной в пористой структуре.

Рассмотрим отдельно величины емкостей, формируемых зонами 2 и 3. Конденсатор C_1 связан с геометрией поры: одна обкладка его имеет радиус поры r_o , вторая равна половине межпорового расстояния $r = l/2$. Емкость C_2 связана с дном поры и также связана с радиусом поры r_o . Из электротехнических соображений величины этих емкостей можно записать:

$$C_1 = \frac{\varepsilon\varepsilon_o d}{\ln[r_1/r_2]}, \quad (4.26)$$

$$C_2 = \frac{\varepsilon\varepsilon_o}{\pi r_o^2 l (r_1 - r_o)}. \quad (4.27)$$

Последовательно к этим емкостям включены емкость области пространственного заряда [63]. Величина удельной емкости ОПЗ равна [64]

$$C^* = \sqrt{\frac{en_i}{2kT}} \frac{[1 - \exp(y_s)]}{F(y_s, \lambda)}. \quad (4.28)$$

Поэтому можно записать:

$$C_{1o} = \frac{\varepsilon\varepsilon_o d}{\ln[r_1/(r_1 + L_d)]}; \quad C_{1ОПЗ} = \varepsilon\varepsilon_o d 2\pi r_o C^*;$$

$$C_{2o} = \frac{\varepsilon\varepsilon_o \pi r^2}{r_1 - r_o - L_d}; \quad C_{2ОПЗ} = \varepsilon\varepsilon_o \pi r^2 C^*.$$

Емкости C_{1o} и C_{2o} и емкости $C_{1ОПЗ}$ и $C_{2ОПЗ}$ включены параллельно, поэтому их можно заменить суммой:

$$C_o = C_{1o} + C_{2o} = \varepsilon\varepsilon_o \left(\frac{d}{\ln[r_1/(r_o + L_d)]} + \frac{\pi r^2}{r_1 - r_o - L_d} \right), \quad (4.29)$$

$$C_{ОПЗ} = C_{1ОПЗ} + C_{2ОПЗ} = \varepsilon\varepsilon_o \pi C^* (r_o^2 + 2r_o d). \quad (4.30)$$

Суммарная исследуемая емкость равна

$$C = \frac{C_o C_{ОПЗ}}{(C_o + C_{ОПЗ})}. \quad (4.31)$$

В результате протекания адсорбционно-десорбционных процессов происходит изменение емкости C за счет, в основном, изменения параметров области пространственного заряда, а величина C_o остается неизменной. Поэтому для определения АЧ необходимо найти производную от $C_{ОПЗ}$ по y_s :

$$\frac{dC_{ОПЗ}}{dy_s} = \frac{d \left[\frac{C_o C_{ОПЗ}}{(C_o + C_{ОПЗ})} \right]}{dy_s} = \frac{C_o^2}{(C_o + C_{ОПЗ})^2} \cdot \frac{dC_{ОПЗ}}{dy_s}, \quad (4.32)$$

где

$$\begin{aligned} \frac{dC_{ОПЗ}}{dy_s} = \varepsilon\varepsilon_o \sqrt{\frac{en_i}{2kT}} (r_o^2 + 2r_o d) \times \\ \times \left[-\exp(y_s) F(y_s, \lambda) + (1 - \exp(y_s)) F^2(y_s, \lambda) \frac{dF(y_s, \lambda)}{dy_s} \right]. \end{aligned} \quad (4.33)$$

Тогда величину емкостной компоненты АЧ можно представить в виде

$$\beta_c = \frac{1}{C} \frac{dC}{dp} = \frac{C_o}{(C_o + C_{ОПЗ})} \frac{dC_{ОПЗ}}{dy_s} \frac{dy_s}{dc}. \quad (4.34)$$

Несмотря на значительную величину $C_{ОПЗ}$, АЧ будет зависеть от емкости C_o , которая меньше емкости $C_{ОПЗ}$. В знаменателе формулы (4.34) вкладом C_o можно пренебречь. Уменьшение разности $r_1 - r_o$ приводит к росту C_o и, таким образом, к увеличению АЧ при одинаковых других параметрах.

4.2.4. Анализ адсорбционной чувствительности пористого кремния

На рис. 4.12 представлены результаты численных расчетов параметров β_{R1} , β_{R2} , β_C при одинаковом значении dy_s/dp в зависимости от параметра $r/l = (c/\pi)^{0,5}$, где c — средняя пористость образца. С ростом r/l имеет место увеличение β_{R1} , β_{R2} , β_C и, как следствие, увеличение АЧ при одинаковых остальных условиях. Экспериментальные значения АЧ имеют большее значение при росте средней пористости образцов (точки на рис. 4.12).

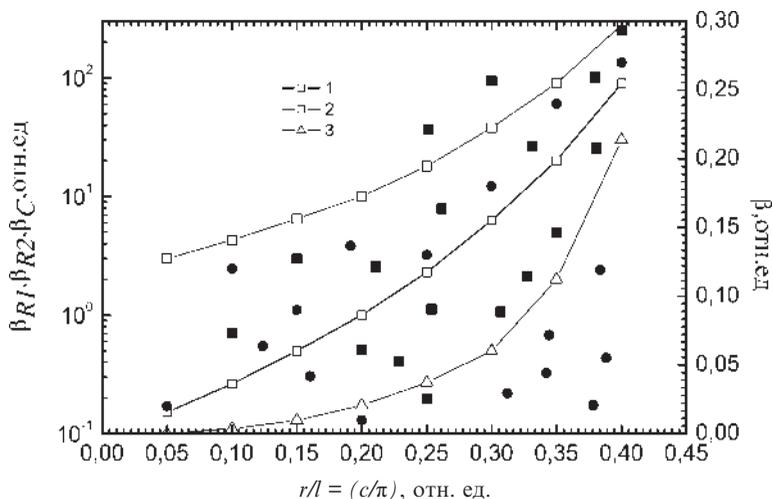


Рис. 4.12. Расчетные зависимости β_{R1} , β_{R2} , β_C (кривые 1, 2, 3 соответственно) и экспериментальные значения адсорбционной чувствительности на постоянном токе (точки ■) и переменном токе (точки ●) измерений от параметра $r/l = (c/\pi)^{0,5}$, где c — средняя пористость образца

Величина АЧ β_Z определяется разностью β_R и β_C (формула 4.1). Для увеличения АЧ необходимо, чтобы величины компонент адсорбционных чувствительностей складывались. С ростом частоты измерений вклад величины β_C растет. При величинах сопротивления пористого кремния на постоянном токе более 10^9 Ом в образцах со значением емкости более 100 пФ величиной β_R на частотах более 10 кГц можно пренебречь, а величина АЧ будет определяться вкладом толь-

ко β_C . Это реализуется в высокопористых окисленных структурах Por-Si ($c > 56\%$). Напротив, в образцах со средней пористостью (менее 25%), при высокой проводимости кристаллического кремния основной вклад будет вносить величина β_R . Из рассмотренных формул АЧ для пористого кремния следует, что величина β_μ имеет отрицательный знак во всех случаях при адсорбции паров аммиака, кроме случая, когда параметр r близок к единице.

Знак величины β_n зависит от типа проводимости слоя пористого кремния. На подложках кремния n -типа знак АЧ должен быть положительным при адсорбции донорных молекул воды и аммиака. Если механизм модуляции проводимости связан с изменением проводимости p -канала, то знак АЧ отрицательный.

Знак величины β_C определяется величиной поверхностного потенциального барьера. Если имеет место обеднение электронами на поверхности полупроводника, то при увеличении концентрации донорного газа знак β_C будет отрицательным. В области слабого обогащения поверхности электронами, напротив, положительным.

Поскольку величина импеданса зависит от частоты измерений, то увеличение ω приведет к росту вклада β_C . При различных знаках β_R и β_C на определенной частоте может выполняться условие:

$$\beta_Z = \omega^2 C^2 \beta_C - R^2 \beta_R = 0. \quad (4.35)$$

В этом случае не должен наблюдаться отклик величины импеданса Z на адсорбцию, хотя в отдельности абсолютные величины β_R и β_C могут быть значительны.

Как следует из исследований морфологии поверхности пористого кремния (рис. 4.2), на кристаллах n -типа формируется Por-Si с крупными порами. Величина емкости таких структур незначительна и составляет несколько десятков пикофарад. При адсорбции паров аммиака с концентрацией 10 ppm величина n возрастает в 11 раз, величина μ_n падает в 6 раз, а величина емкости практически не изменяется.

С ростом средней пористости до 30% емкость образцов достигала десятков нанофарад и при адсорбции NH_3 возрастала в 6–12 раз. Подвижность в большинстве исследованных образцов при адсорбции аммиака уменьшалась в 16 раз. Это свидетельствует о том, что поверхность пор существенно влияет на рассеивание носителей заряда [65].

Для измерений на постоянном токе были подобраны образцы, обладавшие наибольшей АЧ. Они были изготовлены на кристаллах

p -типа, у которых величины β_n и β_{μ} имели отрицательный знак. Образцы имели область максимальной чувствительности при концентрациях аммиака около 400 ppm (рис. 4.13, кривая 1).

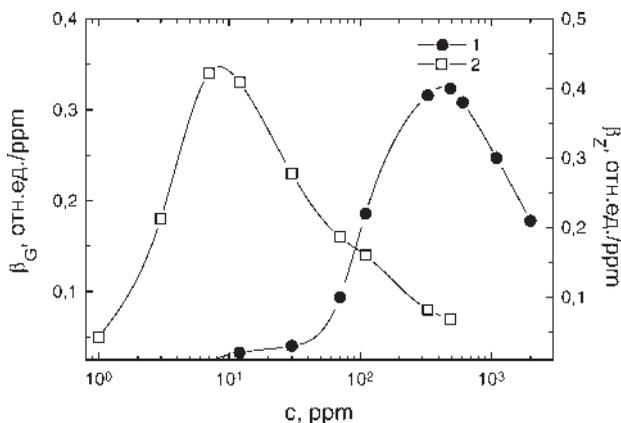


Рис. 4.13. Зависимости АЧ на постоянном (кривая 1) и переменном (частотой 30 кГц) токах от концентрации аммиака, полученные на образцах пористого кремния при комнатной температуре измерений

При измерениях на частотах 30 кГц у образцов с наибольшим значением емкости был получен максимум АЧ в области микроконцентраций газа (рис. 4.13, кривая 2). При этом основной вклад в АЧ вносила величина β_C , поэтому такие чувствительные адсорбционные элементы следует отнести к датчикам емкостного типа.

4.3. Адсорбционная чувствительность микропористого кремния

При изучении электронных свойств микропористого кремния было замечено, что на контактах щелевого типа некоторых образцов появляется электродвижущая сила (ЭДС) U . Эти структуры имели пористость более 12 %. Причем в образцах, имеющих более высокую степень пористости, ее величина была значительно больше, чем в образцах с меньшей степенью пористости. Значение ЭДС при пористости 43% достигало в отдельных случаях значений 35 мВ.

После прогрева образцов при температуре более 423 К в высоком вакууме величина U при комнатной температуре уменьшалась и составляла 3 мВ. Если такой образец в вакууме осветить белым светом интенсивностью $E = 130$ лк, наблюдается рост во времени величины U до значений +27 мВ (рис. 4.14 кривая 1). При адсорбции аммиака с концентрацией 490 ppm в азоте особо чистом наблюдались сначала уменьшение величины U до нуля, затем инверсия знака U и далее уменьшение величины U до значений — 25 мВ (рис. 4.14, кривая 2). Из спектра исследованных газов (O_2 , NO , NO_2 , CO , CO_2 , CH_4) только адсорбция паров аммиака приводила к изменению электронных параметров материала и величины U . При последующем освещении образца значение U увеличивалось до +5 мВ (рис. 4.14, кривая 3).

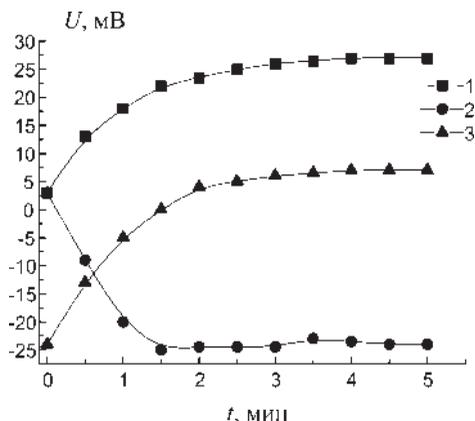


Рис. 4.14. Кинетика изменения величины электродвижущей силы U при освещении белым светом интенсивностью 130 лк в вакууме (1), адсорбции паров аммиака с концентрацией 490 ppm в темноте (2) и при освещении той же интенсивностью после адсорбции аммиака (3)

На рис. 4.15 представлены вольтамперные характеристики, измеренные в темноте в вакууме после прогрева образцов при температуре 373 К (кривая 1), при освещении белым светом с освещенностью 130 лк в вакууме (кривая 2) и после адсорбции паров аммиака концентрацией 490 ppm в темноте (кривая 3). Тот факт, что кривая вольтамперной характеристики не проходит через ноль напряжения

свидетельствует о том, что материал содержит внутреннее электрическое поле, величина и знак которого зависят от условий измерения (освещение или адсорбция аммиака).

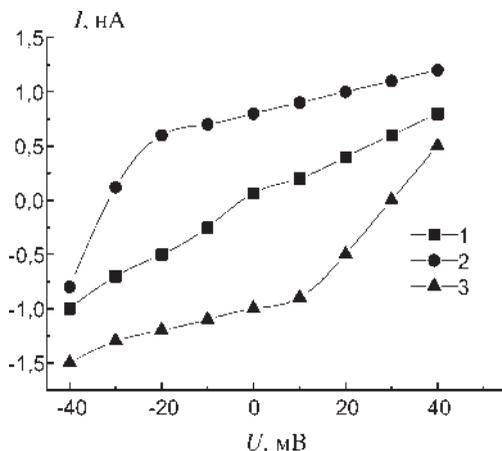


Рис. 4.15. Вольтамперные характеристики структуры микропористого кремния в темноте в вакууме после прогрева образцов при температуре 373 К (1), при освещении белым светом интенсивностью 130 лк в вакууме (2) и после адсорбции аммиака с концентрацией 490 ppm (3)

После предварительной адсорбции аммиака, с ростом температуры измерений наблюдается уменьшение значения U по абсолютной величине (рис. 4.16, кривая 1). При температурах 423 К в высоком вакууме значение U снова составляет +5 мВ. Охлаждение в вакууме до комнатных температур сохраняет это значение ЭДС (рис. 4.16, кривая 2). При освещении материала белым светом интенсивностью 130 лк в процессе нагрева (кривая 3) и охлаждения (кривая 4) в вакууме кривые смещаются в область положительных значений ЭДС.

Изучение морфологии поверхности образцов с микропористой структурой показали, что тело кремния пронизано порами цилиндрического типа [23]. При этом на поверхности исследованных структур пористого кремния с максимальным значением ЭДС наблюдаются характерные неоднородные области с повышенной и пониженной пористостью, различным диаметром пор и разным их взаимным расположением на поверхности (рис. 4.17). Все это свидетельствует

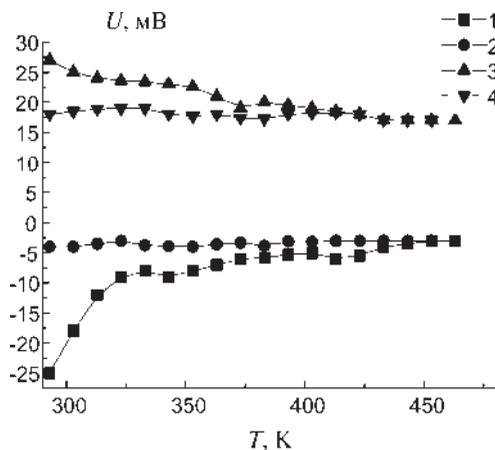


Рис. 4.16. Температурные зависимости параметра U , измеренные в вакууме после адсорбции аммиака в темноте при нагреве (1) и охлаждении (2), при освещении интенсивностью 130 лк полупроводника в процессе нагрева (3) и охлаждения (4) в вакууме

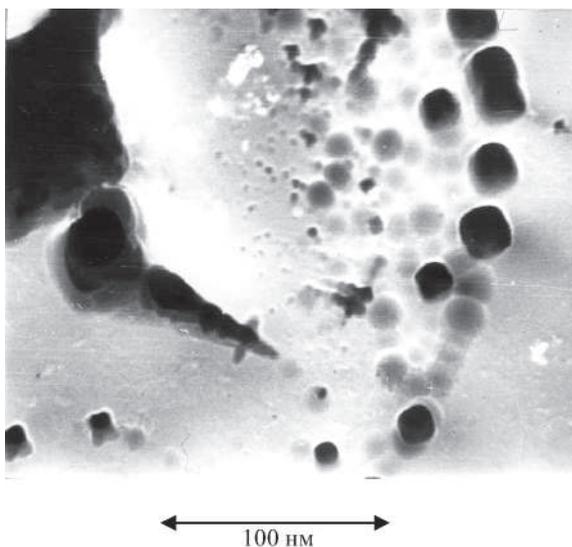


Рис. 4.17. Морфология поверхности образцов микропористого кремния, у которых наблюдалась ЭДС на контактах [69]

о том, что геометрическая структура образцов пористого кремния является неоднородной [66].

Изучение химического состава с помощью вторичноионной масспектроскопии показало, что материал содержит значительное число внедренных атомов водорода. При этом концентрация атомов водорода максимальна в приповерхностной области ($20 \div 46$ ат%) и уменьшается до нуля в области межпорового пространства. На поверхности материала присутствуют также атомы фтора в концентрациях $2 \div 4$ ат%.

Известно, что у гидрогенизированного кремния ширина запрещенной зоны зависит от количества внедренного водорода [67]. Таким образом, электронная структура пористого кремния может представлять собой варизонный материал с максимальной шириной зоны на поверхности (2,2 эВ) и минимальной в межпоровом пространстве (1,2 эВ). Неоднородные геометрические и электронные свойства материала приводят к пространственной зависимости ширины зон нитей микроструктуры пористого кремния и к сильной флюктуации потенциала в структуре пористого кремния. Это ведет к пространственной локализации носителей заряда в минимумах потенциальной энергии [68]. Например, при локализации положительного и отрицательного заряда порядка $10^{17}q$ (q — заряд электрона) при расстоянии между ними 10 нм, что возможно для образцов пористого кремния, формируется электрический диполь с моментом равным примерно одному Дебаю. Это дает основание полагать, что структура микропористого кремния представляет собой периодически расположенные многочисленные области с локализованными положительными и отрицательными зарядами.

Если считать, что структура пористого кремния строго периодическая, то величина электродвижущей силы на контактах должна быть равна нулю, так как локальные поля областей включены навстречу друг другу. Из-за асимметрии свойств пористой структуры материала в отдельных направлениях вдоль поверхности величина U будет отлична от нуля. Таким образом, величина ЭДС равна сумме электрических полей локальных пространственных структур в материале и в отдельных направлениях может быть не равна нулю. При освещении поверхности полупроводника неравновесные носители заряда стремятся локализоваться в местах с минимумом потенциальной энергии. При этом должно происходить увеличение плотности заряда, локализованного в этих областях пространства, и рост внутренних микрополей.

Адсорбция полярных молекул аммиака приводит к инверсии знака локального внутреннего поля пористой структуры (рис. 4.16), а следовательно, и напряжения на контактах U [70]. Известно, что адсорбция NH_3 усиливается при фторировании поверхности пористого кремния [71]. Дипольный момент молекул аммиака равен $1,46 \text{ D}$ [35], что соизмеримо с дипольным моментом в исследуемых структурах Por-Si [72]. Локальные электрические поля адсорбата приводят к перелокализации заряда в структуре и инверсии знака U , что наблюдается экспериментально (рис. 4.16).

Важно отметить, что появление электродвижущей силы обнаружено в образцах с пористостью более 12%. Это факт говорит о том, что при меньших значениях пористости внутренние поля малы и величина ЭДС экспериментально не регистрируются. С ростом пористости до 45% в асимметричных структурах Por-Si проявляется максимальное влияние адсорбции полярного газа на величину U .

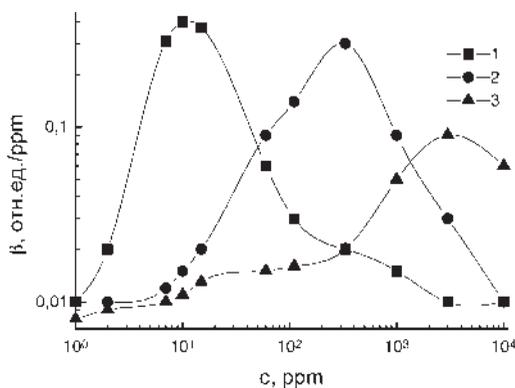


Рис. 4.18. Зависимости адсорбционной чувствительности микропористого кремния от концентрации аммиака, измеренные в темноте (1), при освещении интенсивностью 65 лк (2) и интенсивностью 95 лк (3) при комнатной температуре

На рис 4.18 представлены данные измерения адсорбционной чувствительности напряжения на контактах, определенной по формуле $\beta_U = U^{-1}dU/dc$ в зависимости от концентрации газа. Максимум чувствительности $\beta_U(c)$, измеренной в темноте, лежит в области 10 ppm

(рис. 4.18, кривая 1). Освещение поверхности полупроводника светом интенсивностью 65 лк сдвигает максимум чувствительности в область 330 ppm (рис. 4.18, кривая 2). Повышение интенсивности света до 95 лк приводит к сдвигу максимума АЧ до 2700 ppm (рис. 4.18, кривая 3). Полученный экспериментальный результат имеет важное практическое значение — в процессе работы сенсора можно управлять величиной максимума его адсорбционной чувствительности.

4.4. Адсорбционная чувствительность нанопористого кремния

Большинство физических моделей люминесценции пористого кремния в видимой области света связывают с наличием квантовых нитей в структуре материала, размер и форма которых предполагается однородной [73]. Необходимо заметить, что в реальной структуре этого материала толщина нитей и их форма существенно зависят от участка поверхности материала [74]. Особый интерес представляет изучение адсорбции аммиака, так как установлено его значительное влияние на электронные параметры полученных структур [75].

Образцы нанопористого кремния были получены методом электрохимического травления монокристаллического кремния *p*-типа марок КДБ-10 <111> и КДБ-0,03 <111> в 48% водном растворе фтористоводородной кислоты. Плотность тока при травлении составляла 10 мА/см². При времени анодирования 10–30 мин были получены слои нанопористого кремния (ПК) толщиной 10–20 мкм. Пористость образцов достигала 75 %. Максимум спектра люминесценции находился в области 1,7 эВ, что свидетельствует о наличии квантово-размерных нитей диаметром менее 3 нм [76].

Влияние адсорбции аммиака на люминесцентные свойства нанопористого кремния изучалось в специально сконструированной камере, в которой можно было изменять состав газовой атмосферы (кислород, окислы азота и углерод, водород, метан и аммиак) в области температур 293÷573 К. Концентрация газа в камере изменялась с помощью газогенератора ГР-644. В качестве газа-носителя был выбран азот особой чистоты, практически не влияющий на электрические свойства материала [77].

Полученные образцы люминесцировали в видимой области излучения при возбуждении лазером с длиной волны 441,2 нм. Спектральное распределение интенсивности люминесценции I_L микропористого кремния в атмосфере азота особой чистоты представлено на рис. 4.19, кривой 1. Интенсивность люминесценции I_L в максимуме принята за единицу. Впуск в измерительную камеру газов O_2 , NO_2 , CO_2 , H_2 , CH_4 при комнатной температуре измерений практически не влиял на интенсивность и спектр люминесценции. При адсорбции аммиака наблюдалось уменьшение интенсивности люминесценции по сравнению с исходной величиной (рис. 4.19, кривые 2 и 3), а положение максимума люминесценции оставалось практически неизменным.

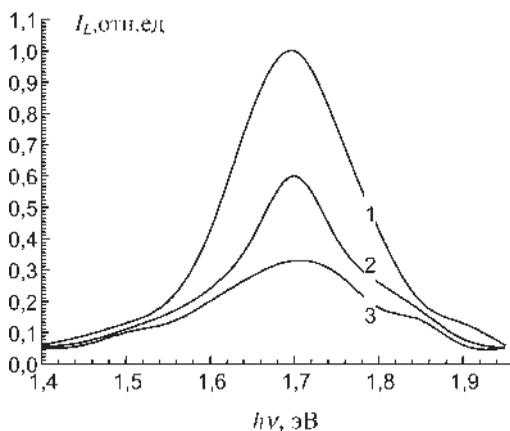


Рис. 4.19. Спектры фотолюминесценции нанопористого кремния, измеренные в особо чистом азоте (1) и в смеси аммиака с концентрацией 110 ppm (2) и 490 ppm (3) с особо чистым азотом

Если считать, что излучательная рекомбинация в пористом кремнии связана с переходами между зонами или между донорами и акцепторами [78], то в этом случае следует ожидать широкий многополосный спектр стационарной фотолюминесценции. Однако экспериментально наблюдается один максимум в области 1,7 эВ (рис. 4.19). Адсорбция аммиака приводит к уменьшению интенсивности этого максимума без проявления других четких излучательных переходов.

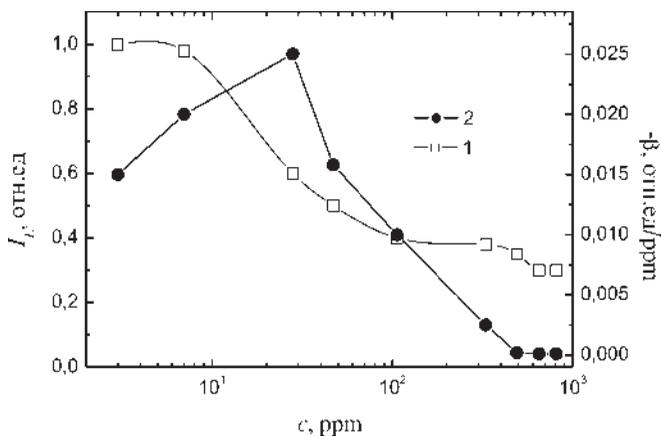


Рис. 4.20. Зависимости интенсивности фотолюминесценции нанопористого кремния в максимуме ее спектрального распределения (1) и величины β_L (2) от концентрации аммиака

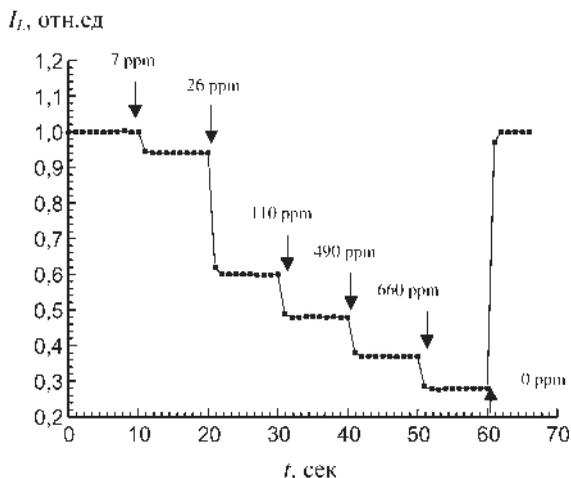


Рис. 4.21. Кинетика изменения интенсивности люминесценции при последовательном увеличении концентрации аммиака в измерительной камере до 660 ppm, а затем при продуве азота особой чистоты при комнатной температуре

Изменение концентрации аммиака c в измерительной камере приводило к уменьшению интенсивности люминесценции в максимуме (рис. 4.20). Из этих данных следует, что порог чувствительности эффекта влияния адсорбции NH_3 составляет 7 ppm (рис. 4.20, кривая 1). Максимум адсорбционной чувствительности по интенсивности люминесценции, найденный по формуле $\beta_L = I_L^{-1} dI_L/dc$, находится в области значений 26 ppm (рис. 4.20, кривая 2).

При адсорбции аммиака величина I_L при комнатной температуре измерений уменьшалась одновременно с ростом концентрации аммиака в измерительной камере (рис. 4.21) (время смены газовой смеси в измерительной камере составляло порядка 1 секунды). Это означает, что адсорбция NH_3 влияет на интенсивность люминесценции за времена, меньшие одной секунды. Этот факт свидетельствует о том, что аммиак влияет на спектр состояний, ответственных за фотолюминесценцию нанопористого кремния, а механизм взаимодействия NH_3 с поверхностью Por-Si связан с физической адсорбцией молекул аммиака [79]. Подтверждением тому служит наблюдаемое восстановление интенсивности люминесценции при продувании камеры азотом особой чистоты при комнатной температуре (рис. 4.21).

Глава V

АДСОРБЦИОННАЯ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ ПОЛУПРОВОДНИКОВ С ПОВЕРХНОСТНЫМИ БАРЬЕРНЫМИ ЭФФЕКТАМИ

5.1. Адсорбционная чувствительность к кислороду мелкодисперсных структур на основе оксидов титана

В спеченных мелкодисперсных полупроводниках между гранулами при определенных условиях изготовления формируются энергетические барьеры, играющие основную роль в механизме переноса носителей тока [1]. При адсорбции газов, как правило, при высоких температурах могут изменяться параметры барьера [2]. В этом случае механизм адсорбционной чувствительности связан в основном с изменением барьерной электропроводности [3].

Механизм барьерной электропроводности, предложенный в [4], описывает величину плотности тока, протекающего через такую мелкодисперсную систему:

$$j = Mn_b \exp\left(-\frac{eV_s}{kT}\right) \left[\exp\left(\frac{e\Delta V_b}{kT} - 1\right) \right], \quad (5.1)$$

где M — коэффициент, зависящий от природы барьера, n_b — концентрация носителей заряда вблизи барьера, eV_s — высота барьера, e — заряд электрона, $\Delta V_b = V/N$ — падение напряжения на одном барьере (V — напряжение на электродах образца, N — число барьеров на единицу длины). Если $e\Delta V_b \ll kT$, то удельная электропроводность определяется выражением

$$\sigma = q \frac{Mn_b}{NkT_b} \exp\left(-\frac{eV_s}{kT}\right). \quad (5.2)$$

Имеющийся барьер в этих структурах описывается параметром $y_{sb} = eV_s/kT$, который аналогичен по природе величине y_s [5] с той лишь разницей, что заряд экранируется двумя областями 1 и 2 (рис. 5.1). Это означает, что адсорбционная чувствительность β_σ согласно формуле (2.18) может быть описана выражением:

$$\beta_\sigma = \frac{1}{\sigma} \frac{d\sigma}{dy_s} \frac{dy_{sb}}{dp} = -\frac{dy_{sb}}{dp}. \quad (5.3)$$

В формуле (2.18) вместо величины $n_i L_d F(y_s, \lambda)$ необходимо брать ее удвоенное значение, поскольку имеются две области экранирования.

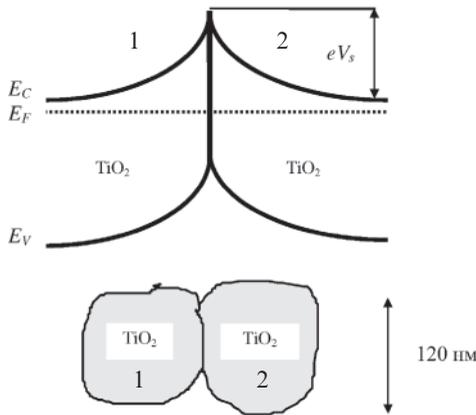


Рис. 5.1. Зонная схема на границе двух мелкодисперсных полупроводниковых гранул оксида титана n -типа [6]

Образцы оксида титана получены высокотемпературным прессованием мелкодисперсного порошка TiO_2 при температуре 873 К. Нелегированные натрием образцы в области давлений от 0,01 до 57 мбар и температур 593 К адсорбционной чувствительностью к кислороду не обладали. Размеры гранул составляли порядка 40–120 нм. Внедрение атомов натрия приводило к появлению адсорбционной чувствительности, при которой величина электропроводности существенно зависела от давления кислорода [6].

Температурные зависимости электропроводности изготовленных образцов (рис. 5.2), измеренные в вакууме после адсорбции кислорода (кривая 1) и при увеличении давления кислорода в измерительной камере от 0,01 до 57 мбар (кривые 2–5, соответственно), демонстрируют увеличение значения eV_s , которое согласно формуле (5.2) возрастает от 0,06 до 0,5 эВ с ростом давления кислорода.

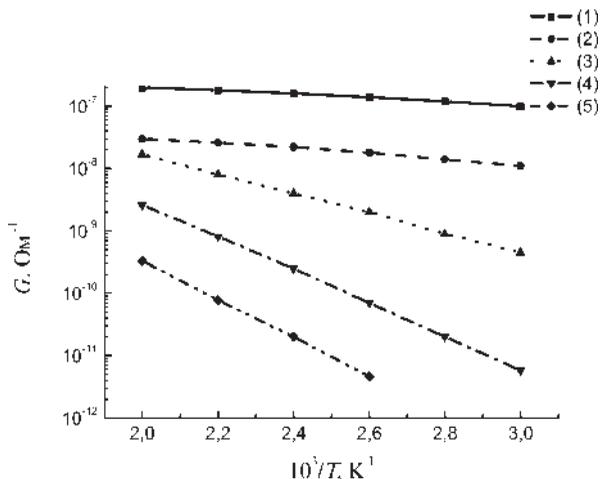


Рис. 5.2. Температурные зависимости электропроводности образцов $TiO_2:Na$, измеренные при увеличении парциального давления кислорода: 0,01 мбар (кривая 1), 0,057 мбар (кривая 2), 0,57 мбар (кривая 3), 5,7 мбар (кривая 4), 57 мбар (кривая 5)

На рис. 5.3 представлена зависимость параметра eV_s от величины давления O_2 при температуре 593 К. Величину межкристаллитного барьера можно определить по формуле $eV_s = eN_{ta}^2/2\epsilon\epsilon_0N_d$ [7]. Концентрация носителей в объеме легированного кристаллита оксида титана составляет порядка $N_d = 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Концентрация адсорбированных частиц кислорода определяется по формуле [8]:

$$N_{ta} = N_o(p, T) \exp\left(\frac{\Delta E - e\eta}{kT}\right) \exp\left(-\frac{eV_s}{kT}\right), \quad (5.4)$$

где $\Delta E = E_c - E_{ta}$, $e\eta = E_c - F$ [9].

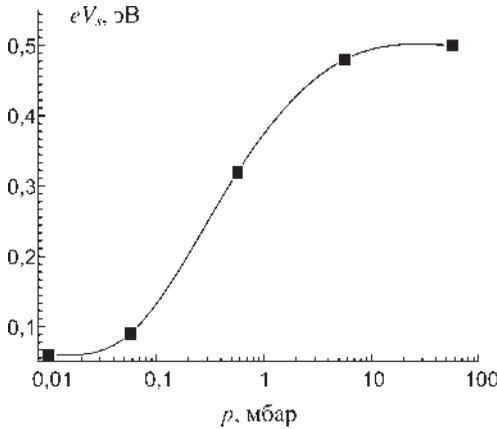


Рис. 5.3. Зависимость барьера eV_s между гранулами от величины парциального давления кислорода при температуре 593 К

В области температур 593 К зависимость концентрации адсорбированного кислорода от давления описывается приближенным равенством $N(p, T) \approx N_o(ap)^{kTE}$, где $a = 3 \times 10^{-5} \text{ атм}^{-1} = 0,0171 \text{ мбар}^{-1}$, E — некоторый энергетический параметр, характеризующий систему адсорбент-адсорбат [10]. Отсюда имеем для зависимости электропроводности от парциального давления кислорода:

$$G = G_o \exp \left[\frac{\Delta E - e\eta}{kT} + \ln \left(\frac{N_o}{N_{ta}} \right) + \frac{kT}{E} \ln(ap) \right]. \quad (5.5)$$

Адсорбционная чувствительность β_{Vs} рассматриваемых структур:

$$\beta_{Vs} = \frac{1}{G} \frac{dG}{dp} = \exp \left[\frac{kT}{E} \ln(ap) \right]^{-1} \exp \left[\frac{kT}{E} \ln(ap) \right] \frac{kT}{Ep} = \frac{kT}{Ep}. \quad (5.6)$$

Таким образом, величина АЧ после достижения максимального значения будет спадать обратно пропорционально давлению p . С учетом этого можно записать:

$$eV_s = E - e\eta + kT \ln \left(\frac{N_o}{N_{ta}} \right) + \frac{k^2 T^2}{E} \ln(ap).$$

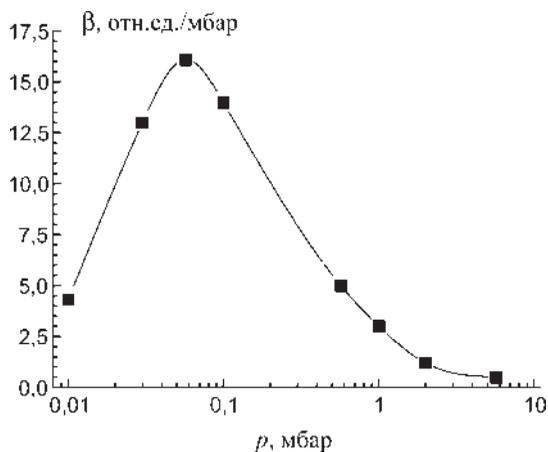


Рис. 5.4. Зависимость АЧ образцов оксида титана от парциального давления кислорода

На рис. 5.4 представлена экспериментально полученная зависимость АЧ образцов оксида титана от парциального давления. Из данных измерений АЧ можно определить значение параметра E . В зависимости от давления кислорода значение E колеблется от 0,18 до 0,24 эВ. Адсорбционная чувствительность рассмотренных образцов имеет максимальное значение в области 0,057 мбар.

5.2. Адсорбционная чувствительность тонкопленочных структур на основе халькогенов кадмия и оксидов тяжелых металлов к сероводороду

Сероводород является одним из важнейших продуктов химических реакций и довольно широко распространен в природе. При нормальных условиях сероводород находится в газообразном состоянии и по своим физико-химическим свойствам близок к молекулам воды [11]. Однако он обладает токсичными свойствами и опасен для человека при концентрациях более 10 ppm.

Адсорбируясь на поверхности твердых тел в диссоциативной форме сероводород приводит к значительным изменениям их электрических параметров. При низких температурах наблюдается сульфидирование поверхности, то есть накопление на ней атомов серы. При этом поверхность покрывается тонкой пленкой серы, что приводит к пассивации поверхности, к дальнейшему взаимодействию с H_2S [12].

Процессу сульфидирования препятствует реакция окисления серы кислородом воздуха $S + O_2 = SO_2$, которая протекает, как правило, при повышенных температурах. Газообразный диоксид серы покидает поверхность полупроводника. Таким образом, наличие кислорода при анализе сероводорода является принципиально важным, так как обеспечивает восстановление поверхности твердого тела при взаимодействии с сероводородом.

Образовавшиеся в результате диссоциации молекулы H_2S атомы водорода взаимодействуют с поверхностью полупроводникового оксида с выделением воды: $MeO + 2H^+ = MeO:Me^+ + H_2O$ [13]. В этом случае поверхность полупроводника будет накапливать сверхстехиометрические атомы металла [14]. Для восстановления исходного значения электрических свойств необходимым является доокисление поверхности кислородом, иначе взаимодействие будет необратимым [15].

Для определения оптимального материала, наиболее чувствительного к адсорбции сероводорода, исследовали тонкие слои CdSe, CdS, окислы тяжелых металлов и двухкомпонентные структуры на основе оксидов ряда металлов. Использование тонких нелегированных пленок показало, что наибольшую чувствительность к адсорбции H_2S проявляют слои окислов цинка, свинца и олова. Именно эти металлы обладают наименьшей энергией образования химических соединений с водородом, кислородом и серой. У пленок CdS, CdSe величина АЧ к H_2S составляла около 0,3 отн. ед. м³/мг при температурах более 530 К. В пленках CdSe с поверхностью, дополнительно легированной атомами селена, в области микроконцентраций сероводорода имел место пик чувствительности (рис. 5.5), который, согласно главе 2, может быть обусловлен формированием на поверхности области с инверсией знака основных носителей в результате легирования. Увеличение концентрации сероводорода, который является донорным газом [16], приводит к росту значений поверхностного потенциала ψ_s к нулевым значениям.

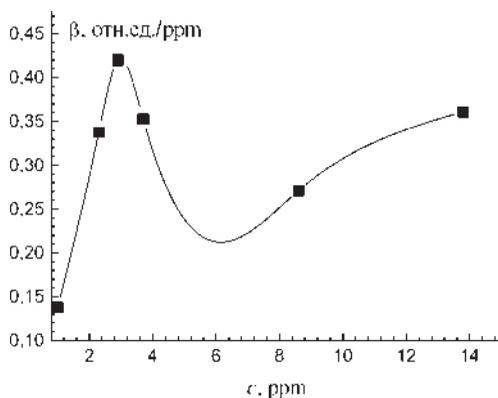


Рис. 5.5. Зависимость адсорбционной чувствительности к сероводороду пленок CdSe:Se от концентрации газа при $T = 530$ K

Возможности получения элементов, чувствительных к изменению концентрации сероводорода в более широком диапазоне концентраций, исследовались на окисных пленках кадмия, цинка, индия, олова, свинца, а также полученных методом МОС-технологии (МОС — металлорганические системы) [17]. На рис. 5.6 представлена характерная зависимость АЧ к H_2S пленок нелегированных

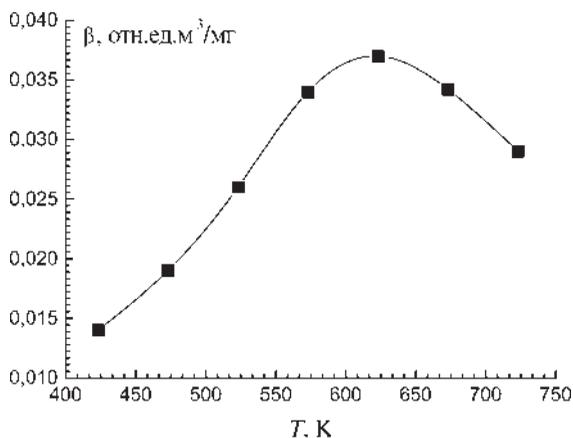


Рис. 5.6. Температурная зависимость АЧ к H_2S полупроводниковых пленок окиси олова при концентрации сероводорода $c = 6,1$ мг/м³

окислов олова от температуры измерений при концентрации сероводорода $c = 6,1 \text{ мг/м}^3$. Область оптимальных температур, при которых величина АЧ максимальна, простирается от 520 К до 700 К.

Низкая величина АЧ в области температур меньше 470 К обусловлена отсутствием интенсивных реакций окисления и восстановления на поверхности. С ростом температуры растет степень диссоциации H_2S [18] и увеличивается скорость окислительно-восстановительных реакций [19]. Кислород газовой атмосферы расходуется на окисление атомов серы, образующихся на поверхности в результате адсорбции [20]. Атомы водорода, образовавшиеся в результате диссоциации, легко диффундируя в глубь полупроводника [21], взаимодействуют с его решеткой, изменяя концентрацию носителей заряда [22]. В этом случае наблюдается значительная величина АЧ [23]. При температурах более 623 К скорость окисления поверхности кислородом сравнивается с темпом его восстановления и АЧ уменьшается. Таким образом, обратимые изменения проводимости при взаимодействии с сероводородом в области макроконцентраций сероводорода связаны с протеканием реакций взаимодействия H_2S с поверхностью материала, в результате которых увеличивается проводимость пленок. Окислительно-восстановительные реакции при участии кислорода газовой атмосферы приводят к процессу восстановления исходных параметров окисных пленок.

Время восстановления τ_0 исследованных пленок оксидов металлов после действия сероводорода увеличивается с ростом толщины полупроводника (таблица 5.1). Это обусловлено процессами диффузии атомов водорода, образующимися после диссоциации сероводорода, в глубь слоя при адсорбции и диффузией их к поверхности при восстановлении поверхности кислородом. При этом чем толще пленка полупроводника, тем медленнее будет происходить восстановление. По параметру τ_0 наиболее подходящими являются пленки толщиной 30 нм. Дальнейшее уменьшение толщины приводит к формированию островковой пленки с высоким сопротивлением.

Таблица 5.1

Зависимость времени восстановления τ_0 исходного значения электропроводимости от толщины оксида олова

d, нм	30	100	300	600	1200	3700	7900
τ_0 , с	70	80	100	140	180	210	290

В таблице 5.2 приведены характерные данные об изменениях АЧ к сероводороду с ростом сопротивления для образцов оксида олова толщиной 0,1 мкм. Основными дефектами, ответственными за электронный тип проводимости, в окислах металлов являются вакансии кислорода [24].

Таблица 5.2

Зависимость АЧ к H_2S от сопротивления образцов оксида олова

R , Ом	$2,7 \times 10^4$	4×10^5	$1,7 \times 10^6$	$4,8 \times 10^7$	$3,2 \times 10^8$	2×10^9
β , отн. ед. м ³ /мг	$1,4 \times 10^{-2}$	$2,8 \times 10^{-2}$	0,28	0,42	0,31	0,14

Рост сопротивления R до $4,8 \times 10^7$ Ом приводит к увеличению АЧ. Это обусловлено тем, что при адсорбции сероводорода воздействию подвергаются прилегающие к поверхности слои полупроводника, в то время как нижележащие сохраняют высокое объемное сопротивление. Это, согласно выводам главы 2, приводит к росту доли поверхностной проводимости и к увеличению АЧ.

Уменьшение АЧ при росте R более $4,8 \times 10^7$ Ом связано с изменением условий адсорбции атомов сероводорода. Атомы серы, попадая на поверхность материала, стремятся заполнить места вакансий кислорода, так как обладают подобными химическими свойствами. Однако диффузия атомов серы в объем слоя не будет происходить из-за более высокого значения их ионного радиуса по сравнению с атомами кислорода. Водород, обладая значительно меньшим ионным радиусом и высокой подвижностью, может приводить к изменению проводимости всего слоя полупроводника. Уменьшение концентрации вакансий кислорода при увеличении сопротивления (слои с более выраженным стехиометрическим составом) тормозит ионсорбцию серы и таким образом замедляет образование ионов водорода за счет диссоциации. Это, в свою очередь, приводит к уменьшению концентрации водорода, проникающего в объем слоя и, в конечном результате, к уменьшению адсорбционной чувствительности.

Развитие этих реакций должно отразиться на временах адсорбции τ_a и восстановления τ_g . Результаты измерений зависимости параметров τ_a и τ_g от концентрации H_2S приведены на рис. 5.7. С ростом концентрации сероводорода значения указанных параметров увеличиваются.

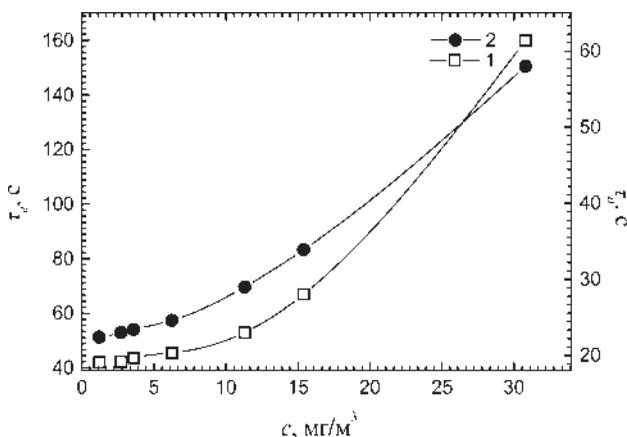


Рис. 5.7. Зависимости времен адсорбции τ_a (кривая 1) и восстановления H_2S τ_r (кривая 2) от концентрации сероводорода для пленок SnO_2 при $T_{изм} = 623$ К

Из исследованного ряда окислов наибольшее значение АЧ было получено для пленок ZnO , SnO_2 , CdO (рис. 5.8, кривые 1–3 соответственно). Максимум адсорбционной чувствительности находится в области значений $14 \div 30$ мг/м³ (рис. 5.8). Причем максимум АЧ у пленок на основе окиси цинка расположен в области более низких концентраций сероводорода, чем в случае пленок SnO_2 и PbO .

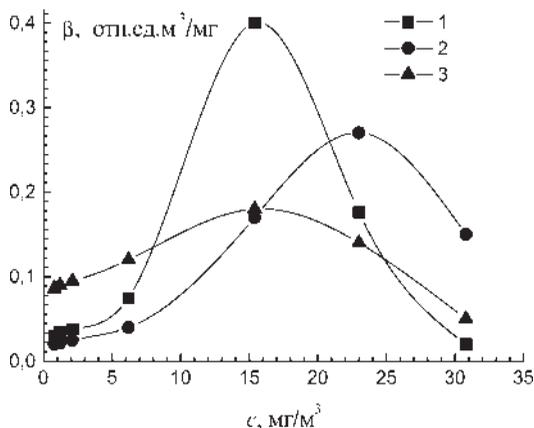


Рис. 5.8. Зависимость адсорбционной чувствительности пленок ZnO (1), SnO_2 (2), CdO (3) от концентрации сероводорода ($T_{изм} = 623$ К)

Изучение всех указанных выше окисных пленок методом эффекта Холла показало, что при адсорбции сероводорода в основном наблюдаются изменения эффективной концентрации свободных электронов. Поэтому механизм АЧ этих слоев, главным образом, связан с вкладом β_n (глава 2). Исследование адсорбции двуокиси серы, основного «мешающего» компонента при анализе сероводорода, показало, что в области исследованных температур адсорбционная чувствительность полученных слоев к SO_2 всего в 1,5–2 раза меньше, чем к сероводороду [25].

В сравнении с образцами на основе CdSe:Se максимум чувствительности полученных окисдных пленок находится в области макроконцентраций сероводорода. Кроме этого исследованные слои оксидов металлов не обладают селективностью по отношению к двуокиси серы. С целью получения образцов, имеющих чувствительность в микродиапазоне сероводорода и повышения селективных свойств сенсоров исследовались двухкомпонентные окисные структуры, представляющие собой слои окислов, нанесенных друг на друга [26].

Были получены образцы ZnO:SnO_2 , ZnO:PbO , $\text{SnO}_2:\text{PbO}$ на основе отработанной ранее технологии получения однокомпонентных пленок. Использование пленок окиси свинца p -типа приводит к формированию n - p -переходов со слоями оксидов цинка и олова. Нижний слой окисла толщиной 0,1 мкм наносился на окисленную поверхность кремния, содержащую омический контакт из платины. Верхний слой окисла, толщина которого варьировалась от 0,01 до 0,1 мкм, наносился на нижний при смещении окна маски. Контактная площадка верхнего слоя была смещена по отношению к контактной площадке нижнего слоя.

Поскольку при адсорбции сероводорода происходит диффузия водорода в глубь материала, то использование сэндвич-структур на основе окислов с различными электронными свойствами может увеличить селективность к сероводороду за счет избирательного влияния водорода на параметры гетерограницы между полупроводниками в области микроконцентрации. Атомы кислорода и серы остаются на поверхности полупроводника и не вызывают изменений тока в сэндвич-структуре.

У всех исследованных образцов на вольтамперной характеристике был выявлен эффект выпрямления. Причем наибольший эффект был у структур на основе $\text{SnO}_2:\text{PbO}$ (рис. 5.9). Ток, протекающий

через образец, управлялся, таким образом, барьером, формирующимся на границе двух материалов. При адсорбции сероводорода наблюдалось изменение обратной ветви вольтамперной характеристики (рис. 5.9), что свидетельствует об изменении величины барьера между окислами.

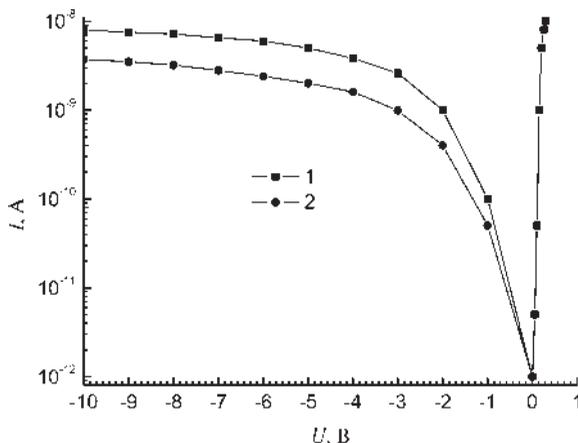


Рис. 5.9. Обратные ветви вольтамперных характеристик слоев $\text{SnO}_2:\text{PbO}$ в инертной среде (кривая 1) и при адсорбции сероводорода с концентрацией $30,8 \text{ мг/м}^3$ (кривая 2)

На рис. 5.10 представлены зависимости АЧ таких структур от концентрации сероводорода. Как видно из этих данных, максимум адсорбционной чувствительности смещается в область меньших значений c по сравнению с окислами металлов (рис. 5.8). Особенно это проявляется на слоях $\text{SnO}_2:\text{PbO}$.

Адсорбция H_2S , приводящая к появлению ионов водорода, вызывает изменение величины барьера между окислами, что подтверждается измерениями вольтамперных характеристик (рис. 5.9). Эти изменения могут быть вызваны проникновением атомов водорода в область барьера. Подтверждением этому служат данные по измерению времен адсорбции и восстановления τ_a и τ_c при увеличении толщины верхнего слоя. С ростом толщины верхнего слоя увеличивались оба эти параметра. Минимальное время наблюдали при наличии верхнего тонкого слоя окиси свинца ($d \approx 0,01 \text{ мкм}$).

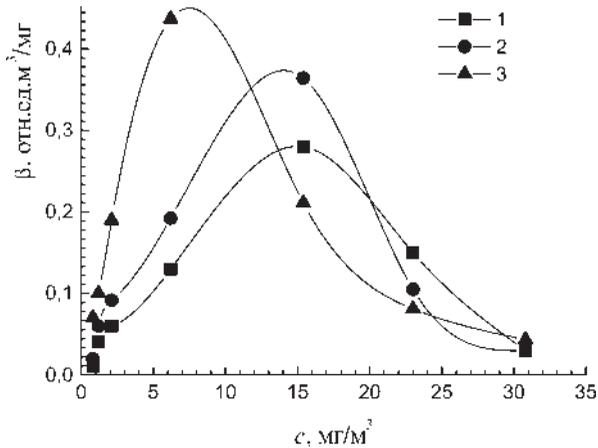


Рис. 5.10. Зависимость АЧ пленок $\text{ZnO}:\text{SnO}_2$ (1), $\text{ZnO}:\text{PbO}$ (2), $\text{SnO}_2:\text{PbO}$ (3) от концентрации сероводорода ($T_{\text{изм}} = 623 \text{ K}$)

Предположения о рассмотренном выше механизме АЧ к сероводороду подтверждаются результатами изучения влияния адсорбции двуокиси серы на значение АЧ на таких образцах. Величина АЧ к SO_2 при $c_{\text{SO}_2} = 570 \text{ мг/м}^3$ была в 35–70 раз меньше, чем к H_2S для $c_{\text{H}_2\text{O}} = 10,3 \text{ мг/м}^3$. Влияние адсорбированных атомов кислорода и серы на область барьера гетерограницы значительно меньше, чем у атомов водорода. Увеличение толщины верхнего слоя уменьшает АЧ к SO_2 из-за снижения влияния адсорбированных молекул на область барьера гетерограницы. При приемлемых для практики значениях τ_a и τ_b двухслойные структуры оксидов обладают избирательностью к присутствию сероводорода по отношению к двуокиси серы не хуже 35 ($\beta_{\text{H}_2\text{S}}/\beta_{\text{SO}_2} > 35$).

Наблюдается несколько меньшая избирательность образцов к метану. Для структур на основе $\text{ZnO}:\text{SnO}_2$ параметр $\beta_{\text{H}_2\text{S}}/\beta_{\text{C}_2\text{H}_4} = 5,8$, а для образцов $\text{SnO}_2:\text{PbO}$ $\beta_{\text{H}_2\text{S}}/\beta_{\text{C}_2\text{H}_4} = 17,7$. Для этих данных была использована смесь C_2H_4 с высокой концентрацией (630 мг/м^3) в воздухе, при значении $c_{\text{H}_2\text{S}} = 10,3 \text{ мг/м}^3$. В области микроконцентраций C_2H_4 влиянием на АЧ к сероводороду этого газа можно пренебречь.

Таким образом, чувствительность и селективность к парам H_2S наиболее высокая при использовании двухслойных структур на основе оксидов $\text{SnO}_2:\text{PbO}$ типа «сэндвич». Механизм АЧ к сероводороду связан с изменениями барьера между слоями за счет диффузии атомов водорода.

5.3. Адсорбционная чувствительность тонкопленочных окисных структур тяжелых металлов к окислам азота

При адсорбционном взаимодействии полупроводника с газовой фазой происходит появление дополнительных центров рассеивания на поверхности полупроводника. Точное решение уравнения Пуассона при рассеивании на поверхности, выполненное в работе [27], показало, что в зависимости от параметра $r = L_b/L_d$ (L_b — длина свободного пробега носителей в полупроводнике) подвижность носителей изменяется в результате изменений величины поверхностного потенциала. Если величина r мала, то подвижность изменяется всего в несколько раз. Однако при условии близости значений L_b и L_d ($r \approx 1$) подвижность может изменяться в десятки раз. Это приводит к значительной величине АЧ, связанной с изменением подвижности носителей [28]. Условие $r \approx 1$ может быть реализовано в субмикронных тонких пленках высокопроводящих окислов тяжелых металлов [29].

По химической активности α окислительные газы находятся в последовательности $\alpha_{\text{NO}_2} > \alpha_{\text{NO}} > \alpha_{\text{O}_2} > \alpha_{\text{CO}_2}$ [30]. Двуокись азота является одним из самых сильных окислителей и эффективно используется в качестве окислителя в различных устройствах и приборах двигателей. Создание миниатюрных сенсоров окислов азота с малой потребляемой мощностью и малой массой актуально для разработки элементов химической автоматики и создания микроэлектронных сенсоров на окислы азота [31].

Субмикронные тонкие пленки окислов тяжелых металлов (Zn, Cd, In, Sn) получали методом ВЧ-распыления мишени металла в атмосфере кислорода и аргона на установке УРМ 3.279.026. Напряжение на мишени составляло 900 В. Отношение давления кислорода к давлению аргона варьировалось от 15/65 до 102/7. Время конденсации изменялось от 30 секунд до двух минут. Были получены тонкие слои окислов цинка, кадмия, индия и олова толщиной от 0,05 до 1 мкм.

Экспериментальные исследования АЧ к окислам азота тонкопленочных структур показали, что тонкие (менее 500 нм) низкоомные слои оксида индия, полученные методом ВЧ распыления мишени в атмосфере кислорода, обладают значительной адсорбционной чувствительностью к NO_2 в области температур от 353 до 453 К. Остальные слои реагировали на присутствие окислов азота при более высоких температурах (473÷773 К).

Уменьшение толщины слоев до 0,05 мкм и дополнительное обогащение поверхности атомами индия приводило к росту АЧ в несколько десятков раз. Изучение электрических параметров пленок показало, что наиболее чувствительные к NO и NO₂ образцы обладают слабой зависимостью концентрации электронов и подвижности от температуры измерений, что характерно для проводимости твердого тела, близкой к металлической. При этом адсорбция указанных газов практически не изменяла величину n , а подвижность свободных электронов у тонких образцов (0,03±0,05 мкм) изменялась в 3–16 раз.

На рис. 5.11, кривыми 1 и 2 представлены зависимости эффективных значений концентрации свободных электронов n и их подвижности μ от концентрации двуокиси азота для наиболее чувствительных образцов. Из этих данных следует, что основной механизм АЧ связан с изменением подвижности носителей.

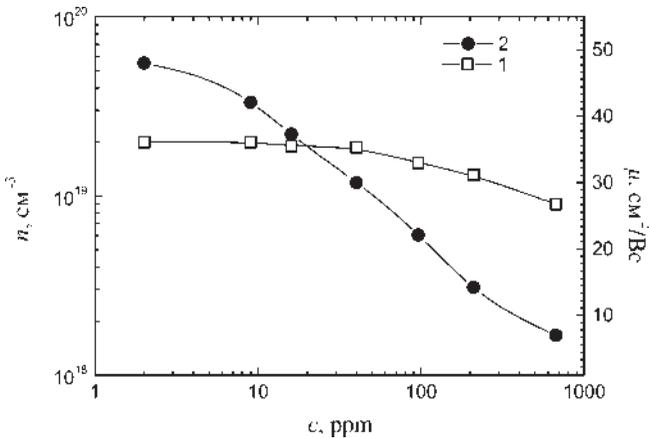


Рис. 5.11. Зависимости от концентрации двуокиси азота в особо чистом азоте значений концентрации (кривая 1) и подвижности (кривая 2) свободных электронов для пленок окиси индия, полученных ВЧ — распылением мишени индия в атмосфере смеси кислорода и аргона

Для рассматриваемых полупроводниковых структур концентрация свободных электронов, определенная из данных измерений эффекта Холла, составляет $10^{18} \div 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Соответствующая ей длина экранирования L_d равна $(1 \div 0,6) \times 10^{-6} \text{ см}$. Как следует из результатов анализа АЧ (глава 2, формула (2.18)), высокое значение АЧ можно

получить при величинах параметра r , близких к единице. В большинстве полупроводниковых материалов, как правило, реализуется условие $r = L_b/L_d \ll 1$. Поэтому подвижность электронов слабо зависит от величины поверхностного изгиба зон. При росте концентрации свободных электронов область пространственного заряда в материале уменьшается [32], и параметр L_d может достигать значений средней длины пробега носителей L_b . При этом, как показывают расчеты АЧ (глава 2), при значениях $r = L_b/L_d$ в области от 0,2 до 1 подвижность электронов в слое пространственного заряда изменяется на несколько порядков величины. Это имеет место в узкой области значений поверхностного изгиба зон в пределах от -4 до $+4$ κT .

На рис. 5.12 представлены данные исследований зависимости адсорбционной чувствительности пленок оксида индия к окиси и двуокиси азота от концентрации газа при температуре измерений 383 ± 5 К. Величина АЧ имеет максимум при 9 ppm NO_2 и 110 ppm NO (рис. 5.12, кривые 1 и 2).

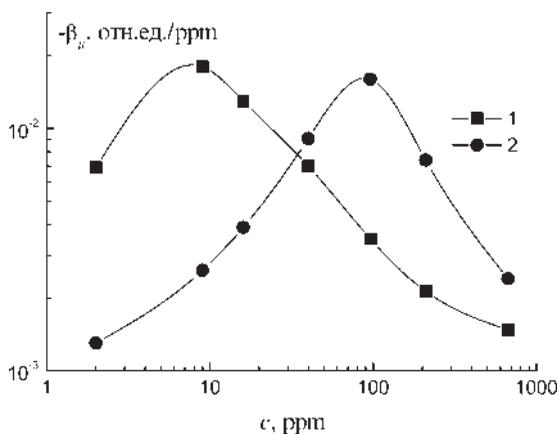


Рис. 5.12. Зависимости АЧ к NO_2 (кривая 1) и NO (кривая 2) пленок оксида индия ($T_{\text{изм}} = 383$ К)

Адсорбционная чувствительность при температуре измерений 383 ± 5 К к другим акцепторным газам (кислороду, двуокиси углерода) составляет соответственно $\beta_{\text{O}_2} = 1,9 \times 10^{-3}$ отн. ед./об% при $c_{\text{O}_2} = 15$ об% и $\beta_{\text{CO}_2} = 6,7 \times 10^{-3}$ отн. ед./об% при $c_{\text{CO}_2} = 4$ об%. Это значительно меньше величины АЧ к окислам азота $\beta_{\text{NO}_2} = 4,9 \times 10^{-2}$ отн. ед./

об%, $\beta_{\text{NO}} = 1,1 \times 10^{-2}$ отн. ед./ об%. В области температур 353÷473 К адсорбция газовых компонент (CO , CH_4 , NH_3 , H_2O) не приводила к изменению электрических свойств этих пленок и их влиянием можно пренебречь.

При уменьшении толщины слоя до значений, близких величине длины экранирования изменение подвижности в области пространственного заряда, согласно рассматриваемой модели (рост параметра r), будет максимально влиять на значение эффективной подвижности электронов в слое, что подтверждается экспериментально.

5.4. Некоторые основные электронные свойства и адсорбционная чувствительность тонких пленок аморфного гидрогенизированного кремния

Тонкие пленки аморфного гидрогенизированного кремния широко используются для создания полупроводниковых приборов [33]. Создание сенсоров на его основе актуально, так как этот материал практически не подвержен влиянию ионизирующих излучений [34]. Это особенно важно для разработки надежных устройств, используемых, например, в экстремальных условиях эксплуатации.

Для получения аморфного гидрогенизированного кремния использовали комбинированный метод получения a-Si:H, основанный на плазмохимическом разложении силана и магнетронного ВЧ-распыления кристаллического кремния (получение тонких пленок аморфного гидрогенизированного кремния и исследования электронных и фотоэлектронных свойств материала выполнены в техническом университете в г. Дрезден, Германия). Использование такой комбинации приводит к увеличению в 7 раз концентрации плазмы у подложки по сравнению с плазмохимическим методом. При этом в области малых давлений и низком расходе силана при высокой скорости конденсации можно получать высококачественные слои аморфного гидрогенизированного кремния. Поиск технологии получения пленок велся в области значений следующих технологических параметров: давление силана 0,1÷120 Па, расход 0,5÷200 л/с, мощность ВЧ-генератора 0,05÷6 Вт/см, частота генератора $3,8 \pm 0,024$ МГц, напряженность магнитного поля 70 мТ.

Величина термической запрещенной зоны E_g определялась из измеренных температурных зависимостей темнового тока. Оказалось, что, варьируя технологические параметры, можно было изменять ширину запрещенной зоны E_g от 1,4 эВ до 2,2 эВ. При этом более высокому значению E_g соответствовало меньшее значение удельной темновой электропроводности σ_D (рис. 5.13).

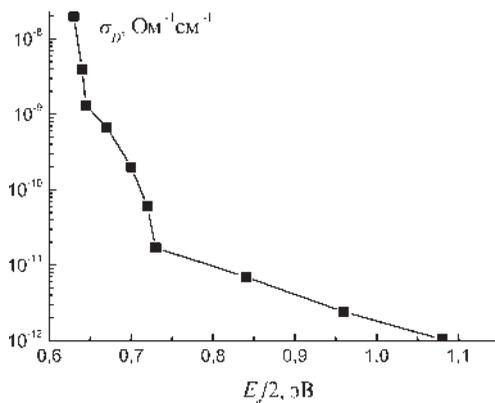


Рис. 5.13. Зависимость между величиной термической ширины запрещенной зоны E_g пленок a-Si:H и их удельной электропроводностью σ_D

Одним из эффективных технологических методов управления величиной E_g оказалось варьирование температуры подложки T_s . Повышение T_s приводит к уменьшению ширины зоны и, следовательно, к увеличению плотности состояний в зонах протекания вследствие реиспарения водорода и дефектных областей пленки (рис. 5.14). При этом нормированная фотопроводимость слоев $\eta_n \tau$ (η — квантовый выход, μ_n — подвижность электронов, τ — время жизни неравновесных электронно-дырочных пар) сначала растет с увеличением T_s , достигая максимума при температуре 493 К, а затем уменьшается (рис. 5.15).

Как известно [35], при низких температурах подложки формируется a-Si:H структура, которая содержит большое количество дефектов. Однако слои, получаемые указанным методом, имеют высокие удельное сопротивление (больше 10^{-9} Ом⁻¹ см⁻¹) и фотоотклик. Это указывает на значительную степень компенсации атомами водорода оборванных связей в структуре слоев при использовании

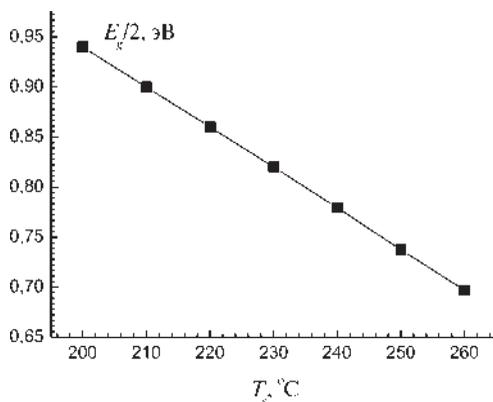


Рис. 5.14. Зависимость параметра $E_g/2$ от температуры подложки T_s при конденсации пленок аморфного гидрогенизированного кремния комбинированным методом

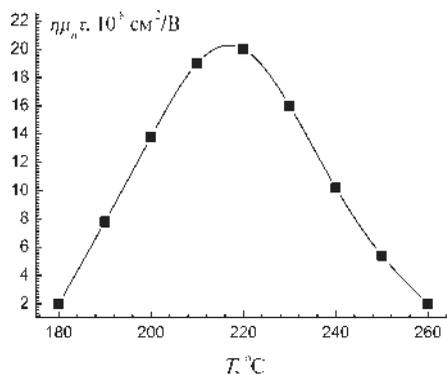


Рис. 5.15. Зависимость величины $\eta_n \tau$ пленок a-Si:H от температуры конденсации T_s

вышеописанного комбинированного метода получения a-Si:H [36]. Повышение температуры подложки, стимулируя реиспарение дефектных участков, должно было приводить к уменьшению плотности концентрации состояний в запрещенной зоне. Однако экспериментально наблюдали спад E_g с ростом T_s во всем исследованном диапазоне температур.

Скорость рекомбинационных процессов в аморфном гидрогенизированном кремнии существенно зависит от положения уровня Ферми и плотности состояний в запрещенной зоне [37]. Причем рост величины E_g уменьшает скорость рекомбинации через хвосты зон, а уменьшение плотности состояний D-центров [38] приводит к росту времени жизни неосновных носителей. Наблюдаемый рост фотоотклика в области температур T_S до 473 К свидетельствует, по-видимому, о преобладающем влиянии процесса совершенствования структуры слоя (уменьшение плотности состояний оборванных связей кремния) [39]. Спад фотоотклика в области высоких температур T_S указывает на ухудшение условий встраивания атомов водорода в структуру растущей пленки a-Si:H и рост плотности центров рекомбинации.

Спектральное распределение нормированной фотопроводимости исследованных структур a-Si:H, измеренное в вакууме, содержит максимум в области 640÷650 нм (рис. 5.16, кривая 1) [40]. При этом впуск паров воды в измерительную камеру приводит к уменьшению фоточувствительности в коротковолновой области длин волн (рис. 5.16, кривая 2). Как правило, в аморфном гидрогенизированном кремнии плотность состояний в запрещенной зоне настолько высо-

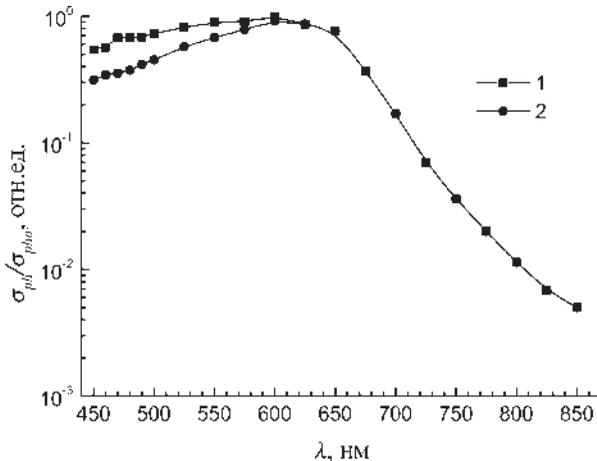


Рис. 5.16. Спектральные распределения фотопроводимости пленок аморфного гидрогенизированного кремния в вакууме (кривая 1) и после адсорбции паров воды (кривая 2)

ка, что хемосорбция частиц не приводит к заметному изменению электрических и фотоэлектрических свойств, так как уровень Ферми стабилизирован [41]. В получаемых слоях адсорбция воды приводит к изменению фотопроводимости и поэтому они пригодны для изучения адсорбционных процессов. Это связано с получаемой (комбинированным методом) низкой плотностью состояний в запрещенной зоне. В этом случае концентрация адсорбированных молекул воды оказывается достаточной, чтобы привести к заметному зарядению поверхности полупроводника и изменить положение уровня Ферми и искривление зон в приповерхностной области.

Характерной особенностью пленок a-Si:H является значительная концентрация внедренного в структуру материала водорода (10^{21} см^{-3}) [42]. Поэтому при комнатной температуре при контакте таких пленок с атомами водорода, находящимися в газовой атмосфере, практически не происходит диффузия этих атомов в объем материала [43]. Другой особенностью этих пленок аморфного гидрогенизированного кремния является отсутствие окисления при невысоких температурах измерений [44].

Тонкие слои аморфного гидрогенизированного кремния наносили на прозрачную стеклянную подложку. На слой a-Si:H напыляли электрические контакты из алюминия. На пути пучка света устанавливалась вращающаяся заслонка, создававшая световые импульсы частотой 30 Гц (рис. 5.17, а). Величина фотопроводимости σ_{ph} была пропорциональна сигналу селективного вольтметра, настроенного на эту частоту. Образцы поочередно освещались как со стороны свободной поверхности полупроводника, так и со стороны прозрачной подложки. При освещении полученных тонких пленок аморфного гидрогенизированного кремния лучом света со стороны поверхности, открытой к атмосфере, величина фотопроводимости σ_{ph2} отличается в меньшую сторону от величины фотопроводимости σ_{ph1} при экспонировании со стороны прозрачной подложки. При этом расхождение между σ_{ph1} и σ_{ph2} увеличивается с ростом давления паров воды. При измерениях в высоком вакууме после термического отжига образцов при температурах более 493 К величины σ_{ph1} и σ_{ph2} практически совпадают.

На рис. 5.17, б представлены экспериментальные зависимости от энергии падающего кванта света величины $\gamma = \sigma_{ph1} / \sigma_{ph2}$, полученные для пленок a-Si:H толщиной $d = 0,09$ мкм (1), 0,85 мкм (2), 1,87 мкм (3). С ростом энергии кванта света наблюдается увеличение пара-

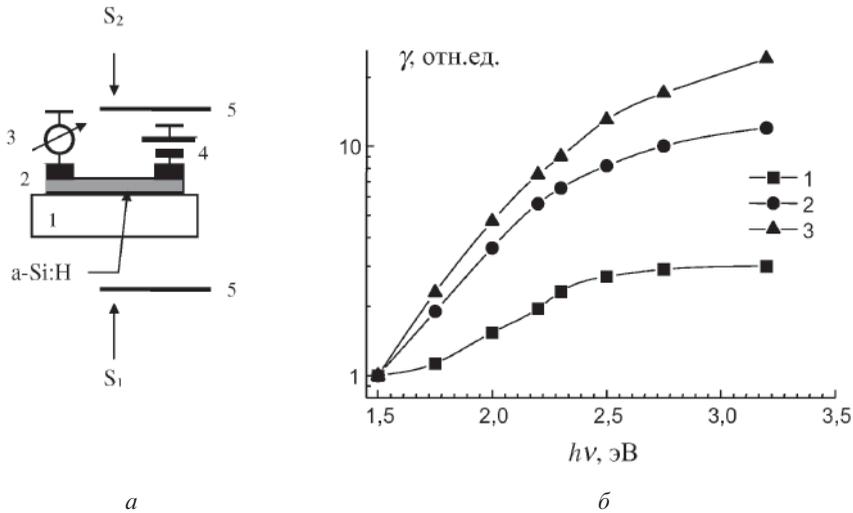


Рис. 5.17. *а*) электрическая схема измерений (1 — прозрачная стеклянная подложка, 2 — электрический контакт, 3 — селективный вольтметр, 4 — источник постоянного тока, 5 — вращающаяся заслонка с прорезями для прохождения света, S_1, S_2 — источники света), *б*) зависимости параметра $\gamma = \sigma_{ph1} / \sigma_{ph2}$ от энергии кванта света при толщинах пленки а-Si:H $d = 0,09$ мкм (кривая 1), $0,85$ мкм (кривая 2), $1,87$ мкм (кривая 3) ($\sigma_{ph1}, \sigma_{ph2}$ — фотопроводимости при освещении источника S_1, S_2 соответственно)

метра γ , что, очевидно, связано с различными условиями рекомбинации неравновесных носителей тока в приповерхностной области, открытой для адсорбции паров воды, и на контактирующей с подложкой поверхности полупроводника. Это обусловлено с тем, что основная генерация носителей фототока происходит в тонком приповерхностном слое в области собственного поглощения света.

Коэффициент поглощения α в зависимости от длины волны измерен на спектрофотометре серии SPEKORD (рис. 5.18). В коротковолновой области спектра α равен 10^5 см^{-1} , и поглощение света происходит в небольшой приповерхностной области толщиной 10 нм . В области слабого поглощения электронно-дырочные пары генерируются во всем объеме полупроводника и величины σ_{ph1} и σ_{ph2} примерно одинаковы (рис. 5.17, *б*).

Рассмотрим влияние поверхностного изгиба зон, вызванного адсорбцией паров воды, на величину скорости рекомбинации нерав-

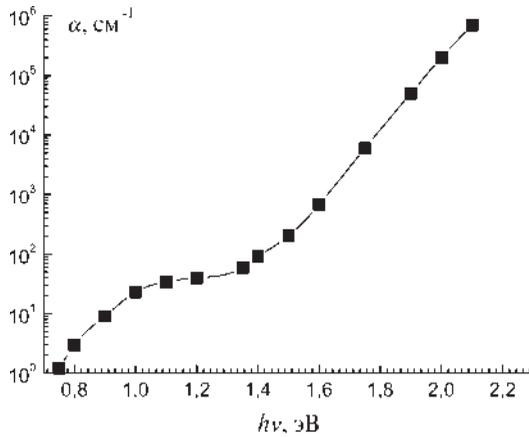


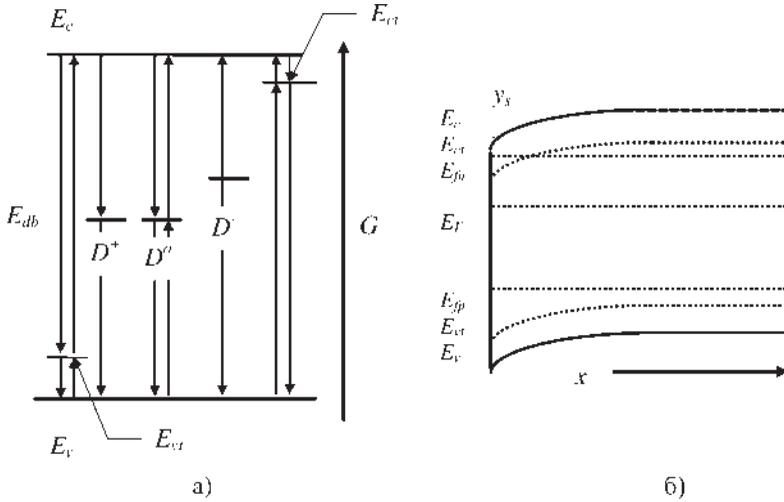
Рис. 5.18. Спектральная зависимость коэффициента поглощения света в тонких слоях аморфного гидрогенизированного кремния, полученного комбинированным методом ($d = 0,09$ мкм)

новесных носителей тока. Будем считать, что для исследуемого высокоомного полупроводника свободная поверхность обогащена электронами, что имеет место при адсорбции паров воды на поверхности полупроводника электронного типа [45]. Поверхностной рекомбинацией можно пренебречь, так как диффузионная длина носителей тока в материале очень мала [46]. Для исследуемых толстых образцов ($d = 2$ мкм) это означает, что фотоэлектроны и фотодырки рекомбинируют практически в том же месте, где они были генерированы. То есть темп генерации $G(x)$ неравновесных носителей в данной точке x равен темпу их рекомбинации:

$$G(x) = R(x). \quad (5.7)$$

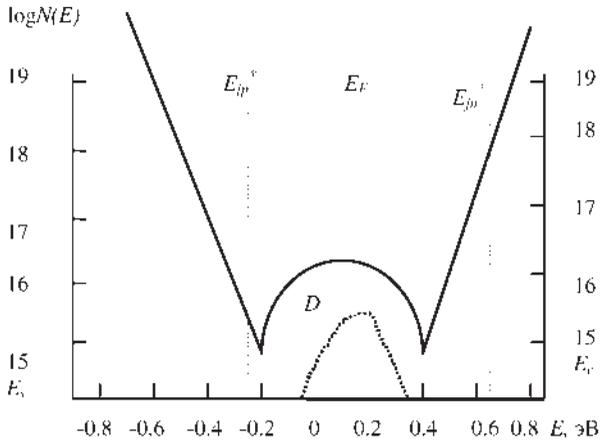
Рекомбинация неравновесных носителей тока в аморфном гидрогенизированном кремнии происходит через уровни E_{ct} , E_{db} , E_{vt} (рис. 5.19, а, б) [47].

Рассмотрим случай электронного полупроводника а-Si:H (уровень Ферми приближен к зоне проводимости) у которого зоны искривлены на поверхности вниз (рис. 5.19). В этом случае при освещении светом полупроводника квазиуровень Ферми для дырок находится дальше от центров E_{vt} , чем квазиуровень Ферми для электронов E_{fn} от центров E_{ct} (рис. 5.19). Кроме этого, concentra-



а)

б)



в)

Рис. 5.19. Зонная схема пленок аморфного гидрогенизированного кремния и схема рекомбинации неравновесных носителей через D -состояния и хвосты зон E_{ct} , E_{vt} (а). Положения уровней в запрещенной зоне при удалении от поверхности (б) (E_F , E_{D^+} , E_{D^0} — положение уровня и квазиуровня Ферми, y_s — поверхностный изгиб зон). Распределение плотности состояний в запрещенной зоне полупроводника (в)

ция центров N_{vf} , находящихся между квазиуровнями Ферми, меньше концентрации центров N_{db} и N_{ct} . Поэтому скоростью рекомбинации через центры N_{vf} в случае изгиба зон вниз можно пренебречь.

В соответствие с [48], темп генерации фотоэлектронов можно представить в следующем виде:

$$G(x) = \alpha\eta N(1 - R) \exp(-\alpha x) = A\alpha \exp(-\alpha x). \quad (5.8)$$

Здесь α — коэффициент поглощения света, R — коэффициент отражения света, η — квантовый выход, N — плотность потока фотонов, $A = \eta N(1 - R)$.

Характеристическая температура T_{ct} [49] примерно равна комнатной температуре. Считая, что сечения захвата электронов и дырок равны, выражения для скоростей рекомбинации через центры E_{db} и E_{ct} , полученные в [50], можно упростить и представить в следующем виде:

$$R_{ct}(x) = R_{cto} n(x) \exp(y_s(x)), \quad (5.9)$$

$$R_{db}(x) = R_{dbo} n(x) \exp(y_s(x)). \quad (5.10)$$

Здесь R_{cto} и R_{dbo} — скорости рекомбинации через центры E_{ct} , E_{db} при наличии плоских зон на поверхности полупроводника.

Итак,

$$R_{cto} n(x) \exp(y_s(x)) + R_{dbo} n(x) \exp(y_s(x)) = A\alpha \exp(-\alpha x). \quad (5.11)$$

Отсюда следует, что

$$n(x) = \frac{A\alpha \exp(-\alpha x) \exp(y_s(x))}{R_{cto} + R_{dbo}} = AB\alpha \exp(-\alpha x) \exp(-y_s(x)), \quad (5.12)$$

где $B = (R_{cto} + R_{dbo})^{-1}$. Как показано в работе [51], величина поверхностного изгиба зон в пленках а-Si:H описывается формулой:

$$y_s(x) = \frac{eV_s}{kT} \exp(-\theta x). \quad (5.13)$$

Здесь eV_s — поверхностный потенциал, $\theta = (e^2 g / \epsilon_o \epsilon_r)$, $\epsilon_r = 11,6$, $g = 10^{16} \text{ см}^{-3} \text{ эВ}^{-1}$.

Фотопроводимость полупроводниковых пленок определяется, как [52]:

$$\sigma_{ph} = e(\mu_n n + \mu_p p). \quad (5.14)$$

Для пленок аморфного гидрогенизированного кремния электронного типа проводимости подвижностью дырок можно пренебречь ($\mu_n \approx 10 \text{ см}^2/\text{Вс}$, $\mu_p \approx 0,1 \text{ см}^2/\text{Вс}$ [53]). Кроме этого, как уже указывалось, в данном случае $n > p$, так как имеет место обогащение поверхности электронами. Поэтому можно считать, что

$$\sigma_{ph} = e\mu_n n = \frac{e\mu_n}{d} \int_0^d n(x) dx. \quad (5.15)$$

Тогда с учетом формул (5.7) и (5.8) следует, что

$$\sigma_{ph} = \frac{e\mu_n A}{Bd} \int_0^d \alpha \exp(-\alpha x) \exp[-y_s \exp(-\theta x)] dx. \quad (5.16)$$

Если считать, что $V_s = 0$, то из (5.16) получаем хорошо известное выражение для фотопроводимости:

$$\sigma_{ph}(y_s = 0) = \frac{e\mu_n A(1 - \exp(-\alpha d))}{dB}. \quad (5.17)$$

Пусть на поверхности полупроводниковой пленки, граничащей с подложкой, величина поверхностного изгиба зон равна нулю. Тогда параметр γ равен:

$$\gamma = \frac{\sigma_{ph}(y_s = 0)}{\sigma_{ph}(y_s > 0)}. \quad (5.18)$$

Из (5.16) и (5.17) получаем

$$\gamma = (1 - e^{-\alpha d}) \int_0^d \alpha \exp(-\alpha x) \exp[-y_s \exp(-\theta x)] dx. \quad (5.19)$$

Для простоты рассмотрим два случая: 1) случай слабой абсорбции излучения (αd намного меньше 1 [$\alpha = 100 \text{ см}^{-1}$, $d = 0,001 \text{ см}$, $\alpha d = 0,1$]); 2) случай сильной абсорбции ($\alpha = 10^5 \text{ см}^{-1}$, $\alpha d = 100$, $\alpha \theta = 1$). Здесь используем значения коэффициента поглощения, полученные при исследованиях спектральной зависимости $a(h\nu)$, представленной на рис. 5.18.

1. Случай слабой абсорбции. Из формулы (5.17) следует, что

$$\sigma_{ph}(y = 0) = \frac{e\mu_n A \alpha d}{dB}. \quad (5.20)$$

После замены в (5.11) $\exp(-\theta x) = y$ величину σ_{ph} можно представить в виде

$$\sigma_{ph}(y_s > 0) = -\frac{e\mu_n A\alpha}{Bd\theta} \int_0^{\exp(-\alpha d)} \exp\left(-\frac{eV_s}{kT}\right) y^{\frac{\alpha}{\theta}-1} dy. \quad (5.21)$$

Так как в рассматриваемом случае $\alpha/\theta = 0,001$, то

$$\sigma_{ph}(y_s > 0) = -\frac{e\mu_n A\alpha}{Bd\theta} \int_0^{\exp(-\theta d)} \exp\left(-\frac{eV_s}{kT}\right) y^{-1} dy. \quad (5.22)$$

Если обозначить $-eV_s y/kT = z$, то

$$\sigma_{ph}(y_s > 0) = -\frac{e\mu_n A\alpha}{Bd\theta} \int_{z_1}^{z_2} \exp(z) z^{-1} dz, \quad (5.23)$$

где $z_1 = 0$, $z_2 = (-eV_s/kT)\exp(-\theta d)$.

Согласно [54] интеграл вида (5.23) можно представить в виде ряда

$$\int \exp(z) z^{-1} dz = \ln z + \frac{z}{1 \cdot 1!} + \frac{z^2}{2 \cdot 2!} + \frac{z^3}{3 \cdot 3!} + \dots \quad (5.24)$$

То есть

$$\begin{aligned} \int_{z_1}^{z_2} \exp(z) z^{-1} dz &= \ln z_2 + \frac{z_2}{1 \cdot 1!} + \frac{z_2^2}{2 \cdot 2!} + \dots - \ln z_1 - \frac{z_1}{1 \cdot 1!} - \frac{z_1^2}{2 \cdot 2!} - \dots = \\ &= \ln \frac{z_2}{z_1} + \frac{(z_2 - z_1)}{1 \cdot 1!} + \frac{(z_2 - z_1)^2}{2 \cdot 2!} + \frac{(z_2 - z_1)^3}{3 \cdot 3!} + \dots = \\ &= -\theta d - \frac{(-y_s)}{1 \cdot 1!} - \frac{(-y_s)^2}{2 \cdot 2!} - \frac{(-y_s)^3}{3 \cdot 3!} - \dots \end{aligned} \quad (5.25)$$

Ряд вида

$$-\frac{(-y_s)}{1 \cdot 1!} - \frac{(-y_s)^2}{2 \cdot 2!} - \frac{(-y_s)^3}{3 \cdot 3!} - \dots < \exp(-y_s) - 1 \quad (5.26)$$

для случая $eV_s/kT \gg 1$ (то есть $\exp(eV_s/kT) \approx 0$), ряд вида (5.24) ограничен -1 . В формуле (5.25) учтено, что $\theta d = 100$ и $\exp(-eV_s/kT) = 1$.

Итак, искомый интеграл приближенно равен $\theta d - 1$ и так как $\theta d = 100$, то

$$\sigma_{ph}(y_s > 0) = \frac{e\mu_n A(-\alpha/\theta)(-\theta d)}{dB} = \frac{e\mu_n A\alpha d}{dB} = \sigma_{ph}(y_s = 0). \quad (5.27)$$

Полученный результат означает, что параметр γ в случае слабой абсорбции равен 1 и от величины поверхностного изгиба зон практически не зависит.

2. Случай сильной абсорбции.

В этом случае, так как $\exp(-ad) = 0$, величина σ_{ph} равна

$$\sigma_{ph}(y_s = 0) = \frac{e\mu_n A}{dB}. \quad (5.28)$$

Фотопроводимость $\sigma_{ph}(y_s > 0)$ можно представить в следующем виде:

$$\sigma_{ph}(y_s > 0) = -\frac{e\mu_n A\alpha}{Bd\theta}(-y_s) \int_{z_1}^{z_2} \exp(z) dy = \frac{e\mu_n A\alpha}{Bd\theta} y_s (1 - \exp(-y_s)). \quad (5.29)$$

Сравнивая (5.28) и (5.29), получим:

$$\gamma = \frac{eV_s}{kT} \left[1 - \exp\left(-\frac{eV_s}{kT}\right) \right]. \quad (5.30)$$

Следовательно, в случае сильной абсорбции имеет место влияние поверхностного изгиба зон на величину фотопроводимости и параметр γ . Как следует из экспериментальной зависимости (рис. 5.14), величина поверхностного изгиба зон составляет 0,1 эВ (формула (5.30)). На рис. 5.20 представлена экспериментальная, а на рис. 5.21 расчетные зависимости нормированной фотопроводимости σ_{ph} от энергии падающего кванта света при значениях поверхностного изгиба зон $y_s = 0, +5, +10 kT$.

На рис. 5.22 представлены расчетные зависимости нормированной фотопроводимости σ_{ph} (по формуле 5.29) от параметра ad при значениях $\gamma = 0, 5, 10$ (кривые 1, 2, 3) и $\beta d = 5, 10, 30, 100$ (кривые 4, 5, 6, 7 соответственно).

На рис. 5.23 представлены результаты расчетов параметра γ (по формулам 5.30) при значении $y_s = 10 kT$ для пленок толщиной $d = 2,0$ (1), $0,5$ (2), $0,2$ мкм (3) ($L_d = 0,05$ мкм) и $d = 0,5$ мкм (4) ($L_d = 0,03$ мкм).

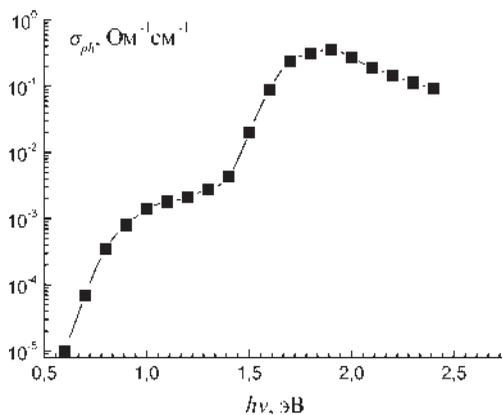


Рис. 5.20. Экспериментальная зависимость нормированной фотопроводимости σ_{ph} от энергии падающего кванта света для открытой поверхности пленок аморфного гидрогенизированного кремния

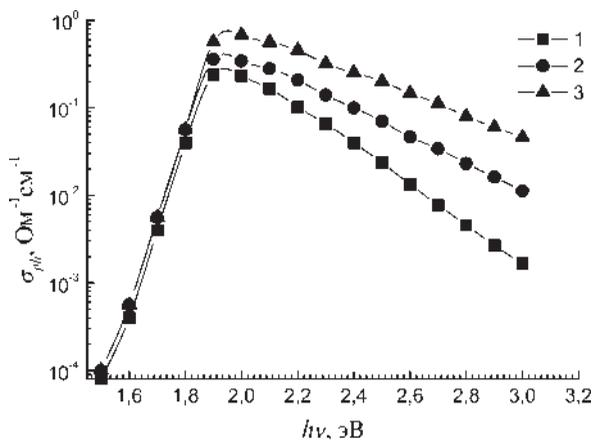


Рис. 5.21. Расчетные спектральные зависимости фотопроводимости при значениях поверхностного изгиба зон $y_s = +10, +5, 0 kT$ (кривые 1, 2, 3 соответственно)

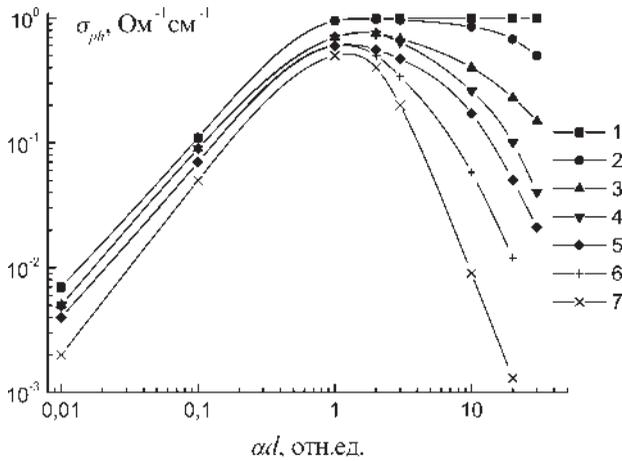


Рис. 5.22. Расчетные зависимости нормированной фотопроводимости пленок a-Si:H от параметра ad при значениях $\gamma = 0, 5, 10$ (кривые 1, 2, 3) и $\beta d = 5, 10, 30, 100$ (кривые 4, 5, 6, 7, соответственно)

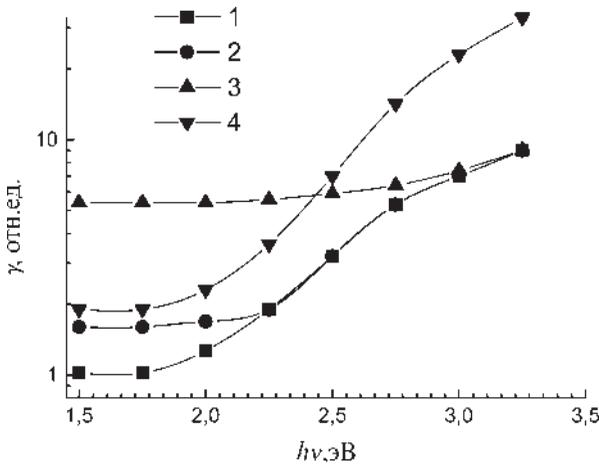


Рис. 5.23. Результаты расчетов параметра γ при значении $y_s = 10 kT$ для пленок толщиной $d = 2,0$ (кривая 1), $0,5$ (кривая 2), $0,2$ мкм (кривая 3) ($L_d = 0,05$ мкм) и $d = 0,5$ мкм (кривая 4) ($L_d = 0,03$ мкм)

Полученные расчетные и экспериментальные данные совпадают с высокой точностью (рис. 5.17, б, 5.20, 5.21–5.23). Таким образом, физическая причина роста параметра γ при увеличении энергии кванта света связана с изменениями состояния поверхности. Вызванное адсорбцией паров воды искривление зон приводит к увеличению темпа рекомбинации через хвосты зон E_{ct} , плотность состояний которых экспоненциально зависит от энергии.

К адсорбции паров воды оказалась чувствительной величина фотопроводимости σ_{ph} при освещении светом из коротковолновой области (рис. 5.16). При этом наблюдались обратимые изменения фотопроводимости при изменении концентрации паров воды у поверхности материала. Это связано с участием квантов света в ускорении процессов как адсорбции, так и десорбции H_2O . Дырки приводят к нейтрализации гидроксильных групп по схеме: $2OH^- + 2p = OH + OH = H_2O_2$ [55]. Адсорбция паров воды приводит к увеличению положительного заряда на поверхности и искривлению зон вниз [56]. Адсорбционная чувствительность фотопроводимости σ_{ph} пленок аморфного гидрогенизированного кремния к адсорбции паров воды в коротковолновой части спектра может быть определена в виде $\beta_{ph} = \sigma_{ph}^{-1} d\sigma_{ph} / dp$.

Установлена связь между величиной фотопроводимости σ_{ph} и величиной изгиба зон y_s , которая проявляется в слоях a-Si:H при сильном поглощении света. Величина σ_{ph} определяется формулой (5.29). Поэтому величину β_{ph} следует искать в виде:

$$\begin{aligned} \beta_{ph} &= \frac{\sigma_{pho}(\alpha/\theta)[1 - \exp(y_s)]}{y_s} \frac{d\{\sigma_{ph}(\alpha/\theta)y_s[1 - \exp(y_s)]\}}{dy_s} \frac{dy_s}{dp} = \\ &= \frac{[y_s \exp(y_s) + \exp(y_s) - 1]}{y_s(1 - \exp(y_s))} \frac{dy_s}{dp}. \end{aligned} \quad (5.31)$$

Величина dy_s/dp аналогична рассмотренной в главе 2 с той лишь разницей, что функция F зависит от степени отклонения от равновесия $\delta = \Delta n/n_i = \Delta p/p_i$ [57] и определяется по формуле [58]:

$$\begin{aligned} F(y, \lambda, \delta) &= \\ &= \pm \left[(\delta + \lambda)(\exp(-y_s) - 1) + (\delta + \frac{1}{\lambda})(\exp(y_s) - 1) + (\lambda - \frac{1}{\lambda})y_s \right]^{0.5}. \end{aligned} \quad (5.32)$$

В рассматриваемом случае высокоомного полупроводника можно считать $\lambda \approx 1$. При изгибе зон вниз и достаточно высоких уровнях возбуждения ($\delta > 1$) выражение для $F(y_s, \delta)$ упрощается: $F(y_s, \delta) = \pm[\delta(\exp(y_s) - 1)]^{0,5}$.

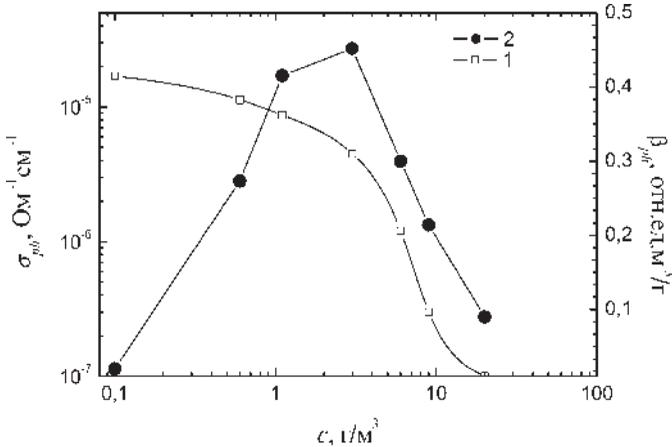


Рис. 5.24. Зависимости фотопроводимости σ_{ph} (кривая 1) и адсорбционной чувствительности β_{ph} (кривая 2) пленок a-Si:H от концентрации паров воды при комнатной температуре измерений

Результаты исследований зависимости σ_{ph} пленок аморфного гидrogenезированного кремния при комнатной температуре измерений от величины концентрации паров воды представлены на рис. 5.24. Максимум адсорбционной чувствительности находится в области значений $c \approx 4 \div 5 \text{ г/м}^3$. С ростом интенсивности света уменьшаются изменения фотопроводимости, вызванные вариациями концентрации воды, и наблюдается спад β_{ph} .

Поскольку адсорбционная чувствительность наблюдалась при комнатных температурах и чувствительность к другим газовым компонентам ($\text{CO}_2, \text{CO}, \text{H}_2, \text{N}_2, \text{NO}, \text{NO}_2, \text{CH}_4$) практически отсутствовала, то полученный результат имеет важное практическое значение для создания сенсоров влажности в газовых средах.

Глава VI

МИНИАТЮРИЗАЦИЯ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СЕНСОРОВ СОСТАВА ГАЗОВ И МЕТОДЫ УЛУЧШЕНИЯ ИХ МЕТРОЛОГИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК

6.1. Некоторые особенности изготовления полупроводниковых сенсоров методами микроэлектроники

Планарной микроэлектронной технологии изготовления полупроводниковых приборов следует отдать преимущество в случае серийного производства сенсоров, так как с ее помощью можно за один цикл напылять несколько сотен практически идентичных полупроводниковых сенсоров [1]. Для работы полупроводниковых сенсоров состава газов, как правило, необходимы повышенные температуры измерений [2]. В процессе измерений, в зависимости от погодных условий, возможны колебания температуры газовой смеси от 230 К до 330 К [3], поэтому необходима система стабилизации рабочей температуры датчика. Как известно, полупроводниковые материалы имеют значительный температурный коэффициент сопротивления [4]. Поэтому при создании адсорбционных полупроводниковых сенсоров необходимо оснащать их собственным миниатюрным нагревателем, позволяющим разогревать чувствительный слой до рабочих температур, и датчиком температуры для контроля его степени нагрева.

Для измерения температуры датчика в диапазоне температур 300÷550 К с высокой степенью точности в настоящее время широко используются полупроводниковые диоды на основе кремния, у которых прямой ток *p-n*-перехода экспоненциально зависит от температуры [5].

Рассмотренные в настоящей монографии чувствительные адсорбционные элементы работают при достаточно низких рабочих температурах (не более 550 К). Образцы пористого кремния и аморфного гидrogenезированного кремния чувствительны к парам воды и аммиака при комнатных температурах измерений. Однако величина адсорбционной чувствительности сенсоров и их электрические параметры существенно зависят от температуры измерений. Знание рабочей температуры сенсора важно также для компенсации температурной погрешности измерений, например, методами микрокомпьютерной обработки сигнала сенсора.

В качестве нагревателей для полупроводниковых сенсоров с низкой рабочей температурой могут быть использованы нагреватели на основе кристаллического кремния, покрытого слоем двуокиси кремния, параметры которых стабильны до температур 473 К [6]. Уменьшение габаритных размеров чувствительных элементов до единиц микрона не отражается существенно на их адсорбционных чувствительных свойствах (главы 2–5), однако позволяет сконцентрировать выделяемую нагревателем мощность в небольшой области пространства и, таким образом, уменьшить потребляемую мощность сенсора.

Совместно с СКТБ «Элемент» была разработана технология изготовления сенсоров в микроэлектронном исполнении серии 342-Э181, содержащем нагреватель на основе диффузионного p -резистора в подложке кремния n -типа и датчик температуры кристалла на основе n - p -перехода (рис. 6.1) [7]. После формирования партии производят окисление кремния при температуре 1423 К в атмосфере чистого кислорода в течение одного часа 35 минут. Для оценки качества измеряется плотность состояний в кремнии, и толщина слоя окисла (для изготавливаемых образцов $N_{sd} = 3,6 \times 10^{11} \text{ см}^{-2}$, $d = 0,6 \text{ мкм}$), после чего производится дополнительная обработка в атмосфере аргона при температуре 1273 К в течение 20 минут. Далее изготавливается диффузионный нагреватель. Диффузионный резистор p -типа, окруженный снизу слоем компенсированного полупроводника толщиной 10 мкм, формировался глубиной около 3 мкм. Сверху напыляли термическим методом слой двуокиси кремния толщиной 0,6 мкм. Подобраны условия, при которых сопротивление резистора было равно примерно 15 Ом. Размер резистора составлял $20 \times 200 \text{ мкм}^2$. Чувствительные элементы располагались в центральной части нагревателя, где температура была максимальной. Напыление ме-

таллического алюминия производили на установке УВН73П2Р3. Толщина слоя металла составляла 0,4 мкм. После проведения литографии напыляли чувствительные слои.

Одна пластина содержит около 340 сенсоров размером 2x2 мм². После окончания технологического процесса кристаллы микроэлектронных сенсоров (МЭС) приклеиваются к корпусу 301.12 и развариваются золотой проволокой толщиной 100 мкм в соответствии с электрической и монтажной схемами, представленными на рис. 6.1. На рис. 6.2 представлена фотография МЭС 342-Э181.

Потребляемая мощность изделия составляет 110 мВт, что позволяет использовать микроэлектронные сенсоры в портативном исполнении [8]. Поскольку рабочая температура чувствительных элементов низкая, то возможно создание на одном кристалле МЭС с микропроцессорным устройством обработки информации.

В таблице 6.1 представлена зависимость температуры кристалла кремния при подаче напряжения на нагреватель на основе диффузионного резистора, полученная при использовании внутреннего датчика температуры, расположенного вблизи чувствительных элементов.

Таблица 6.1

Градуировочная характеристика нагревателя на основе диффузионного *p*-резистора.

<i>T</i> , °С	50	60	70	80	90	100	110
<i>U</i> , В	0,53	0,63	0,74	1,06	1,19	1,41	1,49
<i>I</i> , мА	36,0	43,2	50,4	72,0	81,0	96,1	101,0
<i>R</i> , Ом	14,7	14,7	14,7	14,7	14,7	14,7	14,7
<i>W</i> , мВт	19,0	27,4	37,3	76,2	96,4	135,4	150,1

Изменения проводимости нагревателя в результате разогрева до рабочих температур составляли не более 4%. По сравнению с нагревателями, изготовленными по вышеописанным технологиям, нагреватель изделия МЭС 342-Э181 обладает значительно меньшей рассеиваемой мощностью и может быть эффективно использован для диапазона температур 350÷450 К.

В микроэлектронных сенсорах (МЭС) серии 342-Э181 (рис. 6.1, 6.2) вблизи рабочей зоны формируется *p-n*-переход по стандартной технологии размером 2x2 мкм². Для электрической развязки с под-

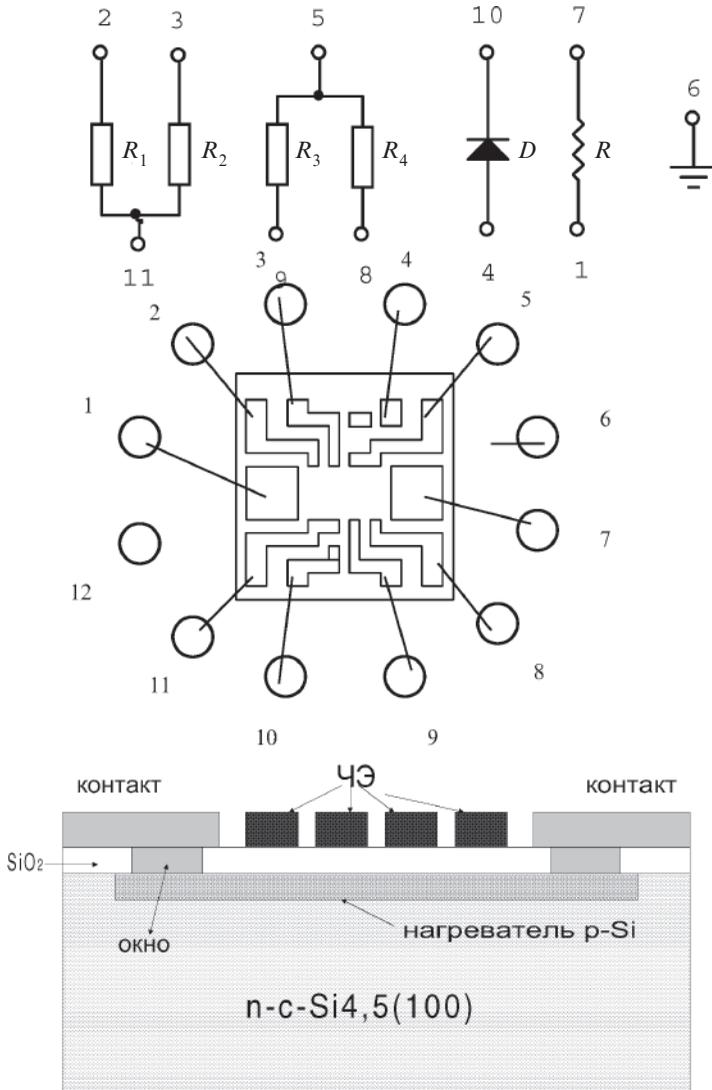


Рис. 6.1. Электрическая и монтажная схема и торцевой срез микроэлектронных сенсоров серии 342-Э181 в корпусе ТО-5 (R_1 — сопротивления пленок, D — полупроводниковый диод для измерения температуры, R — диффузионный p -резистор для нагрева датчиков, 1, 2, 3, ... — номера контактных площадок)

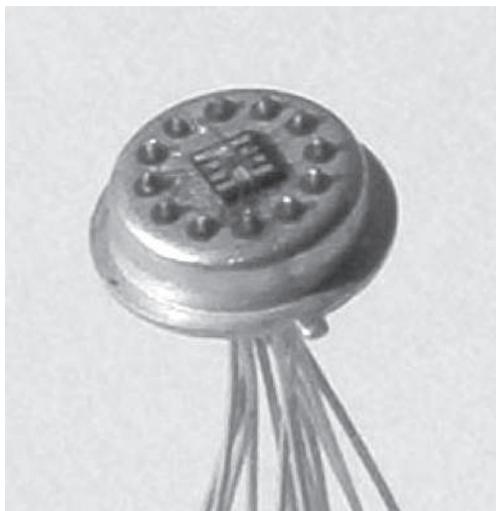


Рис. 6.2. Фотография адсорбционных полупроводниковых микроэлектронных сенсоров серии 342-Э181

ложкой и диффузионным p -резистором формируется диэлектрический слой на основе двуокиси кремния. Датчик позволяет измерять рабочую температуру чувствительных элементов с точностью 0,1 К.

Калибровка датчика была проведена в специальном термическом шкафу в диапазоне температур 323÷393 К с точностью установки температуры не хуже 0,1 К. Результаты измерений представлены в таблице 6.2. Отградуировав термодатчик можно было включить собственный нагреватель МЭС и контролировать его рабочую температуру. При использовании стабилизированного источника тока нагревателя в рабочих режимах, точность установки и поддержания рабочей температуры сенсора при стабильных расходе и температуре газа была не хуже 1 К.

Таблица 6.2

Градуировочная характеристика полупроводникового датчика температуры

T , К	323,3	333,3	343,3	353,3	363,3	373,3	383,3
T , °С	50,0	60,0	70,0	80,0	90,0	100,0	110,0
I , мА	14,1	18,3	21,7	24,6	26,2	28,1	30,2

Изменение рабочих режимов (например изменение скорости продува или температуры газа) во многих случаях приводит к изменению рабочей температуры сенсора и, таким образом, вызывает дополнительную погрешность измерения. Измерение температуры с помощью термодатчика возможно осуществить намного точнее, чем термостабилизацию его рабочего режима. Измеряя показания датчика температуры, можно расчетным путем корректировать с помощью микрокомпьютерной обработки показания адсорбционного полупроводникового сенсора.

6.2. О повышении метрологических характеристик микроэлектронных полупроводниковых сенсоров состава газов

На работу микроэлектронных сенсоров состава газов влияют многие факторы: нестабильности питающих напряжений, рабочей температуры и расхода смеси, присутствие неизмеряемых компонент [9].

Особенностью полупроводниковых пленок является значительный термический коэффициент сопротивления. На рис. 6.3 кривой 1

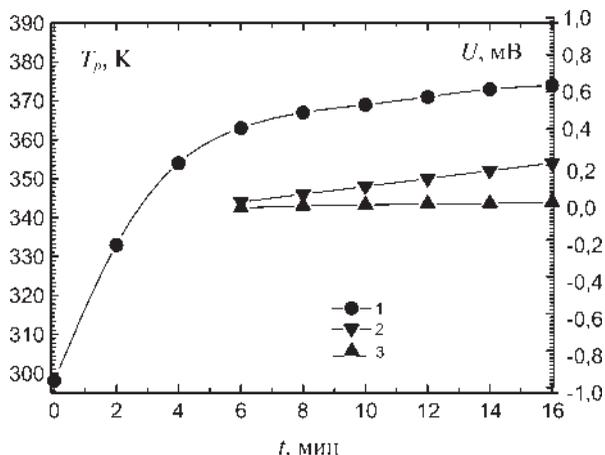


Рис. 6.3. Зависимость рабочей температуры сенсора от времени при включении питания (1). Изменение выходного сигнала во времени в обычном (2) и в дифференциальном режиме (3)

приведена зависимость температуры сенсора при включении питания нагревателя. Примерно пять минут рабочая температура достигает значения 0,95 стационарного значения. Незначительный рост температуры связан с прогревом элементов сенсора. Этот процесс может происходить несколько часов. Так, керамические сенсоры серии TGS японской компании Фигаро перед началом измерений прогреваются не менее 2–3 часов [10]. Это делается для уменьшения дрейфа электрических параметров вследствие изменения их рабочей температуры.

В обычном режиме измерений (сигнал с одного сенсора) наблюдается изменение выходного сигнала пропорциональному изменению температуры (рис. 6.3, кривая 2). Использование дифференциального режима на двух идентичных пленках, одна из которых находится в нулевом газе или пассивирована слоем двуокиси кремния, приводит к существенному снижению влияния температуры на выходной сигнал (рис. 6.3, кривая 3) и существенному снижению погрешности измерений, связанной с нестабильностью температуры измерений.

На рис. 6.4 представлена зависимость рабочей температуры микрорезисторного сенсора 342-Э181 от расхода смеси. Как видно, повышение расхода приводит к уменьшению рабочей температуры. Особенно ярко это выражено при высоких расходах смеси.

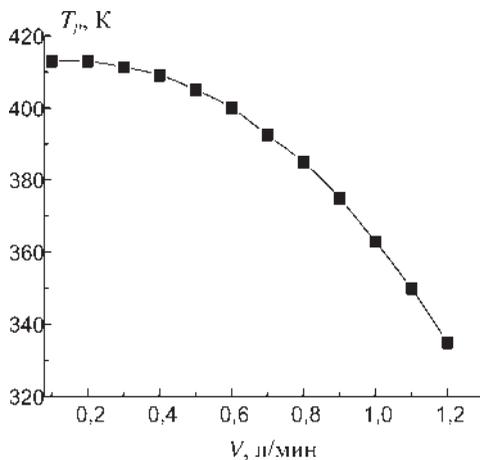


Рис. 6.4. Зависимость рабочей температуры датчика от величины скорости продуваемой газовой смеси

Истинная величина парциального давления, определяемая с помощью МЭС, является функцией многих переменных:

$$p = F(U_o, I_h, T_p, T_s, p_s, \Delta V, f_{нк}). \quad (6.1)$$

Здесь U_o — рабочее напряжение питания МЭС, I_h — рабочий ток нагревателя, T_p — рабочая температура датчика, T_s — температура газовой смеси, p_s — абсолютное давление газовой смеси, ΔV — расход газовой смеси, $f_{нк}$ — функция влияния неизмеряемых компонент.

Нестабильности значений рабочих параметров датчиков и условий измерений приводят к появлению систематической ошибки измерений. Например, изменение рабочего напряжения на 0,1 В приводит к дополнительной относительной погрешности анализа $\delta_{\Delta U_o} = 6,3\%$, расхода смеси на 0,1 л/мин к $\delta_{\Delta V} = 24\%$ и так далее. До создания микропроцессоров был только один путь создания высокоточных газоаналитических приборов — применение высокоточных дорогостоящих устройств, позволяющих стабилизировать параметры работы датчика и фильтрацию газов с помощью мембран и фильтров [11, 12]. В связи с бурным развитием измерительной техники на основе использования микропроцессоров появляется другая возможность — расчетным путем корректировать значения сигнала датчика. Этот путь оказывается более перспективным для улучшения метрологических параметров МЭС.

Рассмотрим возможность математического учета нестабильности рабочих режимов на характеристики разработанных сенсоров состава газов.

Выходной сигнал измерительного усилителя датчиков зависит от питающего напряжения следующим образом:

$$U = kU_{on} \frac{\Delta R}{R}, \quad (6.2)$$

где k — коэффициент усиления, U_{on} — опорное питающее напряжение, R , ΔR — сопротивления сенсора и его изменение при адсорбции газа.

Изменение величины опорного напряжения U_{on} на ΔU_{on} приведет к изменению выходного сигнала на величину:

$$\Delta U = k\Delta U_{on} \frac{\Delta R}{R}. \quad (6.3)$$

Измеряя величину ΔU_{on} , можно скорректировать показания сенсора. Нестабильности U_{on} имеют место при длительной работе прибора в случае питания от батарей.

Для полупроводниковых материалов характерна значительная чувствительность к изменению рабочей температуры [13]. Пусть величина изменения температуры равна δT_p , тогда величину изменения проводимости, вызванную вариацией температуры, можно представить в виде

$$\delta G = \frac{dG}{dT_p} \delta T = G\xi \delta T_p, \quad (6.4)$$

где $\xi = \frac{1}{G} \frac{dG}{dT_p}$ — чувствительность полупроводникового материала к изменению рабочей температуры.

При вариации давления газовой компоненты изменение проводимости, выраженное через АЧ, составит

$$\delta G = \frac{dG}{dp} \delta p = G\beta \delta p. \quad (6.5)$$

Относительная дополнительная погрешность анализа ε , вследствие нестабильности рабочей температуры, в точке измерений p может быть оценена по формуле:

$$\varepsilon = \frac{\xi}{\beta} \varepsilon_T, \quad (6.6)$$

где β — адсорбционная чувствительность. В различных областях давлений газа чувствительность полупроводника к колебаниям температуры зависит от степени ионизации донорных состояний. Температура также влияет на значения β . Если величина ξ намного меньше величины β , то погрешностью температуры можно пренебречь. В частности, это условие реализуется в области максимальной величины адсорбционной чувствительности полупроводниковых материалов. При условии $\xi \approx \beta$ температурная погрешность значительна. Большинство практических задач требуют измерения концентрации газов в области предельно допустимых концентраций (ПДК) [14]. В этой области величина ξ может быть даже больше β . Уменьшение температурной погрешности возможно при высокой степени стабилизации температуры измерений.

В настоящее время возможен другой путь уменьшения температурной погрешности, который заключается в компьютерной корректировке показаний газового сенсора при измерении его температуры. МЭС 342-Э181 имеют в своем составе полупроводниковый датчик температуры, который может измерять температуру и ее колебания с точностью 0,1 К. Поэтому по формуле (6.6), зная величину ε_T , можно корректировать показания аналитического прибора.

Изменение расхода смеси, абсолютного давления и температуры смеси газов приводят к изменению рабочих режимов датчиков, в частности рабочей температуры. Из уравнений теплового баланса можно оценить величину изменения температуры измерений при изменении тока нагревателя ΔI_n , абсолютного давления газа Δp и расхода смеси ΔV :

$$\delta T_{p1} = 2I_n R_n h^{-1} \delta I_n, \quad (6.7)$$

$$\delta T_{p2} = I_n^2 R_n h^{-2} \delta h(\Delta p), \quad (6.8)$$

$$\delta T_{p3} = I_n^2 R_n h^{-2} \delta h(\Delta V). \quad (6.9)$$

Здесь I_n и R_n — рабочий ток и сопротивление нагревателя, h — постоянная в уравнении теплового баланса $h(T_p - T_s) = I_n^2 R_n$. Параметр h находится экспериментальным путем. С помощью формул (6.7)–(6.9), зная величины нестабильности этих факторов при использовании микроэлектронных датчиков абсолютного давления и расхода смеси [15], можно корректировать показания прибора. Расчеты показывают, что только учет влияния температурного фактора может повысить точность измерений примерно на порядок величины.

6.3. Применение дифференциального включения идентичных микроэлектронных сенсоров для компенсации температурной погрешности измерений

Для уменьшения влияния нестабильности температуры может быть использована дифференциальная схема измерений двух идентичных сенсоров [16], один из которых находится в контакте с исследуемой газовой средой, другой находится в нулевом газе. При изме-

нении температуры газовой среды будет изменяться рабочая температура обоих сенсоров. Если адсорбционные чувствительные резисторы одинаково и синхронно изменяют значение своего сопротивления, то при использовании мостовых схем измерения изменения сопротивления, вызванные температурой, будут вычитаться и выходное напряжение останется постоянным.

Для измерений использовалась схема дифференциального усилителя с установкой нулевого значения сигнала при пропускании нулевого газа (особо чистый азот), представленная на рис. 6.5. Чувствительные адсорбционные резисторы R_x и R_0 , полностью идентичные по параметрам, помещались в корпусах ТО-5 со специальными вводами для газа.

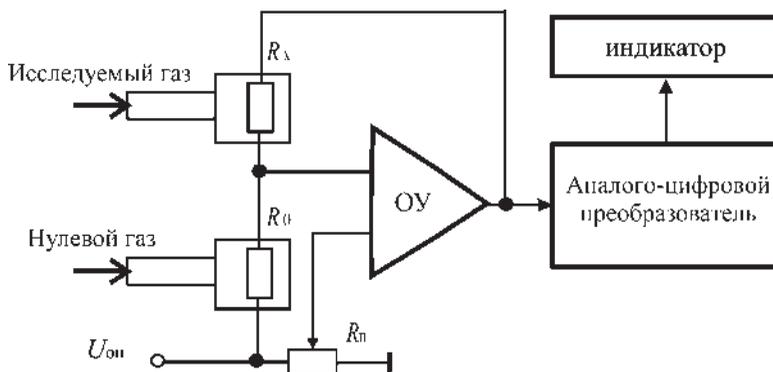


Рис. 6.5. Схема измерений в дифференциальном режиме двух идентичных МЭС при подаче исследуемой газовой смеси и нулевого газа (R_x , R_0 — сопротивления МЭС при подаче исследуемой газовой смеси и нулевого газа, $U_{оп}$ — опорное напряжение, R_n — подстроечный резистор)

С выхода газогенераторов серии ГР имеется возможность подачи аттестованной газовой смеси и нулевого газа с практически равными расходами [17]. Использование дифференциальной схемы измерений позволяет проводить измерения концентрации газов с высокой точностью относительно нулевого газа. При пропускании нулевого газа через датчик электрическая схема настраивается на нуль с помощью резистора R_n (рис. 6.5). В качестве аналого-цифрового преобразователя можно эффективно использовать, например,

микросхемы серии МАХ432 [18]. Калибровка устройства газоанализатора производится по аттестованным газовым смесям.

Необходимо отметить, что в качестве нулевого газа можно выбирать любую газовую смесь. Это важно для повышения точности измерений в разных диапазонах концентраций газа.

6.4. О возможности анализа многокомпонентных газов с помощью матриц микроэлектронных полупроводниковых сенсоров

В большинстве практических задач, стоящих перед аналитическим приборостроением, необходим анализ одновременно нескольких компонент газовой среды [19]. Как показывают результаты экспериментов, создание чувствительных полупроводниковых элементов, селективно чувствительных только на одну компоненту, требует значительных усилий.

В ряде практических задач важно, например, определение концентраций окиси и двуокиси азота в газовой среде, состоящей из суммы этих газов [20]. Эти газы близки по своим физико-химическим свойствам [21]. Изменения проводимости для одного сенсора при изменении концентрации суммы NO и NO_2 можно определить с помощью данных калибровочных измерений адсорбционных чувствительностей при отдельном наличии газов NO и NO_2 . Если использовать, например, газовую смесь с нулевой концентрацией, то

$$\Delta G(c_1) = G_{o1} \int_0^{c_1} \beta_{11} dc_1,$$

$$\Delta G(c_2) = G_{o1} \int_0^{c_2} \beta_{12} dc_2,$$

где G_{o1} — проводимость первого сенсора в нулевом газе, β_{11} , β_{12} — его АЧ соответственно к газовым компонентам NO , NO_2 , c_1 , c_2 — неизвестные концентрации окиси и двуокиси азота. Если считать, что в области микроконцентраций газов суммарное влияние адсорбированных газов на проводимость аддитивно, то можно записать

$$\Delta G_1(c_1, c_2) = G_{o1} \left[\int_0^{c_1} \beta_{11}(c_1) dc_1 + \int_0^{c_2} \beta_{12}(c_2) dc_2 \right]. \quad (6.10)$$

Аналогично можно записать для другого сенсора:

$$\Delta G_2(c_1, c_2) = G_{o2} \left[\int_0^{c_1} \beta_{21}(c_1) dc_1 + \int_0^{c_2} \beta_{22}(c_2) dc_2 \right], \quad (6.11)$$

где G_{o2} — проводимость второго сенсора в нулевом газе, β_{21} , β_{22} — его АЧ соответственно к газовым компонентам NO, NO₂.

Система уравнений (6.10) и (6.11) существенно упрощается при условии постоянства АЧ, что реализуется в области микроконцентраций этих газов:

$$\begin{cases} \Delta G_1(c_1, c_2) \approx \beta_{11}c_1 + \beta_{12}c_2, \\ \Delta G_2(c_1, c_2) \approx \beta_{21}c_1 + \beta_{22}c_2. \end{cases} \quad (6.12)$$

Решение системы уравнений (6.12) не представляет особого труда для современных микрокомпьютерных измерительных систем [22].

Для k -компонент газовой среды можно записать систему уравнение типа (6.10). Для решения такой системы уравнений необходимо иметь k сенсоров. В этом случае система уравнений будет решаемая:

$$\begin{aligned} \Delta G_1(c_1, c_2, \dots, c_k) &= G_{o1} \sum_{i=1}^k \int_0^{c_i} \beta_{1i} dc_i, \\ \Delta G_2(c_1, c_2, \dots, c_k) &= G_{o2} \sum_{i=1}^k \int_0^{c_i} \beta_{2i} dc_i, \\ &\dots \\ \Delta G_k(c_1, c_2, \dots, c_k) &= G_{ok} \sum_{i=1}^k \int_0^{c_i} \beta_{ki} dc_i. \end{aligned} \quad (6.13)$$

В формуле (6.13) величины β_{ki} могут иметь как положительный, так и отрицательный знак в зависимости от того, какая адсорбируется частица — донорного или акцепторного типа. Таким образом, на основе изучения зависимостей адсорбционных чувствительностей матриц полупроводниковых сенсоров от концентрации различных газов при их совместной адсорбции, в принципе расчетным путем по формулам (6.13) можно определять концентрации сразу нескольких компонент газовой среды.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

К главе 1

1. *Волькенштейн Ф. Ф.* Электронные процессы на поверхности полупроводников при хемосорбции. — М.: Наука, 1987. — 432 с.
2. *Киселев В. Ф., Крылов О. В.* Электронные явления в адсорбции и катализе на полупроводниках и диэлектриках. — М.: Наука, 1979. — 236 с.
3. *Моррисон С. Р.* Химическая физика поверхности твердого тела: Пер. с англ. — М.: Мир, 1980. — 488 с.
4. *Нестеренко Б. А., Снитко О. В.* Физические свойства атомарно-чистой поверхности полупроводников. — К.: Наукова думка, 1983. — 264 с.
5. *Примаченко В. Е., Снитко О. В.* Физика легированной металлами поверхности полупроводников. — К.: Наукова думка, 1988. — 230 с.
6. *Киселев В. Ф.* Поверхностные явления в полупроводниках и диэлектриках. — М.: Наука, 1970. — 399 с.
7. *Мясников И. А., Сухарев В. Я.* Полупроводниковые сенсоры в физико-химических исследованиях. — М.: Наука. — 1991. — 326 с.
8. *Keng D. A.* Surface properties of electronic materials. The chemical physics of solids surfaces. — Amsterdam: Elsevier, 1988. — 474 p.
9. *Рэжанов А. В.* Электронные процессы на поверхности полупроводников. — М.: Наука, 1971. — 480 с.
10. *Электронные явления на поверхности полупроводников / Под общ. ред. В. И. Ляшенко.* — К.: Наукова думка, 1968. — 396 с.
11. *Литовченко В. Г., Снитко И. И., Стриха В. И.* Электронные явления на поверхности полупроводников. — К.: Наукова думка, 1968. — 284 с.
12. *Васильев Р. Б., Рябова Л. И., Румянцева М. И., Гаськов А. М.* Газовая чувствительность границ раздела в полупроводниковых материалах // Сенсор. — 2005. — № 1. — С. 21–49.
13. *Frankl N.* Surface space charge layers // Solid State Surface Science. — New-York: Acad. Press. — 1973. — V. 3. — P. 105–163.
14. *Пека Г. П.* Физические явления на поверхности полупроводников. — К.: Вища школа, 1984. — 214 с.
15. *Жданов В. П.* Элементарные физико-химические процессы на поверхности. — Новосибирск: Наука, 1988. — 316 с.

16. Хауффе К. Реакции в твердых телах и на их поверхности: Пер. с англ. — М.: ИЛ, Ч. 1, 1962. — 415 с.; Ч. 2, 1963. — 275 с.
17. *Bomk O. I., Ichenko L. G., Ichenko V. V., Pinchuk A. M., Pinchuk V. M., Kuznetsov G. V., Strikha V. I.* About the gas sensitivity of metal-silicon contacts with the superthin nickel and titanium films to the ammonia environment // *Sensors and Actuators*, 2000. — Vol. B62. — P. 131–135.
18. *Сергеева Л. А.* Начальные стадии роста окислов на химически активных подложках // *Активная поверхность твердых тел.* — М.: Изд-во МГУ, 1976. — С. 178–184.
19. *Зенгуил Э.* Физика поверхности полупроводников. — М.: Мир, 1990. — 536 с.
20. *Смынтына В. А.* Электрические, фотоэлектрические и электронно-молекулярные явления, стимулированные хемосорбционно-диффузионными процессами на границах полупроводниковых поликристаллических пленок селенида и сульфида кадмия. Дис... д-ра физ.-мат. наук: 01-04-10. — Киев, 1988. — 496 с.
21. *БЭК-30. FIGARO:* датчики газов. — М.: Издательский дом «Додэка-XXI», 2002. — 112 с.
22. *Семенова Т. Л., Гордиенко П. С., Ефименко А. В.* Новый класс сенсоров электронно-ионного типа на основе оксидных структур анодных пленок // *Электронный журнал «Исследовано в России»*, 2004. — С. 1905–1922.
23. *Симаков В. В., Якушева О. В., Гребенников А. И., Кисин В. В.* Вольтамперные характеристики тонкопленочных газочувствительных структур на основе окиси олова // *Письма в ЖТФ*, 2005. — Т. 31. — Вып. 8. — С. 52–56.
24. *Каур Н., Густ В.* Диффузия по границам зерен и фаз: Пер. с англ. — М.: Машиностроение, 1991. — 446 с.
25. *Болтакс Б. И.* Диффузия в полупроводниках. — М.: Изд-во физ.-мат. литры, 1961. — 462 с.
26. *Атомная диффузия в полупроводниках* / Под ред. Д. Шоу. — М.: Мир, 1975. — 648 с.
27. *Болтакс Б. И.* Диффузия и точечные дефекты в полупроводниках. — Л.: Наука, 1972. — 363 с.
28. *Шотов Д., Андреев А.* Химическая связь при адсорбции и катализе. — София: БАН, 1975. — Т. 1. — 278 с.
29. *Хобсон Дж. П.* Физическая адсорбция // *Новое в исследовании поверхности твердого тела:* Пер. с англ. / Под ред. М. Грина. — М.: Мир, 1972. — С. 152–188.
30. *Волькенштейн Ф. Ф.* Электронные явления в адсорбции и катализе на полупроводниках: Курс лекций. — М.: Мир, 1969. — 110 с.
31. *Волькенштейн Ф. Ф.* Физикохимия поверхности полупроводников. — М.: Наука, 1973. — 399 с.
32. *Фогель В. А.* Использование представлений об электроотрицательности в физике полупроводников // *Элементарные физико-химические процессы на поверхности монокристаллических полупроводников.* — Новосибирск: Наука, 1975. — С. 149–185.

33. *Weiz P. B.* Effect on electronic charge transfer between adsorbate and solid on chemisorptions and catalysis // *J. Chem. Phys.* — 1953. — V. 21. — P. 1531–1538.
34. *Фигуровская Е. Н., Киселев В. Ф.* Эффекты заряжения поверхности полупроводников при физической адсорбции инертных газов // *ДАН СССР.* — 1968. — Т. 182. — С. 1365–1368.
35. *Алексеев О. Л., Овчаренко Ф. В.* Электроповерхностные явления и гидрофильность дисперсных систем. — К.: Наукова думка, 1992. — 172 с.
36. *Peshev O.* Dispersed semiconductors in adsorption and surface reaction, *Bul. Acad. Science, Sofia*, 1980. — P. 4.
37. *Vashpanov Yu. A.* Localization in microporous silicon // *International conference on electron localization and quantum transport in solids.* — Jaszowic, Poland. — 1996. — P. 177–178.
38. *Быкова Т. Т., Лазнева Э. Ф.* О природе мелких уровней прилипания в тонких слоях сульфида кадмия // *ФТП.* — 1972. — Т. 6. — № 9. — С. 1818–1821.
39. *Снитко О. В., Саченко А. В., Примаченко В. Е.* Проблемы физики поверхности полупроводников. — К.: Наукова думка, 1981. — 331 с.
40. *Магомедов М. А., Магомедов Х. А.* Исследование адсорбционной активности к кислороду полярных граней эпитаксиальных слоев селенида кадмия // *ЖФХ*, 1981. — Т. 55. — № 7. — С. 1831–1832.
41. *Бедный Б. И.* Исследование электрофизических свойств реальной поверхности некоторых полупроводников при поверхностном легировании металлами. — Дис. ... канд. физ.-мат. наук. — Горький, 1977. — 164 с.
42. *Технология ионного легирования* / Под ред. С. Намбы, Токио, 1971; Пер. с японского / Под ред. П. В. Павлова. — М.: Сов. радио, 1974. — 160 с.
43. *Карпович И. А., Калинин А. Н.* Влияние поверхностного легирования на потенциал поверхности и поверхностную проводимость пленок селенида кадмия // *ФТТ.* — 1970. — № 5. — С. 1490–1495.
44. *Вацпанов Ю. А.* Электронные свойства и адсорбционная чувствительность к кислороду тонких пленок селенида кадмия, подвергнутых ионной имплантации атомами тяжелых металлов // *Фотоэлектроника.* — 1999. — № 8. — С. 31–36.
45. *Справочник химика.* Общие сведения строения вещества, свойства важнейших веществ. — М.: Химия, 1971. — Т. 1. — 1070 с.
46. *Антонченко В. Я.* Микроскопическая теория воды в порах мембран. — К.: Наукова думка, 1983. — 160 с.
47. *Электроаналитические методы в контроле окружающей среды.* — М.: Химия, 1990. — 238 с.
48. *Chemical and biochemical sensors. A comprehension survey* / Editor by Göppel W., Hesse J., Zemel J. N. — 1992. — V. 3. — 514 p.
49. *Гольдина О. А., Кузнецова Ю. С.* Химические реактивы и высокочистые химические вещества. Каталог. — М.: Химия, 1990. — 688 с.
50. *Котелков В. Н.* Влияние газовой среды на электропроводность ряда окисных полупроводников и некоторые возможности использования полупроводниковых пленок в качестве датчиков для анализа газов и измерения

- вакуума // Физика полупроводников и полупроводниковых приборов. — Саратов: Изд-во Саратовского ун-та, 1968. — Вып. 1. — С. 171.
51. *Waschpanow Yu. A.* Die Empfindlichkeit des elektrischen Leitwert der Halbleiterdünnschichten zum Sauerstoff // Festkörperchemie komplexer oxidischer Systeme. — Greifswald, Germany. — 1990. — S. 170–180.
 52. *Рыльцев И. В., Гутман Э. Е., Мясников И. А.* Влияние «эффекта поля» на адсорбцию атомов и молекул водорода и кислорода на окиси цинка // ЖФХ. — 1981. — Т. 55. — № 4. — С. 968–990.
 53. *Аш Ж.* Датчики измерительных систем / Пер. с франц. — М.: Мир, 1992. — Кн. 1. — 480 с.
 54. *А. с. № 1514079 СССР, МКИ G01N27/02* Чувствительный элемент газоанализатора на кислород / Г. С. Коробко, Ю. А. Вашпанов, О. Г. Карлов, В. Н. Бойчук — № 3359062; Заявлено 06.01.88; Опубл. 08.06.89. — 2 с.
 55. *Вашпанов Ю. О.* Адсорбційна чутливість напівпровідникових матеріалів групи A_2B_6 , оксидів важких металів та поруватого кремнію з реальною поверхнею з кластерними структурами // Автореф. дис... д. ф.-м. н. — Одеса, 1999. — 32 с.
 56. *Кочерук И. М., Дуценко В. Р., Андрианов В. М.* Обработка результатов физических измерений. — К.: Вища школа, 1981. — 156 с.
 57. *Газогенераторы* газовых смесей серии ГР-03М. Проспекты. Киев: ПО «Аналитприбор». — К.: Реклама, 1989. — 3 с.
 58. *А. с. № 1596921 СССР, МКИ G01N27/12* Чувствительный элемент газоанализатора на сероводород // Г. С. Коробко, Ю. А. Вашпанов, О. Г. Карлов, В. Н. Бойчук — № 4670317; Заявлено 10.02.89; Опубл. 01.06.90. — 2 с.
 59. *Чувствительность* электропроводности полупроводниковых пленок к газам // Ю. А. Вашпанов; Одесский университет. — Одесса, 1988. — 53 с. — Рус. — Деп. в ВИНТИ. — № 2469-Ук88. — 1988.
 60. *Дьяконов В. П.* Справочник по расчетам на микрокалькуляторах. — М.: Наука, 1989. — 464 с.
 61. *Göppel W.* Sensors in Europe: State of Art and the Science // The IVth Nexuspan Workshop on Sensors. — 1997. — Odessa, Ukraine. — P. 5.
 62. *Solid state gas sensors* / Editor Moseley P. T., Tofield V. C. — Bristol, 1987. — 245 p.
 63. *Мясоедов Б. Ф., Давыдов А. В.* Химические сенсоры: возможность и перспективы // Ж. аналит. химии. — 1990. — Т. 45. — С. 1259–1278.
 64. *Мокроусов Н. Е., Проказников А. В., Вашпанов Ю. А., Овчинникова Л. А.* Физико-химические особенности формирования слоев пористого кремния для газовых и оптических сенсоров // Труды международной конференции «СЕНСОР-93», Санкт-Петербург. — 1993. — С. 272–276.
 65. *Morrison S. R.* Chemical sensors. Semiconductor sensors, Wiley, 1994. — P. 383–413.
 66. *Осминкина Л. А., Воронцов А. С., Константинова Е. А. Тимошенко В. Ю., Кашкаров П. К.* Влияние адсорбции молекул иридия на концентрацию свободных носителей заряда и спиновых центров в слоях пористого кремния // ФТТ. — 2005. — Т. 39. — Вып. 4. — С. 482–486.

67. *Göppel W.* Metal oxide sensors. — Germany. — Weinheim, 1996. — 285 p.
68. *Schoning M. J., Kurowski A., Thust M., Kordos P., Schultze J. W., Luth H.* Capacitive microsensors for chemical sensing based on porous silicon // *Sensors and Actuators B*, 2000. — V. 64. — P. 59–64.
69. *Гаськов А. М., Румянцева М. Н.* Выбор материалов для твердотельных газовых сенсоров // *Неорганические материалы*. — 2000. — Т. 36. — С. 369–378.
70. *Baratto C., Faglia G., Sberveglieri G., Gaburro Z., Pancheri L., Oton C., Pavesi L.* Multiparametric Porous Silicon Sensors // *Sensors*. — 2002. — Vol. 2. — P. 121–126.
71. *Колотуша С. С., Лебедко Г. П.* Малогабаритные газоанализаторы. Современное состояние и тенденции развития // *Приборы, средства автоматизации и системы управления*. — 1989. — Вып. 2. — С. 1–66.
72. *Евдокимов А. В., Муруцудли М. Н., Подлепецкий Б. И.* Микроэлектронные датчики химического состава газов // *Зарубежная электронная техника*. — 1988. — С. 3–39.
73. *Korotchenkov G., Brinzari V., DiBatista M., Schwank J., Vasilien A.* Peculiarities of SnO₂ thin films deposition by spray pyrolysis for gas sensors applications // *Sensors and Actuators*. — 2001. — В77. — P. 244–252.
74. *Ваишпанов Ю. А.* О газочувствительных свойствах реальной поверхности кремния, модифицированной анодной электрохимической обработкой в электролитах на основе фтористоводородной кислоты // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*, 1998. — № 12. — С. 76–81.
75. *Ваишпанов Ю. А., Смынтына В. А.* Адсорбционная чувствительность тонкопленочных окисных структур тяжелых металлов к окислам азота // *Сборник научных статей «Экология городов и рекреационных зон»*. — Одесса, 1998. — С. 217–220.
76. *Litovchenko V. G., Gorbunyak T. I., Efremov A. A.* Pd-based MIS structure with selectivity to hydrogen and water vapour molecules // *The 2nd workshop «Sensors Spring Time in Odessa» Satellite of Nexspan and Euroensors*. — Odessa (Ukraine). — 1999. — P. 49–50.
77. *Бутурлин А. И., Габузян Г. А., Голованов Н. А. и др.* Газочувствительные датчики на основе металлооксидных полупроводников // *Зарубежная электронная техника*. — 1983. — Вып. 10. — С. 39.
78. *Vashpanov Yu.* A The electronic properties and the adsorption sensitivity to oxygen semiconductor films of cadmium selenide with real surface containing atoms of heavy metals // *Вісник Одеського університета*. — № 3, 1998. — С. 18–26.
79. *Ваишпанов Ю. А.* Влияние ионной имплантации атомами тяжелых металлов на электрические параметры и чувствительность к кислороду тонких полупроводниковых пленок селенида кадмия // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. — 1996. — № 8. — С. 45–50.
80. *Ваишпанов Ю. А., Смынтына В. А.* Микроэлектронные датчики состава газов для экологического контроля // *Сборник научных статей «Перспек-*

- тивные направления экологии, экономики, энергетики», Одесса. — 1998. — С. 3–7.
81. *Вашпанов Ю. А., Жирнов В. Д., Паикуденко В. П.* Полупроводниковые пленочные чувствительные элементы на окислы азота // Тезисы докладов на конференции «Микроэлектронные датчики в машиностроении», Ульяновск, 1990. — С. 41.
82. *Вашпанов Ю. О.* Адсорбційна чутливість напівпровідникових матеріалів групи A_2B_6 , оксидів важких металів та поруватого кремнію з реальною поверхнею з кластерними структурами // Дис. ... д-ра физ.-мат. наук: 01-04-10. — Одеса, 1999. — 374 с.

К главе 2

1. *Shimizu K.* Electrical properties of cadmium selenide evaporated films // Japan J. Appl. Phys., 1965. — V. 4. — P. 627–631.
2. *Смынтына В. А.* Влияние кислорода на свойства полупроводников A_2B_6 (обзор) // Фотоэлектроника. — 1987. — Вып. 1. — С. 22–27.
3. *Фистуль В. И.* Введение в физику полупроводников. — М.: Высшая школа, 1984. — 352 с.
4. *Мясников И. А.* Об особенностях адсорбции молекул кислорода и радикалов на поверхности полупроводниковых оксидах металлов в газовых и жидких средах // ЖФХ. — 1981. — Т. 55. — № 5. — С. 1278–1282.
5. *Афсуши А.* Пленочные измерительные преобразователи с использованием ультрамикроскопических оксидных частиц. — Котай буцури, 1987. — Т. 22. — № 22. — С. 127–132 (яп). — М.: ВИНТИ. Экспресс-информация, Контрольно-измерительная техника. — № 1. — 1988. — С. 7–10.
6. *Смынтына В. А., Вашпанов Ю. А., Бабинчук В. С.* Изменение природы и морфологии поверхности слоев селенида кадмия с увеличением их толщины и температуры конденсации // Известия АН СССР, серия «Неорганические материалы». — 1985. — Т. 21. — № 8. — С. 1293–1296.
7. *Ржанов А. В.* Электронные процессы на поверхности полупроводников. — М.: Наука, 1971. — 480 с.
8. *Горкун Ю. И.* Теория эффекта поля при низких температурах // ФТТ. — 1961. — Т. 3. — № 4. — С. 1061–1065.
9. *Бонч-Бруевич В. А., Калашиников С. Г.* Физика полупроводников. — М.: Наука, 1990. — 685 с.
10. *Мэни А.* Связь между физическими и химическими процессами на поверхности полупроводников / Новое в исследовании поверхности полупроводников. — М.: Мир, 1977. — Вып. 2. — С. 1210–1212.
11. *Хауффе К.* Реакции в твердых телах и на их поверхности: Пер. с англ. — М.: Иностранная лит., 1962. — Ч. 1. — 415 с.
12. *Wolkenstein Ph.* Electronic process on semiconductor surfaces during chemisorptions. — NY: Consultants Bureau, 1991. — 444 p.

13. *Электронные явления в адсорбции и катализе на полупроводниках* // Под ред. Т. Кван. — М.: Мир, 1969. — 253 с.
14. *Зегер К.* Физика полупроводников. — М.: Мир, 1977. — 615 с.
15. *Киреев П. С.* Физика полупроводников. — М.: Высшая школа, 1969. — 590 с.
16. *Александров Л. Н.* Переходные области эпитаксиальных пленок. — Новосибирск: Наука, 1978. — 270 с.
17. *Woods J. and Kindleysides L.* Electronic traps in the CdSe crystals // *J. Phys. D.: Appl. Phys.* — 1970. — P. 451.
18. *Сакалас А. П., Янушкевичус З-Р. В.* Точечные дефекты в полупроводниковых соединениях. — Вильнюс: Мокслас, 1988. — 153 с.
19. *Смытына В. А.* Изменения структуры, электрофизических и фотоэлектрических свойств в процессе роста и обработки пленок сульфида и селенида кадмия // *Фотоэлектроника.* — 1988. — Вып. 2. — С. 58–68.
20. *Крегер А.* Химия несовершенных кристаллов: Пер. с англ. — М.: Мир, 1970. — 654 с.
21. *Ваишанов Ю. А., Сердюк В. В., Смытына В. А.* О природе *k*-центров медленной рекомбинации в неоднородных слоях селенида кадмия // Всесоюзная конференция «Фотоэлектрические явления в полупроводниках». — Ужгород. — 1983. — С. 62–63.
22. *Смытына В. А.* Явления, обусловленные электронно-молекулярными процессами на поверхности пленок селенида кадмия // *ФТП.* — 1987. — Т. 21. — № 9. — С. 1690–1694.
23. *Hamersky J.* Einfluss des Sauerstoffpartialdrucks bei der Cd, Se, CdSe Schichtbildung // *Thin Solid Films.* — 1975. — V. 29. — N 2. — P. 237–268.
24. *Berlincourt D., Jaffe H., Shiozawa L. R.* Electroelastic properties of the sulfides, selenides and tellurides of zinc and cadmium // *Phys. Rev.* — 1963. — V. 129. — N 2. — P. 1009–1017.
25. *Горюнова Н. А., Котович В. А., Франк-Каменецкий В. А.* О совместной кристаллизации гексагонального селенида кадмия с ZnSe, ZnAs, Zn, Se // *ЖЭТФ.* — 1955. — Т. 25. — № 1. — С. 2419.
26. *Ваишанов Ю. А., Смытына В. А.* Влияние парциального давления кислорода в технологической камере на электронные свойства и адсорбционную чувствительность тонких слоев селенида кадмия // *Фотоэлектроника,* 1999. — № 8. — С. 4–6.
27. *Hauffe K.* Reactionen in und an festen Stoffen. — Berlin: Springer-Verlag, 1966. — 248 p.
28. *Smyntyna V. A.* The chemisorption forms and the centre nature of oxygen chemisorption on the CdSe thin films surfaces // *Il nuovo cimento.* — 1981. — V. 63B. — N 2. — P. 642–650.
29. *Голованов В. В., Иванов В. Ф., Смытына В. А., Турецкий А. Е., Чермерсюк Г. Г., Шмилевич А. М.* Особенности токопереноса в тонких пленках сульфида кадмия, обусловленные электронными явлениями на поверхности // *Поверхность. Физика. Химия. Механика.* — 1985. — № 4. — С. 68–71.

К главе 3

1. *Вашпанов Ю. О.* Адсорбційна чутливість напівпровідникових матеріалів групи A_2B_6 , оксидів важких металів та поруватого кремнію з реальною поверхнею з кластерними структурами // Дис. ... д-ра физ.-мат. наук: 01-04-10. — Одеса, 1999. — 374 с.
2. *Смынтына В. А., Проничкин В. Д., Вашпанов Ю. А., Коробко Г. С.* Повышение и стабилизация адсорбционной способности пленок селенида кадмия // Всесоюзная конференция «Новые физические принципы в аналитическом приборостроении». — Киев. — 1980. — С. 35–36.
3. *Примаченко В. Е., Снитко О. В.* Физика легированной металлами поверхности полупроводников. — К.: Наукова думка, 1988. — 230 с.
4. *Легирование полупроводников ионным легированием: Пер с англ.* — М.: Мир, 1971. — 278 с.
5. *Вашпанов Ю. А., Смынтына В. А., Сердюк В. В., Богуненко Б. Л., Сморохов В. И., Малков Е. В.* Чувствительность электропроводности тонких полупроводниковых пленок к хемосорбционно-десорбционному взаимодействию с газовой фазой // Сборник научных статей «Анализ газов с применением современных средств микроэлектроники и полупроводниковой техники». — 1982. — Вып. 1. — С. 23–32.
6. *Примаченко В. Е., Снитко О. В.* Физика легированной металлами поверхности полупроводников. — К.: Наукова думка, 1988. — 230 с.
7. *Вильямс Дж., Поут Дж.* Ионная имплантация и лучевая технология: Пер. с англ. — К.: Наукова думка, 1988. — 358 с.
8. *Антощук В. В., Примаченко В. Е., Петросян Э. Е., Снитко О. В.* Влияние адсорбции Ва, Си, Zn на величину и фотопамять поверхностного потенциала германия // Укр. физ. журнал. — 1987. — Т. 32. — № 2. — С. 281–284.
9. *Ионная имплантация в полупроводники и другие материалы: Сб. статей. Пер. с англ / Под ред. В. С. Вавилова* — М.: Мир, 1980. — 331 с.
10. *Трусов Л. Н.* Островковые металлические пленки. — М.: Металлургия, 1973. — 321 с.
11. *Морохов И. Д., Трусов Л. Н., Лоповок В. Н.* Физические явления в ультрарасперсных средах. — М.: Энергоиздат, 1984. — 224 с.
12. *Дриц М. Е.* Свойства элементов: Справочник. — М.: Наука, 1985. — 664 с.
13. *Смынтына В. А., Вашпанов Ю. А., Хомутинников Ю. А.* Полупроводниковые чувствительные элементы на основе пленок селенида кадмия // Химическая промышленность, серия «Автоматизация химических производств». — 1982. — № 5. — С. 31–39.
14. *Калинин А. Н.* Влияние поверхностного легирования на поверхностные свойства пленок селенида кадмия: Автореф. дис... канд. физ.-мат. наук, Горький, 1977. — 15 с.
15. *Waschpanow Yu. A.* Eigenschaften realer Oberflächen dünner CdSe Schichten, dotiert mit Indium // Physik der Halbleiteroberfläche. — Berlin, Germany, 1989. — V. 20. — S. 69–74.

16. *Кравченко А. Ф., Митин В. В., Скок Э. М.* Явления переноса в полупроводниках. — Новосибирск: Наука, 1979. — 256 с.
17. *Samorjai G. A.* Interaction on a surface between oxygen and of cadmium selenide films, controllable by carry of a charge // *J. Phys. and Chem. Solids.* — 1969. — V. 24. — N. 2. — P. 175–186.
18. *Ващпанов Ю. О.* Адсорбційна чутливість напівпровідникових матеріалів групи A_2B_6 , оксидів важких металів та поруватого кремнію з реальною поверхнею з кластерними структурами // Автореф. дис... д. ф.-м. н. — Одеса, 1999. — 32 с.
19. *Smyntyna V. A., Vashpanov Yu. A.* Microelectronic sensors to oxygen with nanowires of indium on semiconductor surface // *Sensors springtime in Odessa, Satellite of Eurosensors.* — 1998. — Odessa. — P. 39–40.
20. *Исследование начальных стадий кинетики электропроводности при хемосорбции кислорода на реальной поверхности пленок селенида кадмия // Ващпанов Ю. А.; Одесский госуниверситет.* — Одесса, 1988. — 23 с. — Рус. — Деп. в ВИНТИ. — №1343-Ук88. — 1988.
21. *Ващпанов Ю. А., Смынтына В. А., Сердюк В. В.* Свойства реальной поверхности тонких пленок CdSe, легированных атомами индия и селена // *Поверхность. Физика. Химия. Механика.* — 1984. — № 1. — С. 93–98.
22. *Магомедов М. А., Магомедов Х. А.* Исследование адсорбционной активности к кислороду полярных граней эпитаксиальных слоев селенида кадмия // *ЖФХ.* — 1981. — Т. 55. — № 7. — С. 1831–1832.
23. *Смынтына В. А., Сердюк В. В.* Диффузия кислорода в тонкие слои селенида кадмия // *Электронная техника, сер. «Материалы».* — 1976. — Вып. 6. — С. 113–115.
24. *Vashpanov Yu. A.* The electronic properties and the adsorption sensitivity to oxygen semiconductor films of cadmium selenide with real surface containing atoms of heavy metals // *Odessa state university herald,* 1998. — Issue 3. — P. 18–26.
25. *Браун О. М., Медведев В. К.* Взаимодействие между частицами, адсорбированными на поверхности металлов // *Успехи физ. наук.* — 1989. — Т. 157. — Вып. 4. — С. 631–666.
26. *Ващпанов Ю. О.* Електронні властивості та адсорбційна чутливість тонких плівок селеніду кадмію з поверхнею, що містить нитковидні кластери індію та селену // *УФЖ.* — 1999. — Т. 44. — № 8. — С. 1017–1021.
27. *Прохоров Ю. В.* Физика. — М.: Энциклопедия, 2003. — 994 с.
28. *Волькенштейн Ф. Ф.* Электронные процессы на поверхности полупроводников при хемосорбции. — М.: Наука, 1987. — 432 с.
29. *Бродский А. М.* Межмолекулярные взаимодействия от двухатомных молекул до биополимеров: Пер. с англ. — М.: Мир, 1981. — С. 9–91.
30. *Кардона М. Ю.* Основы физики полупроводников, 2002. — 560 с.
31. *Ващпанов Ю. А., Сердюк В. В., Смынтына В. А.* Влияние поверхностного легирования пленок селенида кадмия на адсорбционно-десорбционное взаимодействие их с кислородом // *Журнал физической химии.* — 1982. — Т. 56. — Вып. 1. — С. 198–200.

32. *Исследование* начальных стадий кинетики электропроводности полупроводниковых пленок к газам // Вашпанов Ю. А.; Одесский университет. — Одесса, 1988. — 23 с. — Рус. — Деп. в ВИНТИ. — №1343-Ук88. — 1988.
33. *Cohen M., Knight W. D.* The physics of metal clusters // *Phys. Today*. — 1990. — V. 43. — N 12. — P. 42–50.
34. *Борзяк П. Г., Купилин Ю. А.* Электронные процессы в островковых металлических пленках. — К.: Наукова думка, 1980. — 240 с.
35. *Вашпанов Ю. А.* Электронные и адсорбционные свойства реальной поверхности пленок селенида кадмия, содержащие вискеры индия // *Письма в ЖТФ*. — 1997. — Т. 23. — № 15. — С. 13–18.
36. *Whisker technology*. Editor Crith E. — 1961. — 247 p.
37. *Тонких А. А., Цырлин Г. Э., Самсоненко Ю. Б., Соиников И. П., Устинов В. М.* Свойства нановискеров GaAs на поверхности GaAs (111)В, полученных комбинированным методом // *ФТП*. — 2004. — Т. 38. — Вып. 10. — С. 1256–1260.
38. *Элементарные* процессы роста кристаллов. — М.: ИЛ. — 1959. — С. 139.
39. *Сыркин В. Г.* Материалы будущего: О нитевидных кристаллах металлов. — М.: Наука, 1990. — 191 с.
40. *Smytyna V. A.* The chemisorption forms and the centre nature of oxygen chemisorption on the CdSe thin films surfaces // *Il nouovo cemento*. — 1981. — V. 63B. — N. 2. — P. 642–650.
41. *Прохоров А. М.* Физическая энциклопедия. — М.: Энциклопедия, 1997. — 585 с.
42. *Савельев И. В.* Курс общей физики. — М.: Наука. — 1988. — Т. 2. — 496 с.
43. *Яворский Б. М., Детлаф А. А.* Справочник по физике. — М.: Изд-во физ.-мат. лит-ры, 1965. — 847 с.
44. *Гиваргизов Е. И.* Кристаллические вискеры и наноострия // *Природа*. — 2003. — № 11. — С. 20–25.
45. *Волькенштейн Ф. Ф.* Физикохимия поверхности полупроводников. — М.: Наука. — 1973. — 399 с.
46. *Бережкова Г. Н.* Нитевидные кристаллы. — М.: Наука, 1969. — 158 с.
47. *Гиваргизов Е. Н.* Рост нитевидных и пластинчатых кристаллов из пара. — М.: Наука, 1977. — 304 с.
48. *Гусев А. И.* Эффекты нанокристаллического состояния в компактных металлах и соединениях // *УФН*. — 1998. — Т. 168. — № 1. — С. 55–83.
49. *Караванский В. А.* Морфология «квантовых проволок» в пористом кремнии // *Письма в ЖЭТФ*. — 1993. — Т. 5. — № 3. — С. 229–232.
50. *Coch C. C.* Nanostructured materials, Noyes. — 2001. — 350 p.
51. *Шпак А. П., Куницький Ю. А., Коротченков О. О., Смик С. Ю.* Квантові низькорозмірні системи. — К.: Акадперіодика, 2003. — 310 с.
52. *Вашпанов Ю. О.* Електронні властивості та адсорбційна чутливість тонких плівок селеніду кадмію з поверхнею, що містить нитковидні кластери індію та селену // *УФЖ*. — 1999. — Т. 44. — № 8. — С. 1017–1021.
53. *Иванова В. С.* Синэргетика и фракталы в металлургии. — М.: Наука, 1994. — 383 с.

54. *Елецкий А. В.* Углеродные нанотрубки и их эмиссионные свойства // УФН. — 2002. — Т. 172. — № 4. — С. 401–438.
55. *Морохов Н. Д., Трусов Л. Н.* Физические явления в ультрадисперсных средах. — М.: Наука, 1984. — 224 с.
56. *Хауффе К.* Реакции в твердых телах и на их поверхности: Пер. с англ. — М.: Ил., Ч. 2, 1963. — 275 с.
57. *Смытына В. А., Сердюк В. В.* Диффузия кислорода в тонкие слои селенида кадмия // Электронная техника, серия «Материалы». — 1976. — № 4. — С. 113–115.
58. *Каур И., Густ В.* Диффузия по границам зерен и фаз. — М.: Машиностроение, 1991. — 445 с.
59. *Лупин В. В., Попович М. П., Ткаченко С. Н.* Физическая химия озона. — М.: Изд-во МГУ, 1998. — 480 с.
60. *Vashpanov Yu. A., Smytyna V. A.* Study of degradation mechanism of adsorption sensitivity and increase of stability of oxygen microelectronic sensors // Photoelectronics, 2001. — № 10. — P. 75–77.
61. *Vashpanov Yu. A.* Semiconductor microelectronic gas sensitive elements for the air ecological control // 1 International conference «Ecological problems of cities and industrial regions». — Odessa, 1991. — P. 54.
62. *Соболев В. В., Широков А. М.* Электронная структура халькогенидов. — М.: Наука, 1988. — 224 с.
63. *Губин С. Г.* Химия кластеров. Основы классификации и строения. — М.: Химия, 1987. — 263 с.
64. *Баранский П. И., Клочков В. И., Потыкевич И. В.* Полупроводниковая электроника. Свойства материалов: Справочник. — К.: Наукова думка, 1975. — 704 с.
65. *Хогарт К. М.* Материалы, используемые в полупроводниковых приборах: Пер. с англ. — М.: Мир, 1968. — 349 с.
66. *Смитлз К. Дж.* Металлы: Справочник: Пер. с англ. 5 изд. — М.: Мир, 1986. — 446 с.
67. *Гороховатский Ю. А., Бордовский Г. А.* Термоактивационная токовая спектроскопия полупроводников и диэлектриков. — М.: Наука, 1991. — 460 с.
68. *Комаров Ф. Ф., Новиков Л. П., Буренков А. Ф.* Ионная имплантация. — Минск: Изд-во Універсітэцкае, 1994. — 304 с.
69. *Мейер Дж.* Ионное легирование полупроводников: Пер. с англ. — М.: Мир, 1973. — 296 с.
70. *Стародубцев С. В., Кив А. Е., Ниязова О. Р.* Радиационные эффекты в сульфиде кадмия. — Ташкент: Изд-во АН УзССР, 1962. — 134 с.
71. *Стародубцев С. В., Кив А. Е., Ниязова О. Р.* Радиационно-стимулированная диффузия в сульфиде кадмия // ФТТ. — 1967. — Т. 9. — № 3. — С. 872–874.
72. *Вавилов В. С., Кив А. Е., Ниязова О. Р.* Механизм образования и миграции дефектов в полупроводниках. — М.: Наука, 1981. — 368 с.
73. *Chernow F. J.* Ion implantation in semiconductor // J. Appl. Phys. Lett. — 1968. — V. 2. — P. 339.

74. *Russel X., Ruge I.* Ионная имплантация: Пер. с нем. — М.: Наука, 1983. — 360 с.
75. *Schöneich J.* Studienmaterial Ionenimplantationsanlagen. Einführung in die Physikalisch-technischen Gründung. — Dresden: TU Dresden, 1984. — 55 s.
76. *Технология ионного легирования* / Под ред. С. Намбы, Токио, 1971; Пер. с японского / Под ред. П. В. Павлова — М.: Сов. радио, 1974. — 160 с.
77. *Хирванен Дж. К.* Ионная имплантация: Пер. с англ. — М.: Металлургия, 1985. — 391 с.
78. *Винецкий В. Л., Холодарь Г. А.* Радиационная физика полупроводников. — К.: Наукова думка, 1979. — 336 с.
79. *Вашпанов Ю. А.* Электронные свойства и адсорбционная чувствительность к кислороду тонких пленок селенида кадмия, подвергнутых ионной имплантации атомами тяжелых металлов // Фотоэлектроника. — 1999. — № 8. — С. 31–36.
80. *Калинкин Н. П.* Эпитаксиальные пленки соединений A_2B_6 . — Л.: Изд-во ЛГУ, 1978. — 311 с.
81. *Сакалас Л. Н.* Собственные дефекты в селенистом кадмии // Лит. физ. сборник. — 1979. — Т. 19. — № 2. — С. 233–242.
82. *Баранский П. И., Клочков В. П., Потыкевич И. В.* Полупроводниковая электроника. Свойства материалов: Справочник. — К.: Наукова думка, 1975. — 704 с.
83. *Матаре Г.* Электроника дефектов в полупроводниках. — М.: Мир, 1974. — 463 с.
84. *Джафаров Т. Д.* Радиационно-стимулированная диффузия в полупроводниках. — М.: Энергоатомиздат, 1991. — 287 с.
85. *Jones K. S.* Ion implantation, in «Handbook of compound semiconductors. Growth, Processing, Characterization» / Edited by Holloway P. H. and Gurre P. H. — New Jersey: NOYES PUBLICATIONS, 1995. — 924 p.
86. *Касымов А. Х.* Поверхностные свойства твердых тел, легированных ионной бомбардировкой. — Ташкент: ФАН, 1987. — 102 с.
87. *Черняев А. В.* Метод ионной имплантации в технологии приборов и интегральных схем на арсениде галлия. — М.: Радио и связь, 1990. — 88 с.
88. *Сегал Б., Лоренц М. Р., Пот В. Л.* Физика и химия соединений A_2B_6 : Пер. с англ. — М.: Мир, 1973. — 345 с.
89. *Вашпанов Ю. А.* Влияние ионной имплантации атомами тяжелых металлов на электрические параметры и чувствительность к кислороду тонких полупроводниковых пленок селенида кадмия // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. — 1996. — № 8. — С. 45–50.
90. *Болтакс Б. И.* Диффузия в полупроводниках. — М.: Изд-во физ.-мат. литры, 1961. — 462 с.
91. *Ионная имплантация и лучевая технология:* Пер. с англ. / Ред. Дж. Вильямс — К.: Наукова думка, 1988. — 358 с.
92. *Handbook of compound semiconductor.* Editor Holbaway P. H. — West Wood — New Jersey: Noeys data corporation, 1997. — 914 p.

93. Бургуэн Ж., Ланно М. Точечные дефекты в полупроводниках. Экспериментальные методы. — М.: Мир, 1985. — 304 с.
94. Смыньтына В. А., Сердюк В. В. Нестабильность свойств поверхности и объема тонких пленок селенида кадмия // Электронная техника, сер. «Материалы». — 1977. — Вып. 5. — С. 75–80.
95. Ваишпанов Ю. А. Влияние вакуумного отжига имплантированных атомами тяжелых металлов тонких полупроводниковых пленок селенида кадмия на их электрические параметры и адсорбционную чувствительность к кислороду // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. — 2000. — № 10. — С. 52–55.
96. Физика и химия соединений A_2B_6 : Пер. с англ. / Под ред. С. А. Медведева — М.: Мир, 1970. — 374 с.
97. Apple E. F. Electrical properties of CdS films // J. Electrochem. Soc. — 1959. — V. 106. — P. 271.

К главе 4

1. Bisi O., Ossicini S., Pavesi L. Porous silicon: a quantum sponge structure for silicon based optoelectronics // Surface Science Reports. — 2000. — V. 38. — P. 1–126.
2. Properties of porous silicon. IEE INSPEC, London. — 1997. — p. 12.
3. Canham L. T. Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical diisolution of wafers // J. Appl. Phys. Lett. — 1990. — V. 57. — P. 1046–1051.
4. Ben-Chorin M., Kux A., Schlechter I. Adsorbate effect on photoluminescence and electrical conductivity of porous silicon // J. Appl. Phys. Lett. — 1994. — V. 64. — P. 481–483.
5. Рудь В. Ю., Рудь Ю. В. Фотоэлектрические свойства гетероконтакта пористого кремния и монокристаллического кремния // ФТП. — 1997. — Т. 31. — Вып. 2. — С. 245–248.
6. Rittersma Z. M. A novel surface micromachined capacitive porous silicon humidity sensor // Sensors and Actuator. — 2000, B68. — P. 210–217.
7. Baratto C., Faglia G., Sherverglieri G., Gaburro Z., Panchri L., Oton C., Pavesi L. Multiparametric porous silicon sensors // Sensors. — 2002. — Vol. 2. — P. 121–126.
8. Биленко Д. И., Белобровная О. Я., Жаркова Э. А., Мысенко И. Б., Хасина Е. И. Влияние адсорбции на электрофизические свойства структур на основе окисленного пористого кремния // ФТП. — 2002. — Т. 36. — Вып. 4. — С. 490–495.
9. Betty C. A., Lal R., Sharma D. K., Yakhmi J. V., Mittal J. P. Macroporous silicon based capacitive affinity sensors fabrication and electrochemical studies // Sensors and Actuators. — 2004, B97. — P. 334–343.
10. Зимин С. П., Брагин А. Н. Тензорезистивный эффект в слоях пористого кремния с различной морфологией // ФТП. — 2004. — Т. 38. — Вып. 5. — С. 616–620.

11. *Биленко Д. И., Белобровная О. Я., Жаркова Э. А., Терин Д. В., Хасина Е. И.* Свойства структур на основе окисленного пористого кремния при воздействии освещения и газовых сред // ФТП. — 2005. — Т. 39. — Вып. 7. — С. 834–838.
12. *Бондаренко В. П., Борисенко Б. Е., Глиненко Л. И., Райко В. А.* Новые области применения пористого кремния // Зарубежная электронная техника. — 1989. — № 9. — С. 55–84.
13. *Botchil G., Herino R.* Le silicium poreus: du materiau aux dispositifs eletroni-gues // L'echo des recherches. — 1988. — N 131. — P. 25–31.
14. *Кравченко В. М., Будько М. С.* Современное состояние КНД — технологии // Зарубежная электронная техника. — 1989. — № 9. — С. 3–54.
15. *Вашпанов Ю. А., Смытына В. А.* Адсорбционная чувствительность пористого кремния. Обзор // Вісник Одеського університету, сер. «Фіз.-мат. науки», 2001. — Т. 67. — Вып. 3. — С. 116–133.
16. *Вашпанов Ю. А.* О газочувствительных свойствах реальной поверхности кремния, модифицированной анодной электрохимической обработкой в электролитах на основе фтористо-водородной кислоты // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. — 1998. — № 12. — С. 76–81.
17. *Бондаренко В. П., Борисенко В. Е., Глиненко Л. Н., Райко В. А.* Новые области применения пористого кремния в полупроводниковой электронике // Зарубежная электронная техника. — 1989. — № 9. — С. 35–84.
18. *Вашпанов Ю. А.* Электронные свойства микропористого кремния при освещении и адсорбции аммиака // Письма в ЖТФ. — 1997. — Т. 23. — № 11. — С. 77–82.
19. *Бучин Э. Ю., Постников А. В., Проказников А. В. и др.* Влияние режимов обработки на морфологию и оптические свойства пористого кремния // Письма в ЖТФ. — 1995. — № 1. — С. 60–65.
20. *Хрипко С. Л.* Исследование структуры слоев пористого кремния методом просвечивающей электронной микроскопии // Вісник Запорізького державного університету, 1999. — № 1. — С. 1–4.
21. *Unagami T.* Formation mechanism of porous silicon layers in hydrofluoric acid solution // J. Electrochem. Soc., 1980. — V. 127. — P. 476–483.
22. *Halimaoui A.* Porous silicon formation by anodisation. in «Properties of porous silicon» / Editor Canham L. T. IEE INSPEC, London, 1997. — P. 14.
23. *Porous silicon.* Editor Feng Z. C. and Tsu R., World Scientific, New-York, 1994. — 488 p.
24. *Лабунев В. А., Бондаренко В. П., Борисенко В. Е.* Пористый кремний в полупроводниковой электронике // Зарубежная электронная техника. — 1978. — № 15. — С. 3–48.
25. *Arita Y., Sunohara Y.* Formation and properties of porous silicon films // J. Electrochem. Soc. — 1977. — V. 124. — N 2. — P. 285–295.
26. *Turner D. R.* Electropolishing of silicon in hydrofluoric acid solution // J. Electrochem. Soc. — 1968. — V. 5. — N 7. — P. 402–405.

27. Грин Р. Ф. Перенос и рассеивание у поверхности кристалла // Поверхностные свойства твердых тел / Под ред. М. Грина — М.: Мир. — 1972. — 432 с.
28. Компан М. Е., Шабанов И. Ю. О механизме самоформирования наноразмерных структур пористого кремния при бестоковом травлении // ФТП. — 1991. — Т. 29. — Вып. 10. — С. 1959–1869.
29. Ваипанов Ю. А. Фото- и газочувствительные свойства пористого кремния // Фотозлектроника. — 1996. — Вып. 6. — С. 68–71.
30. Larine J. M., Sawan S. P. Role of Si-H and SiH₂ in the photoluminescence of porous silicon // J. Appl. Phys. Lett. — 1993. — V. 62. — N 10. — P. 1099–1161.
31. Ваипанов Ю. О. Електронні властивості та адсорбційна чутливість до аміаку мікропоруватого кремнію // УФЖ. — 1999. — Т. 44. — № 4. — С. 468–470.
32. Vashpanov Yu. The study electronic and adsorption properties of real surface of porous silicon // The 15th European conference on surface science, Lille, France. — 1995. — Europhysics conference abstracts, European Physical society. — V. 19E. — TuPb17.
33. Зимин С. П. Классификация электрических свойств пористого кремния // ФТП. — 2000. — Т. 34. — Вып. 3. — С. 359–363.
34. Vashpanov Yu. A. Electrical properties of porous silicon under illumination and adsorption // ICSFS-11, Marseille, France. — 2002. — FR. A11. O.
35. Осипов О. А., Минкин В. Н. Справочник по дипольным моментам. — М.: Высшая школа, 1965. — 264 с.
36. Ваипанов Ю. А. Адсорбционная чувствительность макропористого кремния // Фотозлектроника. — 1997. — Вып. 7. — С. 22–28.
37. Labuniv V. A., Bondarenko V. P. High temperature treatment of porous silicon // Phys. stat. sol. a. — 1987. — V. 102. — P. 193–198.
38. Ваипанов Ю. А., Смынтына В. А. Адсорбционная чувствительность структур на основе пористого кремния к газам с высоким собственным дипольным моментом // Сборник научных статей «Экология городов и рекреационных зон». — Одесса, 1998. — С. 213–216.
39. Ваипанов Ю. А. Исследование электрофизических, фотоэлектрических и адсорбционных свойств полупроводниковых структур на основе пористого кремния с целью создания новых микроэлектронных приборов // Международная научно-техническая конференция «Аэрокосмический комплекс: конверсия и технологии». — Житомир, Украина. — 1995. — С. 82–83.
40. Moixner H., Lampe U. Metal oxide sensors // Sensors and Actuators. — 1996. — V. B63. — P. 198–202.
41. Smyntyna V. A., Vashpanov Yu. A. The study of optical, photoelectric and gas sensitive properties of porous silicon // International conference of optical Diagnostics of materials and devices for opto-, micro and quantum electronic. — Kiev, Ukraine, 1997. — P. 193.
42. Searson P. C. Manufacturing of porous structures from silicon // Nanotechnology. — 1992. — V. 3. — N. 4. — P. 188–191.

43. *Вашпанов Ю. А., Перекрестов И. П.* Влияние адсорбции полярных газов на электронные свойства пористого кремния // 2-я Украинская научная конференция по физике полупроводников. — Черновцы, 2004. — С. 345–346.
44. *Smyntyna V. A., Vashpanov Yu. A.* The study of optical, photoelectric and gas sensitive properties of porous silicon // SPIE proceedings. — 1997. — V. 3359. — P. 542–546.
45. *Вашпанов Ю. А.* Адсорбционная чувствительность пористого кремния к газам и биомолекулам с высоким дипольным моментом // Труды конференции «Современные методы анализа в контроле качества продукции промышленного производства, экологии и токсикологии». — Одесса, 2000. — С. 30–34.
46. *Вашпанов Ю. О., Смынтына В. А.* Адсорбційна чутливість мікропоруватого кремнію та можливість керування її величиною в процесі вимірювань // Вісник Одеського університету, сер. «Фіз.-мат. науки». — 1999. — Т. 4. — Вип. 4. — С. 5–8.
47. *Бреслер М. С., Ясевич И. Н.* Физические свойства и фотолюминесценция пористого кремния // ФТП. — 1989. — Т. 27. — Вып. 5. — С. 871–883.
48. *Бехитедт Ф., Эндерлайн Р.* Поверхности и границы раздела полупроводников: Пер. с англ. — М.: Мир, 1990. — 484 с.
49. *Solomon J., Dietl T., Kaplan D.* Influence of interface on transport measurements in amorphous silicon // J. Physique. — 1978. — V. 39. — P. 1241–1246.
50. *Вашпанов Ю. О.* Адсорбційна чутливість напівпровідникових матеріалів групи A_2B_6 , оксидів важких металів та поруватого кремнію з реальною поверхнею з кластерними структурами // Дис. ... доктора физ.-мат. наук: 01-04-10. — Одеса, 1999. — 374 с.
51. *Вашпанов Ю. А.* Влияние адсорбции полярных газов на транспорт заряда вдоль нитей в микропористом кремнии // XVIII конференция стран СНГ «Дисперсные системы». — Одесса. — 14–18 сентября 1998. — С. 43–44.
52. *Жданов Г. С.* Исследование роста тонких слоев непосредственно в электронном микроскопе // Изв. АН СССР, сер. физ. — 1972. — Т. 32. — С. 1361.
53. *Вашпанов Ю. А., Смынтына В. А.* Электронные свойства и адсорбционная чувствительность пористого кремния // 1-я Украинская научная конференция по физике полупроводников. — Одесса, 2002. — С. 40–41.
54. *Кравченко А. Ф., Митин В. В., Скок Э. М.* Явления переноса в полупроводниковых пленках. — Новосибирск: Наука, 1979. — 256 с.
55. *Грин Р. Ф.* Перенос и рассеивание у поверхности кристалла // Поверхностные свойства твердых тел, 1972. — М.: Мир. — С. 104–154.
56. *Вашпанов Ю. А., Смынтына В. А.* Пористый кремний: физические свойства и применение в электронике // Труды международной научно-практической конференции «Современные информационные и электронные технологии». — Одесса, 2000. — С. 76–77.
57. *Антонченко В. Я.* Микроскопическая теория воды в порах мембран. — К.: Наукова думка, 1983. — 160 с.
58. *Палатник Л. С., Черемской П. Г., Фукс М. Я.* Поры в пленках. — М.: Энергоиздат, 1982. — 214 с.

59. Литовченко В. Г., Горбань А. П. Основы физики микроэлектронных схем метал — диэлектрик — полупроводник. — К.: Наукова думка. — 1978. — 316 с.
60. Ваишпанов Ю. А., Шушков А. Н. Влияние адсорбции полярных молекул воды на емкость пористого кремния // Вісник Одеського університету, сер. «Фіз.-мат. науки, 2003. — Т. 7. — Вип. 3. — С. 234–239.
61. Хариутти Д., Тоя Т. Хемосорбция водорода // Поверхностные свойства твердых тел. — М.: Мир. — 1974. — С. 13–103.
62. Ваишпанов Ю. А. Свойства окисленной реальной поверхности пористого кремния // 4-ая Всероссийская конференция «Физика окисных пленок» Петрозаводск. — 1994. — С. 18.
63. Стриха В. И., Бузанева Е. В., Радзиевский И. А. Полупроводниковые приборы с барьером Шоттки. — М.: Сов. радио. — 1974. — 248 с.
64. Павлов Л. П. Методы определения основных параметров полупроводниковых материалов. — М.: Высшая школа, 1975. — 206 с.
65. Ваишпанов Ю. А., Перекрестов И. П. Влияние адсорбции полярных молекул на электрические свойства структур на основе пористого кремния с фторированной поверхностью // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. — 2005. — № 10. — С. 108–112.
66. Smyntyna V. A., Vashpanov Yu. A. Photosensors on the base of porous silicon with wide spectral photosensitivity // IV Nexuspan workshop on sensors for control of irradiation. — Odessa. — 1997. — P. 69–70.
67. Zhu F., Singh J. Approach to study the relation between optical energy gap and hydrogen concentration in hydrogenated amorphous silicon thin films // J. Appl. Phys. — 1993. — V. 75. — N 8. — P. 3846–3851.
68. Vashpanov Yu. A., Smyntyna V. A. Electrical and gas sensitive properties of macro, micro and nanoporous silicon // 1st International seminar on semiconductor gas sensors. — Ustron, Poland. — 22–25 September 1998. — P. 81.
69. Ваишпанов Ю. О. Вплив адсорбції аміаку на фотолумінісценцію неоднорідного мікропоруватого кремнію // УФЖ. — 1999. — Т. 44. — № 7. — С. 867–870.
70. Smyntyna V. A., Vashpanov Yu. A. Localisation and gas sensitivity of microporous silicon sensors // IIIrd NEXUSPAN Workshop on Microsystems in environmental monitoring. — Moskow. — 1996. — P. 49–52.
71. Ваишпанов Ю. А. Исследование электрических и адсорбционных свойств структур на основе пористого кремния // V Международная конференция по физике и технологии тонких пленок. — Ивано-Франковск, 1995. — Ч. 2. — С. 286.
72. Smyntyna V. A., Vashpanov Yu. A. Localization and gas sensitivity of microporous silicon sensors // IIIrd NEXUSPAN Workshop on microsystem in environmental monitoring. — Moskow, 1996. — P. 49–52.
73. Bechrensmeier R., Namavar F., Amisola G. B., Otter F. A., Galligan J. M. Futher evidence for quantum confinement in porous silicon // J. Appl. Phys. Lett. — 1995. — V. 62. — P. 2408–2410.
74. Караванский В. А. Морфология «квантовых проволок» в пористом кремнии // Письма в ЖЭТФ. — 1993. — Т. 5. — № 3. — С. 229–232.

75. Мокроусов Н. Е., Проказников А. В., Вашпанов Ю. А., Обчинникова Л. А. Физико-химические особенности формирования слоев пористого кремния для газовых и оптических сенсоров // Труды междунар. конф. «СЕНСОР-93». — Санкт-Петербург, 1993. — С. 272–276.
76. Конаев Ю. В., Молотков С. Н., Назин С. С. Размерный эффект в квантовых проводах кремния // Письма в ЖЭТФ. — 1992. — Т. 55. — №. 11–12. — С. 696–700.
77. Ben-chorin M., Kux A., Schechter J. Adsorbate effects in photoluminescence and electrical conductivity of porous silicon // J. Appl. Phys. Lett. — 1994. — V. 64. — N 4. — P. 482–483.
78. Fu H., Ye L., Xie X. A theoretical study of various effects on the wavelength of photoluminescence in silicon nanostructures // J. Phys.: Condens. Matter, 1993. — V 5. — N 9. — P. 1221–1228.
79. Smyntyna V. A., Vashpanov Yu. A. The influence of ammonia adsorption on stationary photoluminescence of micro porous silicon // Proc. of the 12th European Conference on solid-state Transducers, Southampton UK. — 1998. — V. 2. — P. 1068–1071.

К главе 5

1. Тонкие поликристаллические аморфные пленки: Физика и применение: Пер. с англ. / Под ред. Л. Казмерски — М.: Мир, 1983. — 304 с.
2. БЭК-30. FIGARO: датчики газов. — М.: Издательский дом «Додэка-XXI», 2002. — 112 с.
3. Васильев Р. Б., Гаськов А. М., Румянцева М. Н., Рыжиков А. С., Рябова Л. И., Акимов Б. А. Свойства гетероструктур диодного типа на основе нанокристаллического n-SnO₂ на p-Si в условиях газовой адсорбции // ФТП. — 2000. — Т. 34. — Вып. 8. — С. 993–997.
4. Киселев В. Ф., Крылов О. В. Электронные явления в адсорбции и катализе на полупроводниках и диэлектриках. — М.: Наука, 1979. — 236 с.
5. Ржанов А. В. Электронные процессы на поверхности полупроводников. — М.: Наука, 1971. — 480 с.
6. Вашпанов Ю. О. Адсорбційна чутливість напівпровідникових матеріалів групи A₂B₆, оксидів важких металів та поруватого кремнію з реальною поверхнею з кластерними структурами // Дис. ... д-ра физ.-мат. наук: 01-04-10. — Одеса, 1999. — 374 с.
7. Clifford P. K., Tuma D. T. Characteristics of semiconductor gas sensors. II Transient response to temperature change // Sensors and Actuators. — 1983. — V. 3. — P. 255–281.
8. Morrison S. R. Semiconducting gas sensors // Sensors and Actuators. — 1982. — V. 2. — P. 329–341.
9. Волькенштейн Ф. Ф. Электронные процессы на поверхности полупроводников при хемосорбции. — М.: Наука, 1987. — 432 с.

10. *Lantto V., Romppainen P. and Leppavuori S.* A study of the temperature dependence of the barrier energy in porous tin dioxide // *Sensors and Actuators*. — 1988. — V. 14. — P. 149–163.
11. *Справочник химика* / Под ред. Б. П. Никольского — М.: Химия, 1971. — 1071 с.
12. *Робертс М., Макки Ч.* Химия поверхности раздела металл—газ. — М.: Мир, 1981. — 539 с.
13. *Химия. Справочные материалы* / Под ред. Ю. Д. Третьякова — М.: Просвещение, 1988. — 223 с.
14. *Мясников И. А.* Электронные явления в адсорбции и катализе на полупроводниках. — М.: Мир, 1968. — С. 110–132.
15. *Крылова Н. В.* Химическая электроника. Электронные и ионные явления, сопровождающие физико-химические превращения на поверхности твердых тел. — М.: Изд-во МГУ, 1993. — 168 с.
16. *Виглеб Г.* Датчики. Устройство и применение. — М.: Мир, 1989. — 196 с.
17. *Handbook of thin films deposition processes and techniques.* Editor by Schygraf. — Westwood-New-Jersey, 1997. — 413 p.
18. *Маррел Дж., Кеттл С., Теддер Дж.* Химическая связь: Пер. с англ. — М.: Мир, 1980. — 382 с.
19. *Некрасов Б. В.* Основы общей химии. М.: Химия, 1973. — Т. 1. — 656 с.
20. *Коробко Г. С., Вашпанов Ю. А., Карлов О. Г., Бойчук В. Н.* Чувствительный элемент газоанализатора на сероводород // А. с. СССР №1596921, МКИ G01N27/12. — №4670317; Заявлено 10.02.89; Опубл. 01.06.90. — 2 с.
21. *Yadava L., Yadava P. K., Dwevedi R., Srivastava S. K.* Hydrogen gas microsensor based on SnO₂ and TiO₂ systems // *J. Inst. Electron. and Telecommun.* — 1990. — V. 36. — № 3–4. — P. 195–197.
22. *Маркова В. Н.* Полевые эффекты на границах зерен многофазной поликристаллической структуры адсорбционного элемента как фактор, определяющий чувствительность к газам // Сборник трудов ВНИИАП. — Киев, 1982. — С. 23–42.
23. *Smyntyna V. A., Vashpanov Yu. A., Grinevich V. S.* Binary oxides semiconductor transducers for H₂S sensors // The 11th European conference on solid state transducers. — Warsaw, Poland, 1997. — P. 542–546.
24. *Угай Я. И.* Введение в химию полупроводников. — М.: Высшая школа, 1975. — 302 с.
25. *Вашпанов Ю. А.* Полупроводниковые чувствительные элементы кислорода и сероводорода в воздухе // Всесоюзная конференция «Совершенствование аналитического контроля на предприятиях химической промышленности». — Москва, 1987. — С. 154.
26. *Вашпанов Ю. А.* Электронные и газочувствительные свойства двухкомпонентных окисных пленок // 4-ая Всероссийская конференция «Физика окисных пленок». — Петрозаводск, 1994. — С. 18–19.
27. *Грин Р. Ф.* Перенос и рассеивание у поверхности кристалла // Поверхностные свойства твердых тел. — М.: Мир, 1972. — С. 104–154.

28. *Вашпанов Ю. А., Смынтына В. А.* Адсорбционная чувствительность тонкопленочных окисных структур тяжелых металлов к окислам азота // Сборник научных статей «Экология городов и рекреационных зон». — Одесса, 1998. — С. 217–220.
29. *Кравченко А. Ф., Митин В. В., Скок Э. М.* Явления переноса в полупроводниковых пленках. — Новосибирск: Наука, 1979. — 256 с.
30. *Справочник по аналитической химии.* — М.: Химия, 1965. — 390 с.
31. *Вашпанов Ю. А.* Исследование электрофизических и газочувствительных к окислам азота параметров тонких легированных пленок окиси индия // V Международная конференция по физике и технологии тонких пленок. — Ивано-Франковск. — 1995. — Ч. 2. — С. 325.
32. *Винецкий В. Л., Холодарь Г. А.* Статистическое взаимодействие электронов и дефектов в полупроводниках. — К.: Наукова думка, 1969. — 185 с.
33. *Kiyotaka Wasa.* Thin films materials technology: Sputtering of compound materials. — Noyes, 2004. — 432 p.
34. *Айвазов А. А., Будяган В. Г., Становов О. Н.* Аморфный гидрогенезированный кремний и детекторы на его основе // Зарубежная электронная техника. — 1991. — № 7. — С. 3–35.
35. *Готра З. Ю.* Технология микроэлектронных устройств. — М.: Радио и связь, 1991. — 528 с.
36. *Stötzel H., Deltschew R., Waschpanow Yu.* Einfluss von Bandverbiegungen an der Oberfläche auf die Fotoleitung von a-Si:H — Schichten // Wiss. Z. Techn. Univer. Dresden. — 1991. — V. 40. — № 5–6. — S. 221–225.
37. *Vaillant Y. and Yousse D.* Recombination at dangling bonds and steady-state photoconductivity in a-Si:H // Phys. Rev. — 1986. — V. 34. — P. 4088–4098.
38. *Takahashi K.* Amorphous silicon solar cells. — London: Oxford Academic Press., 1986. — 225 p.
39. *Vashpanov Yu. A., Smyntyna V. A.* The influence of water adsorption on photosensitivity of a-Si:H thin films // IV Nexuspan workshop on sensors for control of irradiation. — Odessa, 1997. — P. 67–68.
40. *Вашпанов Ю. А.* Влияние поверхностного изгиба зон на фотопроводимость пленок a-Si:H // Фотозлектроника. — 1991. — Вып. 4. — С. 106–110.
41. *Hamakawa Y.* Amorphous semiconductor technologies and devices. — Tokyo, 1987. — 518 p.
42. *Меден А., Мелвин Ш.* Физика и применение аморфных полупроводников. — М.: Мир, 1991. — 670 с.
43. *Waltenburg H. M., Yates J. T.* Surface chemistry of silicon // Chem. Rev. — 1995. — V. 95. — P. 1589–1673.
44. *Brodsky M. N., Carlson D., Connell G. A.* Amorphous semiconductors. — Berlin: Springer Verlag, 1985. — 360 s.
45. *Tanielian M.* Adsorbate effects on the electrical conductance of a-Si:H // Phil. Mag. — V. B45. — P. 435–462.
46. *Heywang W.* Amorphe und polycrystalline Halbleiter. — Berlin: Springer-Verlag, 1984. — 340 p.

47. *Vaillant F., Jouse D.* Recombination at dangling bonds and steady-state photoconductivity in a-Si:H // *Phys. Rev.* — 1986. — V. B34. — P. 4088–4098.
48. *Mott H. F., Davis E. A.* Electron processes in non-crystalline materials. — Oxford: Clarendon Press, 1979. — 482 p.
49. *Vaillant F., Jouse D., Bruyere J. C.* Recombination at dangling bonds and band tails: Temperature dependence of photoconductivity in hydrogenated amorphous silicon // *Phil. Mag. B.* — 1988. — V. 57. — N 5. — P. 649–661.
50. *Hattori K., Okamoto H., Hamakawa Y.* Transient photocurrent study of the dangling bond center in un-doped amorphous silicon // *Phil. Mag. B.* — 1988. — V. 57. — N 1. — P. 13–29.
51. *Foller M.* Oberflächenphotospannung und Kontaktpotential differenz von hydrogenierten amorphen Silizium: Diss... Dr. Rer. Nat. — Düsseldorf, 1987. — 112 s.
52. *Роках А. Г.* Фотоэлектрические явления в полупроводниках и диэлектриках. — Саратов: Изд-во Саратовского университета, 1984. — 152 с.
53. *Walter E. S., Cloude C. S.* Electron and hole transport in the band — tail states of amorphous silicon at low temperatures // *Phil. Mag. B.* — 1988. — N 5. — P. 467–484.
54. *Korn G. A. and Korn Th. M.* Mathematical handbook. — New-York, 1968. — 831 p.
55. *Киселев В. Ф., Крылов О. В.* Электронные явления в адсорбции и катализе на полупроводниках и диэлектриках. — М.: Наука, 1979. — 236 с.
56. *Rechstedt F.* Semiconductor surfaces and interfaces their atomic and electronic structures. — Berlin: Acad-Verlag, 1988. — 441 p.
57. *Сердюк В. В., Чемересюк Г. Г.* Фотоэлектрические процессы в полупроводниках. — К.: Вища школа, 1982. — 151 с.
58. *Вацпанов Ю. А.* Адсорбционная чувствительность к парам воды тонких пленок аморфного гидрогенезированного кремния при освещении светом коротковолновой части спектра // *Фотоэлектроника.* — 1997. — Вып. 7. — С. 19–21.

К главе 6

1. *Литовченко В. Г., Попов В. Г.* Физика поверхности и микроэлектроника. — М.: Знание, 1990. — 61 с.
2. *Мясников И. А., Сухарев В. Я., Куприянов Л. Ю., Завьялов С. А.* Полупроводниковые сенсоры для физико-химических исследований. — М.: Наука, 1991. — 326 с.
3. *Современное состояние и тенденции развития газоаналитического приборостроения.* Информационный бюллетень. Киев, УкрНИИАП, 1992. — №4. — С. 1–41.
4. *Бонч-Бруевич В. Л., Калашиников С. Г.* Физика полупроводников. — М.: Наука, 1977. — 672 с.
5. *Викулина Л. Ф., Глауберман М. А.* Физика сенсоров температуры и магнитного поля. — Одесса: Маяк, 2000. — 243 с.

6. Ефимов И. Е., Козырь И. Я., Горбунов Ю. И. Микроэлектроника. Физические и технологические основы, надежность. — М.: Высш. шк., 1996. — 464 с.
7. Вашипанов Ю. О. Адсорбційна чутливість напівпровідникових матеріалів групи A_2B_6 , оксидів важких металів та поруватого кремнію з реальною поверхнею з кластерними структурами // Дис... д-ра физ.-мат. наук: 01-04-10. — Одеса, 1999. — 374 с.
8. Vashpanov Yu. A. Semiconductor gas sensitivity films elements // International conference «MERA-91». — Moscow, 1991. — P. 59.
9. Vashpanov Yu. A. Increase of accuracy of the analysis with the help of gas sensitive elements // International conference «MERA-92». — Moscow, 1992. — P. 58.
10. Газоизмерительные приборы фирмы «Рикен Кейки». Самые передовые в области газодетектирования. Проспекты. — 1997. — 47 с.
11. Брок Т. Мембранная фильтрация. — М.: Мир, 1987. — 464 с.
12. Дыттерский Ю. И., Брыков В. П., Каграманов Г. Т. Мембранное разделение газов. — М.: Химия, 1991. — 344 с.
13. Mьschwitzer A., Lunze K. Halbleiterelektronik. — Berlin: Acad. Verlag, 1979. — 576 s.
14. Бронштейн Д. Л., Александров И. Н. Современные средства изменения загрязнения атмосферы. — Л.: Гидрометеиздат, 1985. — 327 с.
15. Датчики давления. Проспекты изделий СКТБ «Элемент». — Одесса.
16. Morgenshtein A., Sudakov-Boreysha L., Dinnar U., Jakobson C. G., Nemirowsky Y. Wheat stone Bridge readout interface for ISFET/ReFET applications // Sensors and Actuators. — 2004, B98. — P. 18–27.
17. Газогенераторы газовых смесей серии ГР-03М. Проспекты. Киев: ПО «Аналитприбор». — К.: Реклама, 1989. — 3 с.
18. МАХИМ. Data book. 1995. — V. IV. — P. 7–79. Интегральные микросхемы. Параметры изделий фирмы МАХИМ.
19. Герасимов Б. И. Проектирование аналитических приборов для контроля состава свойств вещества. — М.: Машиностроение, 1984. — 104 с.
20. Вашипанов Ю. А. Исследование электрофизических и газочувствительных к оксидам азота параметров тонких легированных пленок окиси индия // V Международная конференция по физике и технологии тонких пленок. — Ивано-Франковск, 1995. — Ч. 2. — С. 325.
21. Справочник химика / Под ред. Б. П. Никольского — М.: Химия, 1971. — 1071 с.
22. Герасимов Б. И., Глинкин Е. И. Микропроцессорные аналитические приборы. — М.: Машиностроение, 1989. — 248 с.

SYNOPSIS

Vashpanov Yu. A., Smyntyna V. A. Adsorption sensitivity of semiconductors: Monograph. — Odessa: Astroprint, 2005. — 216 p.

In the monograph results of researches by authors on department of experimental physics of the I. I. Mechnikov national university in Odessa for last twenty five years are submitted.

The first chapter is dedicated to methods of definition of adsorption sensitivity (AS) of semiconductors. In the second chapter results theoretical and experimental researches of physical mechanisms of adsorption sensitivity of thin-film semi-conductor materials are submitted. The influenced on AS physical parameters of semiconductors are analyzed. The third chapter is dedicated to the description of AS of semiconductor films, containing atoms of an impurity and structures of clusters on a surface of semiconductors. The special attention is given to studying to influence superficial macro-, micro- and nano-dimensional clusters on AS of semiconductors. In the fourth chapter the AS mechanisms of macro-, micro- and nanoporous silicon are analyzed. The fifth chapter is connected to the description the adsorption sensitivity, connected to changes of barriers on surface of semiconductor structures. Results of work on development of microelectronic gas sensors and ways of improvement of their metrological characteristics in the sixth chapter are submitted.

Наукове видання

ВАШПАНОВ Юрій Олександрович
СМИНТИНА Валентин Андрійович

**АДСОРБЦІЙНА
ЧУТЛИВІСТЬ
НАПІВПРОВІДНИКІВ**

Монографія

Російською мовою

Зав. редакцією Т. М. Забанова
Головний редактор Ж. Б. Мельниченко
Редактор-коректор І. А. Анциферова
Технічні редактори: Р. М. Кучинська,
О. М. Петренко
Дизайнер обкладинки В. І. Костецький

Здано у виробництво 21.10.2005. Підписано до друку 27.12.2005. Формат 60×84/16.
Папір офсетний. Гарнітура «Times». Друк офсетний. Ум. друк. арк. 12,56.
Обл.-вид. арк. 12,93. Тираж 500 прим. Зам. № 580.

Видавництво і друкарня «Астропринт»
(Свідоцтво ДК № 1373 від 28.05.2003 р.)
65082, м. Одеса, вул. Преображенська, 24
Тел.: (048) 726-98-82, 726-96-82
www.fotoalbom-odessa.com

Вашпанов Ю. О., Сминтина В. А.
В23 Адсорбційна чутливість напівпровідників: Монографія. —
Одеса: Астропринт, 2005. — 216 с.
Рос. мовою.
ISBN 966-318-458-2.

У монографії розглянуто адсорбційну чутливість напівпровідників і результати теоретичних і експериментальних досліджень фізичних механізмів адсорбційної чутливості напівпровідникових матеріалів. Особливу увагу приділено вивченню впливу поверхневих макро-, мікро- та нанорозмірних кластерів на адсорбційну чутливість напівпровідників.

Для спеціалістів, які працюють у галузі фізики поверхні напівпровідників, для студентів фізичних, електрофізичних і фізико-технічних спеціальностей вузів.

В 1604110000-212 Без об'явл.
318-2005

ББК 22.379.1
УДК 544.723:621.315.59

ДЛЯ ЗАМЕТОК

ДЛЯ ЗАМЕТОК