

Plugotarenko Nina Konstantinovna

E-mail: plugotarenko@mail.ru.

The Department of Chemistry and Ecology; Cand. of Eng. Sc.; Associate Professor.

Korolev Alexey Nikolaevich

E-mail: korolev@tsure.ru.

The Department of Chemistry and Ecology;

Head of Department; Dr. of Eng. Sc., Professor.

УДК 681.586.72:543.27.08

А.Г. Захаров, С.А. Богданов, А.А. Лытюк

**МОДЕЛИРОВАНИЕ АДсорбЦИОННОЙ Чувствительности
ТОНКОПленочных СТРУКТУР на ОСнове НАНОКОМПозитных
ПОЛУПрОВОДНИКОВ***

Представлена модель расчета адсорбционной чувствительности тонкопленочных структур на основе нанокompозитных полупроводников. Результаты моделирования свидетельствуют, что разработанная модель является физически адекватной и может быть в первом приближении использована для расчета адсорбционной чувствительности тонкопленочных структур на основе нанокompозитных полупроводников и прогнозирования оптимальных режимов функционирования сенсорных элементов.

Адсорбционная чувствительность; нанокompозитный полупроводник; уровень Ферми; уравнение Пуассона; электростатический потенциал; сопротивление чувствительного слоя.

A.G. Zaxarov, S.A. Bogdanov, A.A. Ly'tyuk

**MODELLING OF ADSORPTION SENSITIVITY OF NANOCOMPOSITE
SEMICONDUCTORS BASED THIN FILM STRUCTURES**

Model for calculation of adsorption sensitivity of nanocomposite semiconductors based thin film structures is presented in the article. Results of modeling indicate that the model is physically adequate and can be exploited for approximate calculation of adsorption sensitivity of nanocomposite semiconductors based thin layer structures and prognostication of sensors optimal operation regimes.

Adsorption sensitivity; nanocomposite semiconductor; Fermi level; Poisson equation; electrostatic potential; sensitive layer resistivity.

Развитие систем автоматического управления и контроля производства, повышение требований охраны труда и экологической безопасности стимулируют повышенный интерес к разработке сенсоров различных физических и химических величин, в том числе, сенсоров газов. Одними из наиболее перспективных среди них являются полупроводниковые сенсоры, принцип действия которых основан на изменении электрофизических свойств и характеристик чувствительного слоя (ЧС) сенсора в результате физико-химических процессов на границе раздела ЧС – газовая среда.

В настоящее время актуальной проблемой является изучение влияния газовой среды на физические свойства тонких пленок на основе нанокompозитных по-

* Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования РФ (ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009–2013 гг.», гос. контракт № 02.740.11.0122.)

лупроводников [1–3]. Трудности, связанные с проведением натурных экспериментов в широком диапазоне изменения величин исследуемых параметров, обуславливают необходимость применения математического моделирования процессов, протекающих на поверхности и в объеме полупроводника [1, 4].

Среди прочих, особое значение имеют сорбционные процессы, приводящие к перераспределению свободных носителей заряда в приповерхностной области полупроводника ЧС, и, таким образом, влияющие на токопрохождение в ней [5, 6]. Кроме того, характер переноса заряда в пленке ЧС зависит от особенностей ее структуры, обусловленных нарушениями стехиометрического состава отдельных композитов, и др.

В качестве меры адсорбционной чувствительности полупроводника обычно используется величина относительного изменения проводимости или сопротивления [1, 8, 9]:

$$S = \frac{R - R_0}{R_0}, \quad (1)$$

где R – сопротивление ЧС сенсора в присутствии анализируемого газа;

R_0 – сопротивление ЧС сенсора в воздушной среде без газа.

Целью настоящей работы является моделирование адсорбционной чувствительности тонкопленочных структур на основе нанокompозитных полупроводников.

Тонкие пленки на основе нанокompозитных полупроводников являются топологически и композиционно неупорядоченными структурами, поэтому значения их электрофизических характеристик получаются, как правило, в результате усреднения по объему [10]. Таким образом, для упрощения поставленной задачи допустимо в первом приближении представлять материал ЧС в виде квазиоднородного полупроводника с определенным набором эффективных значений электрофизических свойств.

Структуру кондуктометрического сенсора газа на основе нанокompозитных полупроводников можно представить следующим образом на рис. 1.

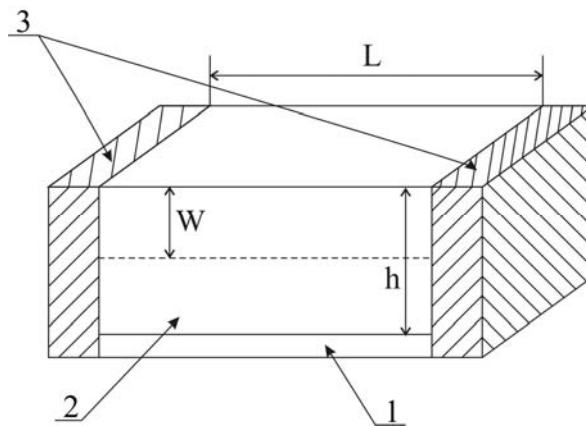


Рис. 1. Структура газового сенсора кондуктометрического типа

На диэлектрическую подложку 1 нанесен ЧС 2 полупроводникового материала на основе оксидов металлов толщиной h и длиной L . Подключение к внешней электрической цепи осуществляется с помощью контактов 3 металл-

полупроводник омического типа. Адсорбированные на поверхности ЧС частицы газа приводят к образованию ОПЗ толщиной W .

В дальнейшем будем полагать, что граница раздела ЧС – диэлектрик не содержит зарядов, способных оказать влияние на распределение электростатического потенциала в ЧС, а при любых взаимодействиях сенсора с газовой средой адсорбционное равновесие устанавливается практически мгновенно и потому кинетика адсорбции в дальнейшем не рассматривается. Интегральной характеристикой физико-химических процессов на поверхности ЧС условимся считать величину поверхностного потенциала.

Важной характеристикой полупроводникового материала, отражающей особенности его электрофизических свойств в состоянии термодинамического равновесия, является положение уровня Ферми. Как известно [5], положение уровня Ферми относительно разрешенных зон определяет такие хемосорбционные свойства поверхности адсорбента как общее число частиц газа, связанных с поверхностью при заданных давлении и температуре; величину заряда поверхности при заполнении ее хемосорбированными частицами; вероятность пребывания хемосорбированной частицы в состоянии «прочной» или «слабой» связи с поверхностью, а также радикальном или валентно-насыщенном состоянии; относительное содержание на поверхности обратимой и необратимой форм адсорбции. Кроме того, значение уровня Ферми необходимо для расчета величин поверхностного потенциала, концентраций носителей заряда, а также определения граничных условий при решении уравнения Пуассона [6].

Большинство современных полупроводниковых сенсоров газов обладают максимальной адсорбционной чувствительностью при температурах 300–500 °С, а материал ЧС сенсора, как указывалось ранее, является структурно или композиционно неупорядоченным [7–9]. Это усложняет задачу определения положения уровня Ферми, так как известные аналитические выражения справедливы для невырожденных полупроводников, содержащих однозарядные дефекты кристаллической решетки, при температурах, когда собственная проводимость отсутствует [6, 11].

Таким образом, моделирование адсорбционной чувствительности может быть разбито на следующие этапы: расчет положения уровня Ферми относительно границ разрешенных зон, моделирование распределения электростатического потенциала и определение концентраций носителей заряда в области пространственного заряда (ОПЗ) ЧС, расчет сопротивления ОПЗ и общего сопротивления тонкой пленки, определение величины адсорбционной чувствительности и анализ полученных результатов.

Расчет положения уровня Ферми производится из условия электрической нейтральности полупроводника, находящегося в термодинамическом равновесии [6]:

$$\rho = 0, \quad (2)$$

где ρ – объемная плотность заряда.

Объемная плотность заряда $\rho(x)$ в общем случае определяется величинами концентраций свободных носителей, ионизированных атомов примесей, а также электрически активных дефектов нанокompозитного полупроводника [11]:

$$\rho = q(p - n + N_{d,i}^+ - N_{d,i}^-), \quad (3)$$

где p – концентрация дырок в валентной зоне;

n – концентрация электронов в зоне проводимости;

$N_{d,i}^+$ – концентрации положительно заряженных дефектов и примесей;

$N_{d,i}^-$ – концентрации отрицательно заряженных дефектов и примесей.

В случае квадратичной зависимости энергии электрона от его импульса, которая может быть использована в первом приближении, выражение для расчета концентрации электронов в зоне проводимости имеет следующий вид [12]:

$$n = N_{eff} F_{1/2} \left(\frac{E_f - E}{kT} \right), \quad (4)$$

$$N_{eff} = 2 \left(\frac{2\pi m^* kT}{h^2} \right)^{3/2},$$

где m^* – эффективная масса электрона;

N_{eff} – эффективная плотность состояний;

$F_{1/2} \left(\frac{E_f - E}{kT} \right)$ – интеграл Ферми–Дирака;

E – энергия электрона.

Расчет концентрации дырок производится аналогично. Выражение для концентрации дырок имеет вид

$$p = N_{eff.v} F_{1/2} \left(\frac{E_f - E_h}{kT} \right), \quad (5)$$

где $N_{eff.v}(E_h)$ – плотность состояний в валентной зоне;

E_h – энергия дырки.

Обычно интеграл Ферми–Дирака в первом приближении аппроксимируется экспоненциальной функцией, которая приводит к значительным погрешностям в определении положения уровня Ферми уже при умеренных концентрациях электрически активных дефектов, а также при низких температурах [13].

В работе [12] показано, что интеграл Ферми–Дирака может быть аппроксимирован во всем диапазоне изменения энергии следующими выражениями с погрешностью, не превосходящей 4 % (наибольшая погрешность соответствует области «сшивки» аппроксимирующих выражений):

$$F_{1/2}(\xi) = \exp(\xi) - 0,3 \exp(2\xi) + 0,06 \exp(3\xi), \quad \xi \leq 0,9; \quad (6)$$

$$F_{1/2}(\xi) = \frac{4}{3\pi^{1/2}} (1,7 + \xi^2)^{3/4}, \quad \xi > 0,9. \quad (7)$$

Многие электрически активные дефекты и примесные атомы в зависимости от зарядового состояния способны присоединять или отдавать несколько носителей заряда [6], изменяя одновременно свою энергию. Вероятность заполнения такого многозарядного центра определяется большим каноническим распределением Гиббса [14]:

$$f^{(i)} = \frac{g_i \exp\left(\frac{iE_f - E^{(i)}}{kT}\right)}{\sum_{i=0}^M g_i \exp\left(\frac{iE_f - E^{(i)}}{kT}\right)}, \quad (8)$$

$$E^{(i)} = \sum_{i=1,2,\dots} E_i,$$

где i – количество электронов, связанных с центром;

g_i – кратность вырождения состояния центра с i электронами;

$E^{(i)}$ – величина энергии центра с i электронами.

Электроны многозарядного центра могут находиться также в возбужденных состояниях. В этом случае кратность вырождения основного состояния увеличивается и может быть записана в следующем виде:

$$g_i = \beta_i + \sum_s \beta_{is} \exp\left(-\frac{E_{is}}{kT}\right), \quad (9)$$

где β_i , β_{is} – кратности вырождения основного и s раз возбужденного энергетического состояния центра с i электронами.

E_{is} – энергия s -го возбужденного энергетического состояния относительно основного состояния центра.

С учетом выражения (8) концентрация ионизированных многозарядных акцепторов N_A^- равна

$$N_A^- = N_A \sum_{i=1}^R i f^{(i)}, \quad (10)$$

где N_A – концентрация многозарядных акцепторов;

R – максимальное количество электронов, которое может присоединить акцепторный центр.

Концентрация ионизированных многозарядных доноров равна

$$N_D^+ = N_D \sum_{i=0}^{M-1} (M-i) f^{(i)}, \quad (11)$$

где N_D – концентрация многозарядных доноров;

M – максимальное количество электронов, которое может отдать донорный центр.

В случае, если полупроводник содержит несколько видов примесей того или иного типа, выражения (10), (11) позволяют рассчитать индивидуальный вклад каждого вида в общую концентрацию ионизированных атомов.

Расчет положения уровня Ферми производился с помощью метода Ньютона [15]. Пример расчета приведен на рис. 2.

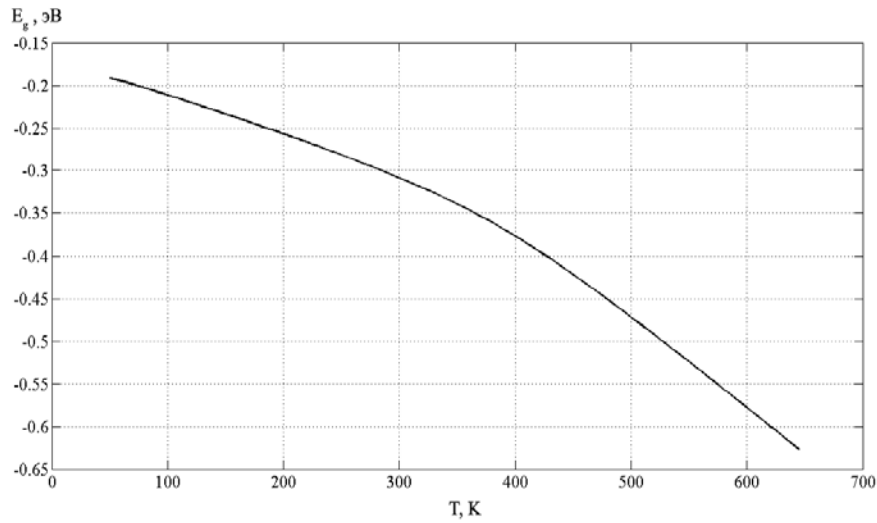


Рис. 2. Зависимость положения уровня Ферми от температуры Концентрация донорной примеси, энергия ионизации $N_D = 10^{15} \text{ см}^{-3}$, $E_D = -0,35 \text{ эВ}$, ширина запрещенной зоны $E_g = 3,5 \text{ эВ}$

Расчет распределения электростатического потенциала производится с помощью уравнения Пуассона и в общем случае является трехмерной задачей. Моделирование подобных задач связано с большими вычислительными затратами. В то же время многие результаты могут быть получены из анализа более простых двумерных и одномерных распределений потенциала. Кроме того, к уменьшению числа учитываемых измерений приводят задачи, обладающие тем или иным видом симметрии.

Двумерное уравнение Пуассона в декартовой системе координат имеет вид:

$$\varepsilon\varepsilon_0 \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right) \varphi(x, y) + \rho(x, y) = 0. \quad (12)$$

Для моделирования выражения (12) методом конечных разностей проведем дискретизацию в прямоугольной области на равномерной сетке с помощью пятиугольного шаблона типа «крест» [15, 16]. Разностная схема в этом случае имеет вид

$$\varepsilon\varepsilon_0 \left(\frac{\varphi_{i+1,j} - 2\varphi_{i,j} + \varphi_{i-1,j}}{h^2} + \frac{\varphi_{i,j+1} - 2\varphi_{i,j} + \varphi_{i,j-1}}{h^2} \right) + \rho_{i,j} = 0. \quad (13)$$

Полученная разностная схема является консервативной, а разностный оператор аппроксимирует исходное дифференциальное уравнение со вторым порядком точности [15].

Для оценки величины поверхностного потенциала φ_s использовалось условие электронейтральности полупроводника. Полагая при этом, что все акцепторные поверхностные уровни находятся в заряженном состоянии и $\varphi_s \gg \frac{kT}{q}$, а концентрация дырок p_b в объеме ЧС пренебрежительно мала в сравнении с концентрацией электронов n_b , величину φ_s можно определить из соотношения [17]

$$\varphi_s = \frac{kT}{q} \cdot \ln \left(\frac{q^2 N_s^2}{2 \varepsilon \varepsilon_0 kT n_b} \right), \quad (14)$$

где k – постоянная Больцмана;

T – температура;

q – заряд электрона;

N_s – поверхностная концентрация адсорбированных частиц газа.

При моделировании использовались усредненные значения исходных данных: ширина запрещенной зоны 3,5 эВ, концентрация адсорбированных частиц $(10^{10}-10^{13})\text{см}^{-2}$, концентрация электронов в объеме ЧС $(10^{15}-10^{17})\text{см}^{-3}$, температура 500 К.

Результаты моделирования распределения потенциала в ОПЗ ЧС позволяют определить концентрации свободных носителей заряда n_l и p_l в ОПЗ и выполнить расчет сопротивления R_l этой области ЧС по формуле:

$$R_l = \frac{L}{qS(\mu_{nl} n_l + \mu_{pl} p_l)}, \quad (15)$$

где S – площадь поперечного сечения ОПЗ ЧС;

μ_{nl}, μ_{pl} – подвижности электронов и дырок в ОПЗ ЧС соответственно.

Величины подвижностей свободных носителей заряда в объеме и приповерхностной области ЧС, в действительности, не совпадают, так как в приповерхностной области существуют дополнительные механизмы рассеяния носителей заряда, однако в первом приближении ими можно пренебречь [6].

Величины концентраций избыточных свободных носителей заряда n_l, p_l в области Λ пространственного заряда ЧС рассчитывались согласно следующим выражениям [6]:

$$n_l = \iint_{\Lambda} (n(x, \varphi) - n_b) dx dy, \quad (16)$$

$$p_l = \iint_{\Lambda} (p(x, \varphi) - p_b) dx dy. \quad (17)$$

Сопротивление ЧС сенсора определялось следующим образом:

$$R = \frac{R_b R_l}{R_b + R_l}, \quad (18)$$

где R_b – объемное сопротивление ЧС.

Приведенные соотношения (1)–(18) позволяют прогнозировать величину адсорбционной чувствительности тонкопленочных структур. Результаты прогнозирования представлены на рис. 3, 4.

Анализ полученных результатов позволяет заключить, что адсорбционная чувствительность тонкопленочной структуры на основе нанокompозитных полупроводников может увеличиваться при уменьшении толщины ЧС и концентраций свободных носителей заряда в разрешенных зонах полупроводникового нанокompозитного материала ЧС [18].

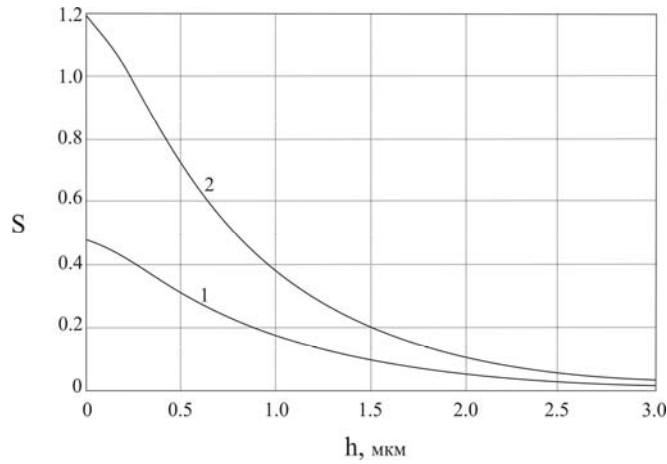


Рис. 3. Зависимость газовой чувствительности от толщины чувствительного слоя при различных значениях концентрации адсорбированных частиц газа на поверхности ЧС: 1 – $N_s = 2 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$; 2 – $N_s = 3 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$

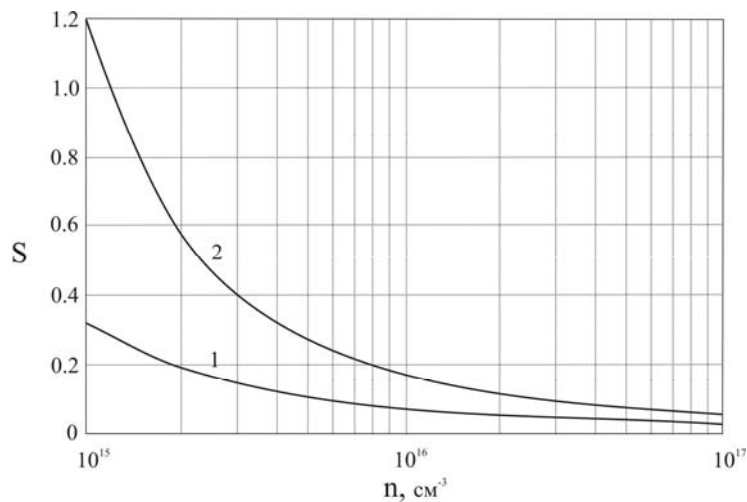


Рис. 4. Зависимость газовой чувствительности от концентрации электронов при различных значениях концентрации адсорбированных частиц газа на поверхности ЧС: 1 – $N_s = 3 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$; 2 – $N_s = 5 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$

Физико-химические процессы на поверхности ЧС-металлов, обусловленные хемосорбцией, модулируют ширину ОПЗ, оказывая влияние на сопротивление как приповерхностной, так и объемной областей полупроводника ЧС, и, следовательно, сопротивление сенсора в целом. Эффект модуляции становится более существенным при уменьшении толщины ЧС, способствуя изменению сопротивления в более широком диапазоне.

Уменьшение концентрации свободных носителей заряда приводит к тому, что перераспределение свободных носителей заряда между разрешенными зонами и поверхностными энергетическими состояниями оказывает большее влияние на сопротивление ЧС и, таким образом, адсорбционную чувствительность сенсора.

Анализ результатов моделирования показывает, что разработанная модель может быть использована для расчета адсорбционной чувствительности тонкопленочных структур на основе нанокompозитных полупроводников с целью прогнозирования оптимальных режимов функционирования сенсорных элементов.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Вашипанов Ю.А., Смынтына В.А.* Адсорбционная чувствительность полупроводников. – Одесса: Астропринт, 2005. – 216 с.
2. *Петров В.В.* К вопросу о чувствительности полупроводниковых химических сенсоров газов // Сенсор. – 2003. – № 1. – С. 48-50.
3. *Petrov V.V., Nazarova T.N., Korolev A.N., Kopilova N.F.* Thin sol-gel SiO₂-SnO_x-AgO_y films for low temperature ammonia gas sensor // Sensors and actuators B: Chemical. – 2008. – Vol. 133, №1. – P. 291-295.
4. *Захаров А.Г., Богданов С.А., Лытюк А.А.* Моделирование распределения потенциала в барьерах Шоттки на основе соединения Si_{1-x}Ge_x // Известия ЮФУ. Технические науки. – 2009. – № 8 (97). – С. 106-113.
5. *Волькенштейн Ф.Ф.* Электронные процессы на поверхности полупроводников при хемосорбции. – М.: Наука: Гл. ред. физ.-мат. лит., 1987. – 432 с.
6. *Бонч-Бруевич В.Л., Калашиников С.Г.* Физика полупроводников. – М.: Наука, 1977. – 672 с.
7. *Moseley P.T.* Solid state gas sensors // Measurement science and technology. – 1997. – № 8. – P. 223-237.
8. *Kohl D.* Function and applications of gas sensors // Journal of physics D: applied physics. – 2001. – Vol. 34. – P. 125-149.
9. *Рембеза С.И.* Нужен ли человечеству искусственный нос? // Природа. – 2005. – № 2. – С. 5-12.
10. Электронная теория неупорядоченных полупроводников. В.Л. Бонч-Бруевич и др. – М.: Наука, 1981. – 383 с.
11. *Зи С.* Физика полупроводниковых приборов: Пер. с англ.: В 2-х кн. – 2-е изд. перераб. и доп. – М.: Мир. Кн.1. – 1984. – 456 с.
12. *Блекмор Дж.* Статистика электронов в полупроводниках / Пер. с англ. Под ред. Л.Л. Коренблита. – М.: Мир, 1964. – 392 с.
13. *Фистуль В.И.* Введение в физику полупроводников. – М.: Высшая школа, 1984. – 352 с.
14. *Левич В.Г.* Введение в статистическую физику. – М.: Гостехиздат, 1954. – 528 с.
15. *Самарский А.А., Гулин А.В.* Численные методы: Учеб. пособие для вузов. – М.: Наука: Гл. ред. физ.-мат. лит., 1989. – 432 с.
16. *Турчак Л.И., Плотников П.В.* Основы численных методов: учеб. пособие. – 2-е изд., доп. и перераб. – М.: Физматлит, 2005. – 304 с.
17. *Бонч-Бруевич В.Л., Звягин И.П., Карпенко И.В., Миронов А.Г.* Сборник задач по физике полупроводников: Учеб. пособие для вузов. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Наука: Гл. ред. физ.-мат. лит., 1987. – 144 с.
18. *Захаров А.Г., Богданов С.А., Лытюк А.А.* Моделирование газовой чувствительности кондуктометрических сенсоров газов на основе оксидов металлов / Нано- и микросистемная техника. – М.: Новые технологии. – 2011. – № 1. – С. 12-14.

Статью рекомендовал к опубликованию профессор А.И. Жорник.

Захаров Анатолий Григорьевич

Технологический институт федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Южный федеральный университет» в г. Таганроге.

E-mail: zakharov@egf.tsure.ru.

347928, г. Таганрог, пер. Некрасовский, 44.

Тел.: 88634371663.

Кафедра физики; д.т.н.; профессор.

Богданов Сергей Александрович

E-mail: bogdanov_sa@mail.ru.

Кафедра физики; к.т.н.; доцент.

Лытук Александр Анатольевич

E-mail: realspolock@gmail.com.

Кафедра физики; аспирант.

Zaxarov Alexandr Anatol'evich

Taganrog Institute of Technology – Federal State-Owned Autonomy Educational Establishment of Higher Vocational Education “Southern Federal University”.

E-mail: zaxarov@egf.tsure.ru.

44, Nekrasovskiy, Taganrog, 347928, Russia.

Phone: +78634371663.

The Department of Physics; Dr. of Eng. Sc., Professor.

Bogdanov Sergej Alexandrovich

E-mail: bogdanov_sa@mail.ru.

The Department of Physics; Cand. of Eng. Sc.; Associate Professor.

Ly'tyuk Alexandr Anatol'evich

E-mail: realspolock@gmail.com.

The Department of Physics; Postgraduate Student.