

# Новый тип центров захвата для молекул с дипольными моментами в диэлектриках

© И.Н. Николаев, Л.Н. Калинина, А.В. Литвинов

Московский инженерно-физический институт,  
Москва, Россия

E-mail: Nikolaev@mephi.ru

(Поступила в Редакцию в окончательном виде 16 сентября 2008 г.)

В результате анализа механизма чувствительности сенсоров металл–диэлектрик–полупроводник к концентрациям различных газов, а также ряда проведенных экспериментов сделан вывод о том, что в тонких диэлектрических слоях, допированных атомами каталитических металлов, образуются электрически заряженные центры захвата (ловушки) для молекул с дипольными электрическими моментами. Предполагается, что ловушки представляют собой нанокластеры, состоящие из атомов диэлектрика и атомов каталитического металла. Возможно, что этот тип центров захвата проявляется и в других физических явлениях.

PACS: 61.46.Df, 37.10.Ty

## 1. Введение

В [1] было впервые показано, что металл–диэлектрик–полупроводник (МДП)–структура Pd–SiO<sub>2</sub>–Si чувствительна к газообразному водороду. Это положило начало многочисленным исследованиям по разработке и применению МДП–сенсоров в качестве чувствительных элементов газоанализаторов для измерения состава газовых сред. В [2] была предложена новая модель механизма чувствительности МДП–сенсоров к газам, с помощью которой удалось объяснить многообразие полученных к настоящему времени экспериментальных данных. Эта модель основана на предположении о существовании нового типа центров захвата дипольных молекул газа в области границы раздела металл–диэлектрик МДП–структуры. Настоящая работа посвящена описанию и обсуждению свойств этих центров захвата.

## 2. Экспериментальное подтверждение существования центров захвата

Поскольку идея существования центров захвата появилась в связи с явлениями взаимодействия молекул газа с МДП–структурой, кратко рассмотрим устройство и принцип действия типичного МДП–сенсора (рис. 1) Он представляет собой конденсатор, состоящий из тонкой пленки металла, тонкой пленки диэлектрика и пластины полупроводника. Чувствительность к газам проявляют только такие структуры, у которых металлический электрод изготовлен из каталитических металлов (Pd, Pt, Ni, Ir) или их сплавов. Металлический электрод имеет толщину около 50 нм и состоит из нанокристаллов, его структура очень рыхлая (рис. 2). Топограмма получена с помощью атомно-силового микроскопа. Из рис. 2 видно, что размеры нанокристаллов в горизонтальной плоскости составляют 20–40 нм. Пленка диэлектрика (SiO<sub>2</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) имеет толщину около 100 нм и также состоит из нанокристаллов. Граница раздела

металл–диэлектрик не является идеальной плоскостью, а представляет собой слой толщиной около 10 нм [3]. Так, например, для структур типа Pd–Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>–SiO<sub>2</sub>–Si граница раздела (точнее, область раздела) — это слой с переменным стехиометрическим составом Pd<sub>x</sub>(Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)<sub>y</sub>, где  $x + y = 1$ . Мелкодисперсность пленок играет важ-

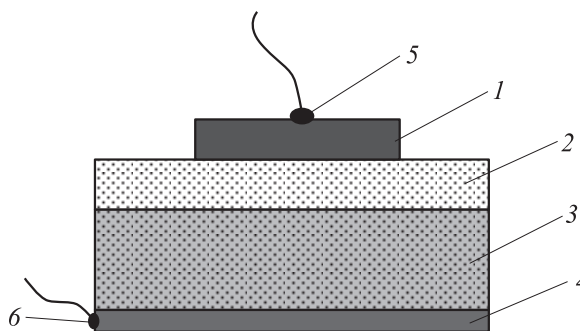


Рис. 1. Схема МДП-сенсора. 1 — пленка каталитического металла, 2 — пленка диэлектрика, 3 — пластина кремния, 4 — металлический электрод, 5, 6 — металлические контакты МДП-конденсатора.

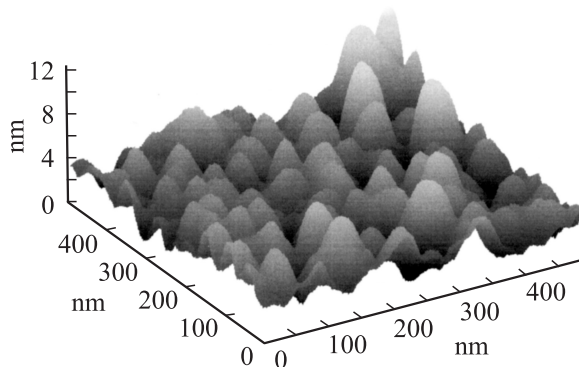
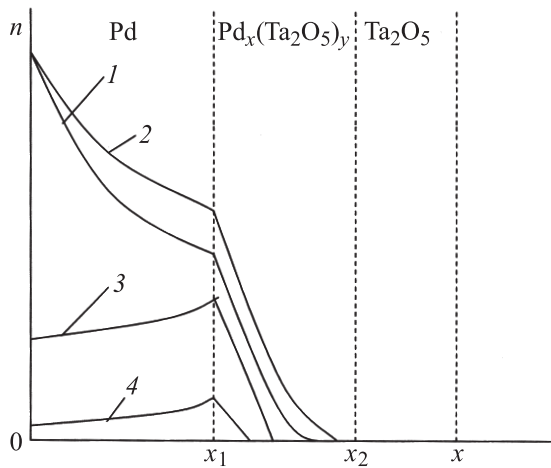


Рис. 2. Топограмма пленки палладия в МДП-сенсоре со структурой Pd–Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>–SiO<sub>2</sub>–Si, полученная с помощью атомно-силового микроскопа. Размер сканированной площади 500×500 нм.



**Рис. 3.** Схематическое распределение концентрации молекул газа в направлении, перпендикулярном поверхности МДП-конденсатора со структурой Pd–Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>–SiO<sub>2</sub>–Si: 1, 2 — распределение молекул газа при отклике сенсора на исследуемый газ, 3, 4 — при релаксации.

ную роль в механизме чувствительности, который, согласно [2], состоит в следующем. Молекулы газа из атмосферы диффундируют через межкристаллитные поры в металлическом электроде и в области границы раздела металл–диэлектрик захватываются ловушками (центрами захвата), при этом образуется электрически ориентированный дипольный слой. Электрическое поле от этого слоя проникает в полупроводник и приводит к пространственному перераспределению свободных носителей тока [4]. В результате этого электроёмкость МДП-конденсатора изменяется на величину  $\Delta C$ , которая однозначно связана с концентрацией газа в атмосфере. Измеряя  $\Delta C$  с помощью электронной схемы прибора-газоанализатора, можно определять концентрации газов.

Таким образом, основные положения предложенной в [2] модели чувствительности состоят в следующем.

1) Чувствительность МДП-сенсоров проявляется только для тех газов, молекулы которых обладают электрическими дипольными моментами.

2) Молекулы диффундируют через нанопоры металлического электрода до области границы раздела металл–диэлектрик, где захватываются ловушками.

3) Ловушки бывают как положительно, так и отрицательно заряженными.

На рис. 3 схематически показано распределение концентрации измеряемого газа по направлению  $x$  (нормаль к металлическому электроду) при подаче и удалении газа из атмосферы. При подаче газа возникает диффузионный поток в пленке Pd от поверхности к границе раздела металл–диэлектрик. При  $x \leq x_1$  происходит захват и выброс молекул межкристаллитными порами. При  $x \geq x_1$  происходит захват и выброс молекул ловушками переходного слоя Pd<sub>*x*</sub>(Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)<sub>*y*</sub>, представляющего собой диэлектрик, допированный атомами палладия при

лазерном напылении палладия на Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. В начальный момент времени после поступления газа распределение концентрации молекул соответствует примерно кривой 1, а затем — кривой 2. Переход от распределения 1 к распределению 2 соответствует отклику сенсора на его динамической характеристике. Обратный процесс соответствует переходу от равновесного распределения (на рисунке не показан) к 4 через распределение 3.

Эти процессы можно представить и в аналитическом виде. Согласно уравнению непрерывности, для зависящей от координаты и времени концентрации молекул  $n$  исследуемого газа в пленках Pd и Pd<sub>*x*</sub>(Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)<sub>*y*</sub> имеем

$$\frac{\partial n(x, t)}{\partial t} = \sum_i \frac{\partial N_i}{\partial t} - \sum_k \alpha_k n N_k - \operatorname{div} \mathbf{j}, \quad (1)$$

$$\mathbf{j} = -D \nabla n. \quad (2)$$

Первое слагаемое в (1) соответствует темпу выброса молекул с ловушек, второе — темпу захвата ловушками, третье — диффузии молекул.

Здесь  $N_i(t)$  — концентрация занятых молекулами ловушек, которыми являются поры между кристаллитами в пленке Pd (при  $x \leq x_1$ ) и заряженные ловушки (центры захвата) в слое Pd<sub>*x*</sub>(Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)<sub>*y*</sub> (при  $x_1 \leq x \leq x_2$ );  $i$  — сорт ловушек;  $N_k(t)$  — концентрация свободных ловушек сорта  $k$ ;  $\alpha_k = \sigma_k v$ , где  $\sigma_k$  — сечение захвата,  $v$  — тепловая скорость молекул;  $\mathbf{j}$  — плотность диффузионного потока молекул;  $D$  — зависящий от координаты и времени коэффициент диффузии.

Измеряемый с сенсора сигнал  $U$  при отклике и релаксации

$$U(t) \sim N(t) = \int_{x_1}^{x_2} N_i(x, t) dx, \quad (3)$$

поскольку электрическое поле в полупроводнике создают только ориентированные молекулы дипольного слоя, захваченные ловушками в области Pd<sub>*x*</sub>(Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)<sub>*y*</sub>, т. е. при  $x_1 < x < x_2$ .

Решение системы (1)–(3) могло бы дать различные наблюдаемые в экспериментах формы кривых отклик–релаксация  $U(t)$  при различных соотношениях параметров. Однако решить эту систему не представляется возможным ввиду того, что входящие в нее параметры являются сложными и неизвестными функциями координаты и времени, так как они зависят от технологии изготовления сенсора (размеров пор, стехиометрии диэлектрического слоя), каталитических свойств металлического электрода, режимов термообработки сенсора, рабочей температуры сенсора. Их трудно определить экспериментально в комплексе и даже достоверно оценить. Тем не менее структура уравнений (1)–(3) не только дает представление о процессах взаимодействия молекул исследуемого газа с МДП-структурой, но и позволяет качественно описать свойства сенсоров в различных условиях [2].

### 3. Свойства центров захвата молекул

В модели [2] не фигурирует явно роль каталитических свойств металлического электрода, а эта роль весьма существенна. Наши попытки получить чувствительность сенсоров к  $H_2$ ,  $H_2S$  и  $NO_2$ , у которых металлический электрод вместо палладия, платины и никеля был изготовлен из других металлов (Ta, Zr, Mo, Al), оказались безуспешными.

Для выяснения роли каталитических свойств металлического электрода были выполнены дополнительные эксперименты с целью ответить на вопрос о том, в какой области МДП-структуры проявляются каталитические свойства.

В первой серии экспериментов были изготовлены сенсоры со структурами Pd–Pt–Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>–SiO<sub>2</sub>–Si и Pd–Ni–Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>–SiO<sub>2</sub>–Si, т.е. такие, у которых под пленками палладия находились сплошные (толщиной 30 nm) пленки Pt или Ni. Заранее было известно [5], что сенсоры со структурами Pt–Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>–SiO<sub>2</sub>–Si и Ni–Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>–SiO<sub>2</sub>–Si обладают значительно меньшей чувствительностью по сравнению со стандартными (со структурой Pd–Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>–SiO<sub>2</sub>–Si). Измерения реакции на  $H_2$ ,  $H_2S$  и  $NO_2$  показали, что эти сенсоры проявляют такую же чувствительность, как с Pt- и Ni-электродами, т.е. поверхностная пленка Pd не оказывает никакого влияния. Этот результат показывает, что каталитические свойства проявляются не на внешней поверхности металлического электрода.

Во второй серии экспериментов были изготовлены сенсоры, у которых на Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (под пленку Pd) напылялось небольшое количество Cr или Ag (средняя толщина составляла около 5 nm, так что эти металлы не могли образовывать сплошных пленок). При измерениях реакции на  $H_2$ ,  $H_2S$  и  $NO_2$  оказалось, что добавки хрома и серебра влияют на характеристики сенсора. Эти результаты показали, что чувствительность зависит от атомного состава границы раздела металл–диэлектрик.

В третьей серии экспериментов были изготовлены сенсоры со структурой Mo–(Pd)–Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>–SiO<sub>2</sub>–Si, в которых на пленку Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> было напылено около 3 nm (средняя толщина, определенная по времени напыления) палладия. Предварительно было установлено, что такой тонкий слой палладия не проявляет электропроводности, т.е. такая процедура напыления представляет собой допирование Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> атомами палладия. На таких сенсорах была обнаружена небольшая чувствительность к  $H_2$ ,  $H_2S$ ,  $NO_2$  и  $NH_3$ .

Здесь следует отметить, что при лазерном методе напыления пленок МДП-структур, который мы применяли, атомы напыляемого вещества проникают в подложку на глубину до 10 nm [3] за счет больших кинетических энергий, т.е. происходит допирование диэлектрика на глубину около 10 nm. Поэтому результаты проведенных экспериментов убеждают в том, что каталитические свойства проявляются в переходной области металл–диэлектрик.

Следующий вопрос состоял в том, какие факторы влияют на свойства ловушек. В дальнейших экспериментах было установлено следующее. Ловушки можно частично или полностью ликвидировать, если отжечь МДП-структуру при повышенных температурах. Так, например, отжиг на воздухе при 170°C в течение недели ликвидирует ловушки с одним из знаков (либо положительным, либо отрицательным) для молекул  $NH_3$ . Недельный отжиг при 130°C в атмосфере воздуха с примесью водорода (2 vol.%) полностью ликвидирует ловушки, ответственные за чувствительность к  $H_2S$ , уменьшает чувствительность к  $NO_2$ , но не уменьшает чувствительность к  $H_2$ , хотя чувствительность и к  $H_2S$ , и к  $H_2$  обусловлена ловушками одного знака. Было обнаружено так называемое явление „интерференции“ чувствительностей [6], состоящее в том, что чувствительность к газу *A* зависит от присутствия в атмосфере газа *B*, т.е. чувствительности к газам *A* и *B* не аддитивны. Это явление указывает на влияние заселенности ловушек одним газом на последующий захват молекул другого газа.

### 4. Обсуждение результатов

Из результатов перечисленных экспериментов можно предположить, что ловушки представляют собой не просто локализованные ионы примесных атомов, которые, как известно, всегда присутствуют в диэлектрических пленках, а заряженные нанокластеры, состоящие из атомов диэлектрика и атомов каталитического металла; конфигурации и состав кластеров зависят от степени термообработки (отжига) и присутствия молекул различных газов.

Теперь суммируем свойства обнаруженных центров захвата (ловушек) в диэлектриках.

Ловушки сосредоточены в области границы раздела металл–диэлектрик. Они могут быть как положительно, так и отрицательно заряженными. Плотность ловушек (в наших экспериментах) составляет около  $10^{10} \text{ cm}^{-2}$  [2]. Ловушки захватывают нейтральные молекулы, обладающие электрическими дипольными моментами. Энергия активации ловушек для исследуемых газов не превышает 0.04 eV [2]. Активность ловушек (чувствительность сенсора) определяется типом каталитического металла (Pd, Pt, Ni, Ir) и химическим составом диэлектрика (SiO<sub>2</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>), при этом наибольшей активностью обладают ловушки в окислах.

Перечень этих свойств показывает, что ловушки такого типа принципиально отличаются от хорошо известных и изученных центров прилипания для свободных носителей в полупроводниках.

Обнаруженные в МДП-сенсорах ловушки, по-видимому, проявляются и в других физических явлениях. Например, известен так называемый „spill-over-эффект“ [7] у резистивных сенсоров, основанных на изменении электросопротивления чувствительного слоя

из диэлектрика под действием хемосорбции газов. Суть этого эффекта состоит в том, что допирование диэлектрической пленки сенсора атомами каталитических металлов приводит к увеличению чувствительности сенсора и влияет на его селективность [8].

Итак, при анализе процессов взаимодействия МДП-сенсоров с различными газами высказано предположение о существовании центров захвата (ловушек) нового типа, удерживающих нейтральные молекулы с дипольными электрическими моментами. На основании проведенных экспериментов предполагается, что ловушки представляют собой нанокластеры, состоящие из атомов диэлектрика и атомов каталитического металла. Такие ловушки, по-видимому, могут проявляться не только в механизме чувствительности МДП-сенсоров, но и других физических явлениях.

## Список литературы

- [1] I. Lundstrom, M.S. Shivaraman, C. Svenson, L. Lundqvist. *Appl. Phys. Lett.* **26**, 55 (1975).
- [2] И.Н. Николаев, А.В. Литвинов, Е.В. Емелин. *Датчики и системы* **7**, 66 (2006).
- [3] Е.В. Жованник, В.С. Куликаускас, И.Н. Николаев. *Физика и химия обраб. материалов* **6**, 42 (1998).
- [4] С. Зи. *Физика полупроводниковых приборов*. Мир, М. (1984). 377 с.
- [5] И.Н. Николаев, Е.В. Емелин, А.В. Литвинов. *Сенсор* **3**, 37 (2004).
- [6] А.В. Литвинов, И.Н. Николаев. *Измер. техника* **2**, 62 (2006).
- [7] N. Yamazoe. *Sens. Actuators B* **5**, 7 (1991).
- [8] А.Н. Шатохин, Ф.Н. Путилин, А.С. Рыжиков, М.Н. Румянцев, А.М. Гаськов. *Сенсор* **3-4**, 38 (2003).