

Взаимодействие металлических наночастиц с полупроводником в поверхностно-легированных газовых сенсорах

© С.В. Рябцев[†], Е.А. Тутов, Е.Н. Бормонтов, А.В. Шапошник, А.В. Иванов

Воронежский государственный университет,
394693 Воронеж, Россия

(Получена 29 ноября 2000 г. Принята к печати 6 декабря 2000 г.)

Проведен анализ емкостного отклика полупроводниковых сенсоров на основе тонких пленок NiO и SnO₂ с нанесенными на их поверхность наночастицами благородных металлов. Показано, что этот отклик появляется вследствие твердофазной реакции между металлом и полупроводником, сопровождающейся образованием пограничного слоя с достаточно высокой плотностью поверхностных электронных состояний. Наблюдаемый в емкостных газочувствительных сенсорах хемосорбционный эффект поля (изменение работы выхода металла при напуске газов) представляет собой не только чувствительный и оперативный метод анализа, но и основное функциональное явление, обуславливающее их емкостный отклик.

Введение

Тонкие пленки оксидных полупроводников с нанесенными на их поверхность частицами благородных металлов используются в качестве высокочувствительных газовых сенсоров. По аналогии с полевым транзистором металлические наночастицы, нанесенные на поверхность оксида, играют роль микрозатворов, управление которыми происходит за счет адсорбции на них анализируемых газов. Такой механизм управления проводимостью сенсора называют электронным.

Другой механизм связан с так называемым спилловер-эффектом, т.е. с активацией газовых молекул на металлической частице-катализаторе и диффузии их на газочувствительный полупроводниковый слой. Адсорбция активированных газов приводит к зарядению приповерхностного слоя полупроводника. Этот механизм чувствительности называют химическим.

К недостаткам поверхностно-легированных сенсоров можно отнести их нестабильность, которая стимулируется повышенной рабочей температурой сенсора (150–200°C) и циклическим воздействием анализируемых газов. Нестабильность поверхностно-легированных сенсоров в основном определяется латеральной подвижностью металлических частиц и физико-химическим взаимодействием между металлическими частицами и полупроводниковой подложкой.

Агрегацию частиц можно предотвратить, например, путем нанесения на поверхность сенсора газопроницаемой мембраны, которая выполняет роль матрицы для металлических частиц [1]. Взаимодействие металл-полупроводник можно проконтролировать, например, с помощью спектроскопических методов [2,3].

В настоящей работе межфазное взаимодействие металл-полупроводник изучается с помощью хемосорбционного эффекта поля, т.е. используется свойство частиц благородных металлов изменять работу выхода при адсорбции газов из окружающей среды [4]. Отклик структуры металл-полупроводник на циклическое воздей-

ствие газов исследуется путем измерения ее продольной малосигнальной емкости при попеременном напуске водорода и кислорода.

Методика эксперимента

Полупроводниковые слои SnO₂ (*n*-тип) и NiO (*p*-тип) были получены путем магнетронного напыления олова и никеля на кварцевые подложки и последующего окисления металла при температуре 600°C на воздухе. В качестве электродов к оксидному слою использовалась эвтектика In–Ga, которая имеет близкую к SnO₂ и NiO работу выхода электрона (~ 4.5 эВ). Это обеспечивало безбарьерные контакты к полупроводнику, что подтверждено линейными вольт-амперными характеристиками сенсоров.

На тонкую пленку полупроводника толщиной 20 ÷ 70 нм методом вакуумной конденсации наносился слой Pd или Au в количестве $5 \cdot 10^{16} - 10^{17}$ ат/см². Количество нанесенного металла определялось расчетным путем по температуре и геометрии испарителя.

Условия подготовки образцов включали циклическую тренировку попеременно в кислороде (100%) и в водороде (5% в воздухе) при температуре 150°C. После тренировки в газах полусплошной металлический слой, который шунтировал поверхность полупроводника, становился дисперсным, т.е. распадался на мелкие островки нанометровых размеров. Явления структурной деградации металлических катализаторов, металлических пленок-мембран и т.д. при циклической экспозиции в газах досаточно хорошо изучены. Фрагментация металлических слоев при циклической тренировке в газах имеет несколько причин, среди которых адсорбционно-десорбционные процессы на металлах и обратимое образование объемных химических соединений типа гидридов, карбониллов, оксидов.

Электропроводность образцов в ходе тренировки резко уменьшалась из-за указанных выше причин, а газовая чувствительность, напротив, увеличивалась, что связано с прогрессирующей фрагментацией металлического слоя

[†] E-mail: phssd28@main.vsu.ru

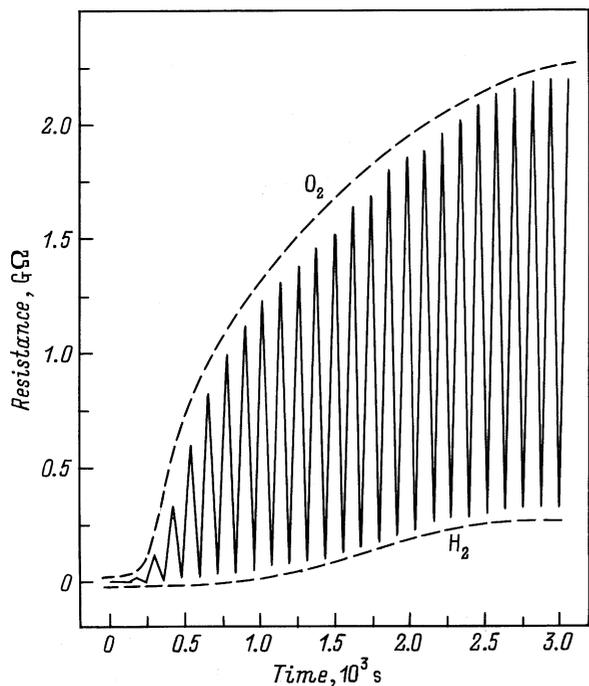


Рис. 1. Резистивный отклик структуры Pd/SnO₂ под циклическим воздействием кислорода (100%) и водорода (5% в воздухе) при $T = 473$ К.

под действием напускаемых газов. Через 20–30 циклов тренировки (~ 60 мин) резистивный отклик достигал своего максимального значения (рис. 1). По данным STM (scanning tunneling microscopy), металл после тренировки находился на поверхности полупроводника в виде электрически изолированных друг от друга островков размером 5–10 нм. Такие образцы считались готовыми к последующим емкостным исследованиям.

Продольная емкость полученных полупроводниковых пленок SnO₂ и NiO с нанесенными островковыми металлическими частицами измерялась в атмосфере водорода и кислорода с помощью цифровых измерителей иммитансов E7-8 и E7-15 на частоте тестового сигнала 1 кГц.

Результаты и обсуждение

Емкость нелегированных сенсоров не изменяется под воздействием газов и практически равна емкости подложки с системой электродов (~ 1 пФ). Это свидетельствует об отсутствии значительных ($\Delta E > kT$) межкристаллитных энергетических барьеров в полупроводниковом слое и на границах между металлическими электродами и полупроводником.

Непосредственно после нанесения легирующего металла на полупроводниковый слой емкость сенсоров также не изменяется под действием газов. Только через 60–100 циклов тренировки образцов в среде H₂–O₂ появляется емкостной отклик легированных сенсоров,

относительная величина которого $\Delta C/C_0$ достигает для некоторых образцов 500% (рис. 2).

Емкостные эффекты в полупроводниковых сенсорах обычно связывают со следующими причинами: межкристаллитными барьерами в полупроводнике, барьерами между электродами и полупроводником, вкладом ионной проводимости, влиянием адсорбированной воды на диэлектрическую проницаемость сенсора. Дополнительно было проанализировано предположение о связи наблюдаемой низкочастотной емкости с "медленными" процессами перезарядки поверхностных электронных состояний (ПЭС) адсорбционной природы и (или) фоновых дефектов (структурные дефекты, примесные и прочно хемосорбированные частицы и т.д.), заселенность и параметры которых изменяются при адсорбции газов. Однако ни одна из рассмотренных причин не объясняет временной задержки (3–4 ч) емкостного отклика под газами.

Задержка в появлении емкостного отклика хорошо объясняется в рамках модели физико-химического взаимодействия металл–полупроводник. Твердофазное взаимодействие требует определенного времени и повышенных температур для формирования пограничного слоя. На время задержки влияет не только температура, но и циклическое действие газов. Газы, поглощенные частицами металла, вызывают деформацию кристаллической решетки и генерируют различные структурные дефекты, что способствует увеличению скорости межфазных диффузионных процессов.

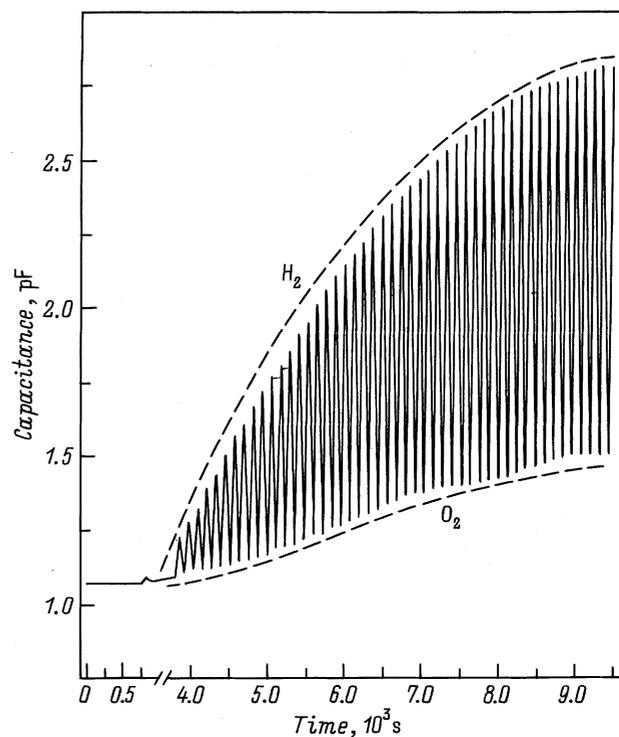


Рис. 2. Емкостный отклик структуры Pd/SnO₂ под циклическим воздействием кислорода (100%) и водорода (5% в воздухе) на частоте 1 кГц.

Наблюдаемый емкостной отклик структур Me/NiO и Me/SnO₂ интерпретируется следующим образом. Хемосорбция газов приводит к изменению работы выхода металлических частиц — микростаторов соответствующих структур. Согласно теории Шоттки [5], это приводит к изменению высоты потенциального барьера металл-полупроводник и положения уровня Ферми в запрещенной зоне на поверхности полупроводника. Таким образом, хемосорбция газов на поверхности металлических частиц проявляется в виде эффекта поля [6]. После 60–100 циклов тренировки в газах между металлом и полупроводником образуется промежуточный слой с поверхностными электронными состояниями. Плотность этих состояний должна быть достаточна для того, чтобы вносить заметный вклад в емкость структуры, но не слишком велика, чтобы сохранялась возможность управления высотой потенциального барьера с помощью хемосорбционного эффекта поля. Тогда, изменяя положение уровня Ферми в полупроводниковой пленке попеременным напуском водорода и кислорода, можно регистрировать емкостной отклик соответствующей структуры, обусловленный перезарядкой ПЭС.

Рассмотрим подробнее емкостной отклик структуры Pd/SnO₂ (*n*-тип). Тестирующее переменное напряжение вызывает перезарядку ПЭС при совпадении уровня Ферми на поверхности полупроводника с энергетическим уровнем ПЭС, если его частота достаточно низка для того, чтобы эти состояния находились в равновесии с переменным сигналом. Отсутствие емкостного отклика на частоте 1 МГц говорит о том, что ПЭС, образующиеся в промежуточном слое между металлом и пленкой SnO₂, являются достаточно медленными. Емкостной отклик появляется только на частотах порядка 1 кГц, что позволяет оценить время перезарядки этих ПЭС $\tau \approx 1$ мс.

Известно, что энергетический спектр ПЭС при квазинепрерывном распределении по запрещенной зоне полупроводника обычно имеет ярко выраженные максимумы вблизи краев зоны. Флуктуационная теория поверхностных состояний Гергеля–Сурица [7] дает U-образный энергетический спектр с минимумом вблизи середины запрещенной зоны:

$$D_{ss}(E) = \frac{1}{\Delta} \frac{(\sigma_0/\pi)^{5/8}}{(4\alpha_n\alpha_p)^{3/8}} \exp\left(-\frac{E_g}{4\Delta}\right) \operatorname{ch}\left(\frac{E - E_0}{2\Delta}\right),$$

где $E_0 = \frac{3}{4}\Delta \ln\left(\frac{m_n}{m_p}\right)$ — положение минимума плотности ПЭС относительно середины запрещенной зоны полупроводника, которое смещено от нее к разрешенной зоне с меньшей эффективной массой; σ_0 — поверхностная плотность заряженных центров на границе раздела полупроводник–диэлектрик, инициирующих флуктуации поверхностного потенциала; Δ — характерная электростатическая энергия флуктуаций; α_n, α_p — боровские радиусы электрона и дырки; E_g — ширина запрещенной зоны полупроводника; m_n, m_p — эффективные массы электрона и дырки. Наибольшая плотность ПЭС в этой модели наблюдается вблизи краев запрещенной зоны.

Помимо U-образных энергетических спектров, в экспериментах наблюдались также M-образные [8] с двумя максимумами в верхней и нижней половинах запрещенной зоны. Емкость ПЭС пропорциональна их спектральной плотности D_{ss} : $C = qD_{ss}$, q — заряд электрона.

Помимо квазинепрерывного спектра ПЭС, в запрещенной зоне могут присутствовать узкие пики плотности состояний, обусловленные моноэнергетическими уровнями. Когда уровень Ферми совпадает с моноуровнем ПЭС, этим состояниям соответствует емкость $C = q^2N_t/(4kT)$, где N_t — концентрация ПЭС на моноуровне, k — постоянная Больцмана, T — температура.

Наблюдаемое в эксперименте изменение емкости при впуске газов окислителей и восстановителей можно объяснить неравномерным распределением ПЭС в запрещенной зоне полупроводника, например распределением с резким максимумом или с экспоненциальным повышением плотности вблизи разрешенных зон. В оксидных полупроводниках (с большой долей ионности связи) плотность ПЭС в промежуточном слое достаточно низка, чтобы уровень Ферми не закреплялся и имел под газами некоторую свободу перемещения относительно ПЭС. Положение уровня Ферми относительно ПЭС в области непосредственно под металлической частицей будет зависеть главным образом от контактной разности потенциалов между металлом и полупроводником (рис. 3).

При напуске водорода работа выхода электрона из Pd уменьшается, что приводит к снижению потенциального барьера Pd/SnO₂. При этом уровень Ферми оказывается в области высокой плотности ПЭС вблизи края зоны проводимости (рис. 3, *a*). Поэтому емкость, обусловленная перезарядкой поверхностных состояний, и, соответственно, полная емкость структуры при напуске водорода возрастают (рис. 4, кривая 2).

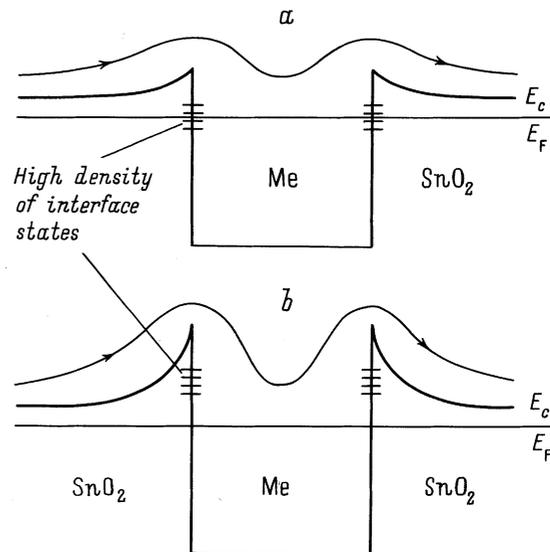


Рис. 3. Модель токопереноса в структуре металл/SnO₂: *a* — под воздействием водорода, *b* — под воздействием кислорода.

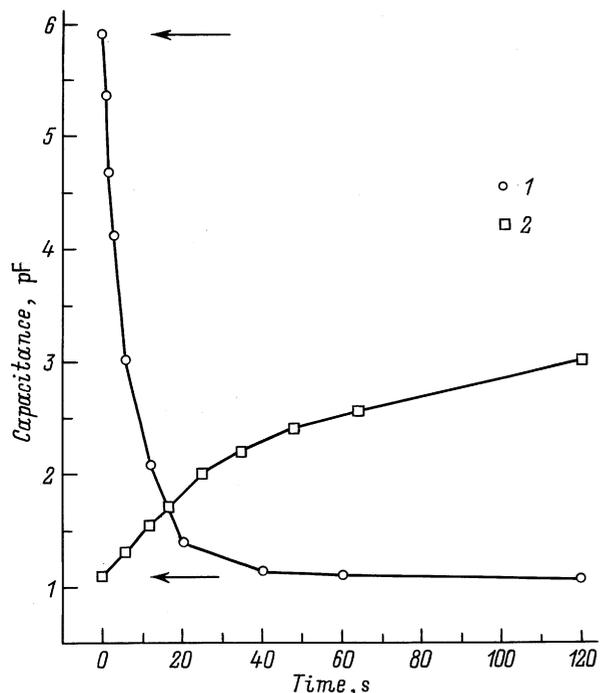


Рис. 4. Изменение емкости легированных образцов Pd/NiO (1) и Pd/SnO₂ (2) под газами на частоте 1 кГц. Стрелками обозначен момент замены в измерительной ячейке кислорода (100%) на водород (5% в воздухе).

При напуске кислорода работа выхода электрона из Pd возрастает, что приводит к повышению потенциального барьера Pd/SnO₂. При этом уровень Ферми удаляется от края зоны проводимости в область невысокой плотности ПЭС (рис. 3, б), поэтому и емкость ПЭС, и полная емкость структуры при напуске кислорода уменьшаются. Емкость сенсоров уменьшается до минимума, вплоть до значения, близкого к емкости нелегированных образцов. Характер изменения малосигнальной емкости структуры Pd/SnO₂ при попеременном напуске водорода и кислорода иллюстрируется рис. 2.

Обратная картина наблюдается в образцах Me/NiO (*p*-тип). В кислороде они имеют максимальную емкость, потому что уровень Ферми сдвинут к краю валентной зоны и находится в области высокой плотности ПЭС. Замена газовой атмосферы на водород смещает уровень Ферми от края валентной зоны в глубь запрещенной зоны и выводит его из области высокой плотности ПЭС, поэтому емкость образцов Me/NiO после напуска водорода падает до минимума.

Длительная тренировка образцов приводит к уменьшению их емкостного отклика, а при прогреве образцов до 350°C отклик исчезает совсем. Это явление можно связать с исчезновением поверхностных легирующих частиц и размыванием пограничного слоя за счет диффузии и химического взаимодействия металл–полупроводник. При этом уменьшается плотность электронных состояний в приграничной области металл–полупроводник.

Предложенную модель косвенно подтверждают и литературные данные. Так, взаимодействие Pd с SnO₂ наблюдали в работах [2,3] методами XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy), UPS (Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy), ISS (Ion Scattering Spectroscopy). Было установлено, что степень окисления Pd и профиль его распределения в объеме полупроводника изменяются в зависимости от температуры этой структуры. До 200°C Pd существует в виде компактных, нейтральных островков металла (Pd⁰) на поверхности полупроводника. При более высоких температурах Pd частично окисляется атмосферным кислородом и обнаруживается в форме Pd⁺² в приповерхностном слое полупроводника. При температурах выше 600°C Pd⁰ полностью окисляется до состояния Pd⁺² и распределяется в объеме полупроводника за счет диффузии. В работе [9] отмечается, что в твердофазных реакциях PdO достаточно активен и образует двойные оксиды с SnO₂ при повышенных температурах и достаточно высокой концентрации Pd. При низких концентрациях Pd образует дефекты в объеме полупроводника.

Авторами работы [10] межфазное взаимодействие в Pd/SnO₂ изучалось с помощью мессбауэровской спектроскопии в высокочувствительном режиме регистрации электронов конверсии, на ядрах ¹¹⁹Sn. По анализу изомерных сдвигов (δ) и квадрупольных расщеплений (Δ), полученных для образцов SnO₂ и Pd/SnO₂, было установлено: 1) присутствие в пленке SnO₂ небольшого количества закиси олова SnO, что может быть объяснено частичным восстановлением оксида в среде, содержащей водород; 2) взаимодействие Pd с SnO с образованием новой фазы O–Sn–Pd–O.

Возникновение ПЭС при взаимодействии металла с полупроводником отмечается в работе [11]. При осаждении в высоком вакууме 2–10 монослоев Ni и Pd на *n*-Si(111) обнаружена перестройка электронного спектра последнего. Образование химической связи Si–металл обуславливает возникновение локализованных ПЭС в запрещенной и валентной зонах Si.

Методами вольт-фарадных характеристик, синхротронной, фотоэлектронной и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии были исследованы спектры ПЭС различных пар металл–полупроводник [12,13]. Общим для них являются пики спектральной плотности ПЭС, расположенные в запрещенной зоне полупроводников, которые можно интерпретировать как дискретные уровни. Для Si обычно наблюдается 3–5 уровней, а для GaAs их число доходит до 6–8. Концентрация уровней изменяется в пределах 10¹¹–10¹³ см⁻². Спектр ПЭС зависит от свойств металла.

Заключение

Полученные результаты и литературные данные позволяют сделать вывод, что емкостный отклик исследуемых структур под газами связан с взаимодействием металл–полупроводник, приводящим к образованию новой фазы

вблизи границы раздела и генерации достаточно медленных ПЭС. Время задержки емкостного отклика — это время, необходимое для протекания твердофазной реакции. Исследования, основанные на использовании хемосорбционного эффекта поля и измерении продольной емкости в тонких полупроводниковых слоях с нанесенными на поверхность металлическими наночастицами, дают информацию о физико-химических процессах в пограничном слое между металлом и полупроводником, в частности о деградации легированных сенсоров. Хемосорбционный эффект поля представляет собой не только весьма чувствительный и оперативный метод анализа, но и основное функциональное явление в химических газочувствительных сенсорах с емкостным откликом.

Список литературы

- [1] С.В. Рябцев, А.В. Шапошник. *Метод изготовления полупроводникового чувствительного элемента*. Патент РФ № 2096775.
- [2] R. Huck, U. Bottger, D. Kohl, G. Heiland. *Sens. Actuators*, **17**, 355 (1989).
- [3] T.B. Fryberger, J.W. Erickson, S. Semancik. *Surface and Interface Analysis*, **14**, 83 (1989).
- [4] S.V. Ryabtsev. *Proc. 13th Eur. Conf. on Solid State Transducers "Euroensors XIII"* (Hague, Netherlands, 1999) p. 93.
- [5] W. Schottky. *Naturwissenschaften*, **26**, 843 (1938).
- [6] W.H. Brattain, J. Bardeen. *Bell Syst. Techn.*, **32**, 1 (1953).
- [7] В.А. Гергель, Р.А. Сулис. *ЖЭТФ*, **84**, 719 (1983).
- [8] А.Н. Пономарев, В.Г. Приходько. *ФТП*, **20**, 427 (1986).
- [9] R.W. Clark, J.K. Tien, P. Wynblatt. *Surface and Interface Analysis*, **6**, 5 (1980).
- [10] E.E. Gutman, T.V. Belysheva, S.V. Ryabtsev, F.H. Chibirova. *Proc. Chemical Sensors — 6 Int. Meeting* (USA, Gaithersburg, 1999) p. 75.
- [11] E.V. Buzaneva, V.I. Strikha. *Proc. IX IVC–VI CSS. Extended Abstracts* (Madrid, 1983) p. 56.
- [12] В.Е. Примаченко, О.В. Снитко. *Физика легированной металлами поверхности полупроводников* (Киев. Наук. думка, 1988).
- [13] Е.В. Бузанева, Г.В. Кузнецов, В.И. Стриха. *Микроэлектроника*, **15**, 275 (1986).

Редактор Т.А. Полянская

Interaction of metallic nano-size particles with the semiconductor in surface-doped gas sensors

S.V. Ryabtsev, E.A. Tutov, E.N. Bormontov,
A.V. Shaposhnik, A.V. Ivanov

Voronezh State University,
394693 Voronezh, Russia

Abstract Capacitance response of semiconductor sensors based on thin NiO and SnO₂ films with surface-deposited nano-size precious metal particles has been analyzed. It is shown that the response is a result of a solid-phase reaction between the metal and the semiconductor, which leads to arising interface layer with rather high density of interface electronic states. The chemisorption field effect (the metal work function change after filling measure cell by gas) observed in the capacitance gas-sensitive sensors is not only a sensitive and expedient method of analysis but also a basic functional phenomenon causing their capacitance response.