

ГАЗОРЕАКТИВНИЙ ЕФЕКТ В НАПІВПРОВІДНИКОВИХ СЕНСОРАХ ГАЗУ

Вінницький національний технічний університет

Анотація

В роботі розглянуто математичну модель газореактивного ефекту в первинних газочутливих напівпровідникових сенсорах, що описує залежність активної складової повного опору приповерхневого шару напівпровідникового газочутливого елемента при адсорбції молекул газу. Надлишкові носії заряду при адсорбції змінюють розподіл електростатичного поверхневого потенціалу в шарі просторового заряду. Розв'язок рівняння Пуассона дозволив отримати вирази для активної складової повного опору на поверхні електронного та діркового напівпровідників газочутливих сенсорів при адсорбції молекул газу.

Ключові слова

Газореактивний ефект, повний опір, напівпровідниковий сенсор концентрації газу, реактивні властивості напівпровідників.

Abstract

In the work considers a mathematical model of the gas-jet effect in primary gas-sensitive semiconductor sensors, describing the dependence of the active component of the total resistance of the surface layer of a semiconductor gas-sensitive element during adsorption of gas molecules. Excessive charge carriers during adsorption change the distribution of the electrostatic surface potential in the space charge layer. Solving the Poisson equation made it possible to obtain expressions for the active component of the impedance on the surface for electron and hole semiconductors of gas-sensitive sensors upon adsorption of gas molecules.

Keywords

Gas-reactive effect, impedance, semiconductor gas concentration sensor, reactive properties of semiconductors.

Розробка автогенераторних перетворювачів газу з частотним вихідним сигналом вимагає знань зміни повного опору первинних напівпровідникових перетворювачів газу від зміни концентрації газу, тобто, газореактивного ефекту, оскільки ці процеси викликають зміни параметрів коливального контуру автогенераторів, що, у свою чергу, визначає залежність вихідної частоти пристроїв [1 – 3]. Таким чином, робота присвячена дослідженню математичної моделі газореактивного ефекту в напівпровідникових сенсорах газу, тобто, залежності їх повного вихідного опору від концентрації газу, який визначається процесами на поверхні напівпровідника.

В 1954 році німецьким вченим Гайландом [4] при дослідженні поведінки окисних напівпровідників під дією газу було встановлено, що на поверхні змінюється їх електрична провідність. На основі цього ефекту розроблено велику кількість резистивних сенсорів для вимірювання концентрацій різноманітних газів. Залежність зміни провідності від молекулярної концентрації хімічної речовини може приймати значну величину в напівпровідникових сенсорах.

При каталітичному окислюванні газами типу H_2 , CH_4 , C_2H_5OH , H_2S , що виступають як гази окиснювачі, на поверхні твердого тіла ефективно збільшується позитивна валентність адсорбційного комплексу, тому що при реакції на тверду поверхню віддаються електрони. Унаслідок чого на поверхні збільшується концентрація електронів, що приводить до того, що в напівпровідниках n-типу провідності заряд виникає завдяки процесу збагачення, а в напівпровідниках p-типу провідності – завдяки збідненню [5].

В залежності від сил, що зв'язують адсорбційні частинки з поверхнею напівпровідника, має місце фізична та хімічна адсорбція. Фізична адсорбція визначається силами електростатичного походження (сили Ван-дер-Ваальса, сили електричного зображення) і енергія зв'язку в цьому випадку складає 0,01-0,1eВ. Хімічна адсорбція виникає, коли адсорбовані молекули зв'язані з напівпровідником силами обмінного типу. В цьому випадку енергія зв'язку при хемосорбції є значною та досягає 1eВ. Отже, внаслідок адсорбції газу в напівпровіднику виникають додаткові поверхневі стани.

Енергетичні рівні поверхневих станів розташовуються в забороненій зоні значно нижче дна зони провідності або вище валентної зони [6]. Поверхневий заряд притягує носії заряду з об'єму напівпровідника в приповерхневу область, що приводить до виникнення подвійного зарядженого шару. Наявність у напівпровідника поверхневого заряду змінює його енергетичну схему у приповерхневій області.

Зразок напівпровідника у нормальних умовах повинен бути електрично нейтральним. Звідки витікає, що поверхневий заряд $Q_{нов}$ повинен бути скомпенсовано рівним по величині і зворотнім по знаку зарядом у приповерхневому шарі напівпровідника. Цей заряд, який екранує об'єм напівпровідника від проникнення в нього електричного поля, складається в загальному випадку з розташованих в об'ємі напівпровідника іонізованих донорів і акцепторів та рухливих електронів і дірок. Таким чином, приповерхневий шар напівпровідника є шаром просторового заряду, який екранує об'єм напівпровідника від поля поверхневого заряду, причому це екранування здійснюється за рахунок того, що рівноважні концентрації електронів і дірок в шарі відрізняються від об'ємних.

Розподіл електростатичного потенціалу в шарі просторового заряду визначається рівнянням Пуассона. Більш повний і точний розв'язок цієї задачі зроблено в роботі К. Гаретта і Браттейна, переклад якої подано в монографії [7]. В цій роботі розглядається загальний випадок напівпровідника під дією збуджуючого фактора постійного у часі, наприклад, освітлення, газ, прониклива радіація. Відповідно, термодинамічну рівновагу в такому напівпровіднику порушено і концентрація носіїв заряду: n - електронів і p - дірок перевищують термодинамічно рівноважні величини n_0 і p_0 . В будь-якій точці напівпровідника ці значення концентрацій при відсутності виродження визначаються статистикою Больцмана і можуть бути наступним чином виражені через квазірівні Фермі φ_n і електростатичний потенціал ψ [8]

$$p = n_i e^{\frac{q(\varphi_p - \psi)}{kT}}, \quad n = n_i e^{\frac{q(\psi - \varphi_n)}{kT}}, \quad (1)$$

де n_i – концентрація носіїв заряду у власному напівпровіднику, q – заряд електрона, k – стала Больцмана, T – абсолютна температура.

Квазірівні Фермі мають властивості електрохімічного потенціалу. При термодинамічній рівновазі $\varphi_p = \varphi_n = \varphi_0$, а концентрації носіїв заряду мають при цьому рівноважні значення в усіх точках, в тому числі і поблизу поверхні.

Електростатичний потенціал ψ є мірою потенціальної енергії електрона у шарі просторового заряду і характеризує викривлення енергетичних зон кристала у цій області. Потенціал поза приповерхневого шару просторового заряду, при $x \rightarrow \infty$, позначається як ψ_0 і його значення обирається таким чином, щоб потенціальна енергія електрона всередині кристала $q\psi_0$ співпадала із значенням енергії Фермі у власному напівпровіднику E_f . Цю величину називають серединою забороненої зони в об'ємі і на поверхні напівпровідника. Значення електростатичного потенціалу всередині приповерхневого шару просторового заряду тоді буде характеризуватися величиною $q(\psi_s - \psi_0)$, як показано на рис. 1. Розташування рівноважного рівня Фермі в об'ємі напівпровідника буде визначатися величиною $q\varphi_v = q(\varphi_0 - \psi_0)$, за допомогою якої визначаються об'ємні рівноважні концентрації дірок і електронів [8]

$$p_0 = n_i e^{\frac{q\varphi_v}{kT}}, \quad n_0 = n_i e^{-\frac{q\varphi_v}{kT}}. \quad (2)$$

Розташування рівня Фермі на поверхні напівпровідника визначається величиною $q\varphi_s = q(\varphi_0 - \psi_s)$, через яку визначаються поверхневі концентрації носіїв заряду

$$p_s = n_i e^{-\frac{q\varphi_s}{kT}}, \quad n_s = n_i e^{\frac{q\varphi_s}{kT}}. \quad (3)$$

Величину $q\varphi_s$ звичайно називають поверхневим потенціалом, на відзнаку від поверхневого електростатичного потенціалу $q(\psi_s - \psi_0)$.

Знак електростатичного потенціалу у відповідності з співвідношенням (1) і (3) буде від'ємним, якщо зони поблизу поверхні вигнуті догори, і позитивним, якщо вони вигнуті донизу. Відповідно знаки потенціалів φ_v і φ_s будуть від'ємні, якщо рівень Фермі розташовано у верхній половині

забороненої зони в об'ємі або в нижній на поверхні. На рис. 1 наведено випадок, коли $q(\psi_s - \psi_0)$ і $q\varphi_v$ мають від'ємний знак, а $q\varphi_s$ – позитивний.

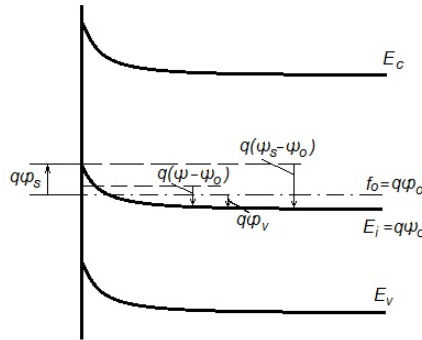


Рисунок 1 – Зонна схема приповерхневого шару просторового заряду [8]

Для одномірного випадку рівняння Пуассона має вигляд [8]

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = -\frac{4\pi}{\varepsilon\varepsilon_0}\rho(x), \quad (4)$$

де ε – діелектрична проникність напівпровідника, ε_0 – діелектрична проникність вакууму, $\rho(x)$ – щільність об'ємного заряду у точці напівпровідника, яка віддалена на відстань x від його поверхні.

Граничні умови описуються виразами

$$\left. \begin{aligned} \psi &= \psi_s \quad \text{при} \quad x = 0, \\ \psi &= \psi_0 \quad \text{і} \quad \frac{d\psi}{dx} = 0 \quad \text{при} \quad x = \infty, \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

де ψ_0 – електростатичний потенціал, що відповідає енергетичному рівню, що розташовано посередині забороненої зони напівпровідника, ψ_s – поверхневий потенціал. Розв'язок рівняння Пуассона при значних величинах електростатичного потенціалу ψ дозволяє отримати поверхневий опір напівпровідників сенсорів газу. Для напівпровідника з електронним типом провідності поверхневий опір описується рівнянням [8]

$$R_{sn} = \left[\frac{1}{2} q n_0 \mu_{ns} L_D (\gamma^{-1} + \alpha)^{1/2} e^{\psi_s/2} \right]^{-1}, \quad (6)$$

а для діркового напівпровідника має вигляд

$$R_{sp} = \left[\frac{1}{2} q p_0 \mu_{ps} L_D (\gamma + \alpha)^{1/2} e^{-\psi_s/2} \right]^{-1}, \quad (7)$$

де n_0, p_0 – рівноважна концентрація електронів і дірок в об'ємі напівпровідника, μ_{ns}, μ_{ps} – рухливість електронів і дірок в приповерхневому шарі напівпровідника, $L_D = (\varepsilon\varepsilon_0 kT / 2q^2 n_0)^{1/2}$ – довжина проникнення електричного поля заряду в поверхневий шар напівпровідника, $\alpha = \Delta n / n_i = \Delta p / n_i$ – безрозмірний коефіцієнт рівня інжекції носіїв заряду, $\gamma = (p_0 / n_0)^{1/2} = p_0 / n_i = n_i / n_0$ – безрозмірний коефіцієнт, що характеризує об'ємні властивості напівпровідника. Аналіз формул (6) і (7) показує, що поверхневий опір газових напівпровідникових сенсорів експоненціально залежить від поверхневого електростатичного потенціалу, який однозначно зв'язаний з концентрацією газових молекул, що діють на поверхню сенсора. На рис. 1 подано експериментальну залежність опору чутливого елемента на основі ZnO від концентрації ацетилену.

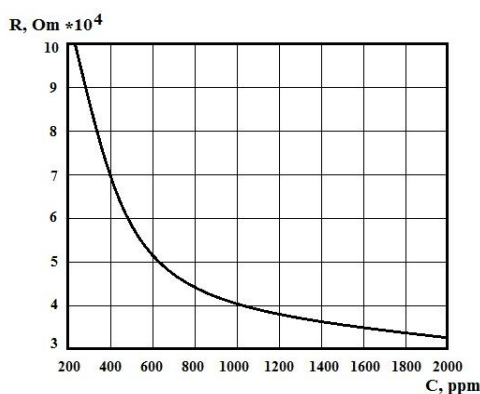


Рисунок 2 – Експериментальна залежність опору газочутливого сенсора на основі ZnO від концентрації ацетилену

Висновки

Розроблена математична модель газореактивного ефекту в первинних напівпровідникових газових сенсорах описує залежність повного приповерхневого опору від дії газу, яка визначається фізичними процесами на поверхні напівпровідника, що описуються розподілом електростатичного потенціалу в шарі просторового заряду на основі рівняння Пуассона. Розв'язок рівняння Пуассона дозволив визначити залежність зміни активної складової повного опору приповерхневого шару від заряду на поверхні електронного та діркового напівпровідників при адсорбції молекул газу.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Осадчук В.С., Осадчук О.В. Реактивні властивості транзисторів і транзисторних схем. -Вінниця: « Універсум-Вінниця», 1999. - 275с.
2. Osadchuk V.S., Osadchuk A.V. Radiomeasuring Microelectronic Transducers of Physical Quantities//Proceedings of the 2015 International Siberian Conference on Control and Communications (SIBCON). 21-23 May 2015. Omsk. DOI: 10.1109/SIBCON.2015.7147167
3. Osadchuk A.V., Osadchuk V.S., Osadchuk I.A., Seletska O.O. Frequency transducer of gas concentration in transistor structure with negative resistance// Радиотехника. Всеукраїнський міжведомственный научно-технический сборник. Тематический выпуск «Информационная безопасность». Вып.191. 2017. –С.195-202. ISSN 0485-8972
4. Heiland G. Zum Einfluss von adsorbierten Sauerstoff auf die elektrische Leitfähigkeit von Zinkoxidkristallen. – Berlin. Z.phys., 1954. -459p.
5. Маслов А.А. Технология и конструирование полупроводниковых приборов. /А.А. Маслов. –М.: Энергия, 1970. -296с.
6. Шалимова К.В. Физика полупроводников. –М.: Энергия, 1976. -312с.
7. Проблемы физики полупроводников. Сборник под ред. В.Г. Бонч-Бруевича. М.: Из-во иностранной литературы, 1957.
8. Ржанов А.В. Электронные процессы на поверхности полупроводников. М.: Наука, 1971. -480с.

Осадчук Олександр Володимирович, доктор технічних наук, професор, зав. каф. радіотехніки, Вінницький національний технічний університет, м.Вінниця, Україна.

Осадчук Володимир Степанович, доктор технічних наук, професор, проф. каф. радіотехніки, Вінницький національний технічний університет, м.Вінниця, Україна

Осадчук Ярослав Олександрович, кандидат технічних наук, науковий співробітник каф. радіотехніки, Вінницький національний технічний університет, м.Вінниця, Україна

Osadchuk A.V. Doctor of Technical Sciences, Professor, Head of Radioengineering Department Vinnitsa National Technical University, Vinnitsa, Ukraine

Osadchuk V.S. Doctor of Technical Sciences, Professor, Prof. of Radioengineering Department, Vinnitsa National Technical University, Vinnitsa, Ukraine

Osadchuk I.A. PhD, Researcher of Radioengineering Department Vinnitsa National Technical University, Vinnitsa, Ukraine