

УДК 543.271.08:621.382.

Модель барьерной проводимости полупроводникового измерительного преобразователя.  
Корнеев А.М., Котов В.П. // Научное приборостроение. Физика аналитических приборов.  
- Л.: Наука, 1989. - С. 14-17.

Представлена математическая модель сигнала полупроводникового измерительного преобразователя (ПИП). Обосновывается использование механизма барьерной проводимости для описания свойств электропроводности ПИП при измерении концентраций анализируемых газов. Анализируются особенности хемосорбции молекул газа на поверхности ПИП. Лит. - 7 назв., ил. - 2.

МОДЕЛЬ БАРЬЕРНОЙ ПРОВОДИМОСТИ  
ПОЛУПРОВОДНИКОВОГО ИЗМЕРИТЕЛЬНОГО ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЯ

Электропроводность поликристаллических полупроводников в значительной мере определяется характером многочисленных контактов между структурными кристалликами. Известно, что изменение электропроводности при хемосорбции молекул газа обусловлено поверхностными явлениями в этих контактных областях, названных "шейками". Описание электропроводности таких структур в работе основано на механизме барьерной электропроводности, предложенной Слетером [1] и Петрицем [2], согласно которому плотность тока через поликристаллическую систему равна

$$j = M n_b \exp\left(-\frac{q\psi}{kT}\right) \left[\exp\left(\frac{q \Delta U_b}{kT}\right) - 1\right],$$

где  $M$  - коэффициент, зависящий от формы барьера;  $n_b$  - концентрация носителей заряда вблизи барьера;  $q\psi$  - высота барьера;  $\Delta U_b = \frac{U}{N}$  - падение напряжения на одном барьере ( $U$  - направление на электродах образца,  $N$  - число барьеров на 1 см длины образца).

Если  $\Delta U_b \ll kT/q$ , то  $j$ , а следовательно, и проводимость образца определяется соотношением типа

$$\sigma = q \frac{M \cdot n_b}{N \cdot k \cdot T} \exp\left(-\frac{q\psi}{kT}\right). \quad (1)$$

Обычно  $n_b$  принимают равной концентрации носителей в объеме единичного кристаллика. Модель контакта между спеченными кристалликами полупроводника и энергетическая схема этого контакта изображены на рис.1, 2. Межкристаллические потенциальные барьеры могут образоваться из-за присутствия на поверхности или в приповерхностной области кристалликов уровней, способных захватить носители тока из объема. Природа таких уровней может быть различной, например, таммовские уровни, образованные адсорбированными на поверхности примесями и примесями в приповерхностной области.

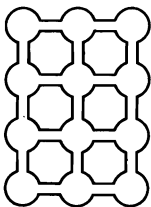


Рис.1. Модель поликристаллической структуры полупроводникового измерительного преобразователя (ПИП)

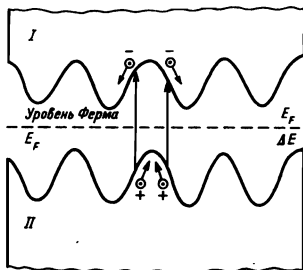


Рис.2. Энергетическая схема контактов между отдельными кристалликами в поликристаллической структуре датчиков: I - зона проводимости; II - валентная зона

Из формулы (1) следует, что при постоянной форме барьера изменение электропроводности при адсорбции целиком определяется изменением высоты барьера  $q\psi$ , а не изменением концентрации носителей заряда вблизи барьера  $n_b$ , которая входит в предэкспоненциальный множитель [4]. Адсорбция газов-доноров на поверхности полупроводникового поликристаллического преобразователя приводит к тому, что его поверхность заряжается и образуются свободные носители тока. Под действием внешнего напряжения, приложенного к образцу, а также внутреннего поля барьеров происходит перераспределение зарядов в системе. При этом электроны собираются в потенциальных "карманах", т.е. во внутренней области кристалликов, где потенциальная энергия их минимальна, а дырки - у поверхности раздела кристалликов. В результате этого в полупроводнике образуется определенное количество свободных носителей, которые, преодолевая потенциальные барьеры, создают электрический ток и разряжают поверх-

ность полупроводника. Уменьшение высоты барьеров при адсорбции газов-доноров приводит к увеличению вероятности перехода электронов над ними. На рис.2 схематично изображены потенциальные барьеры на поверхности раздела кристалликов поликристаллического полупроводника. Эквивалентная электрическая схема поликристаллической структуры представляет собой комбинацию активных сопротивлений и барьерных емкостей. При измерении на переменном токе величина электропроводности будет увеличиваться за счет шунтирующего действия барьерных емкостей. Однако учитывая малую емкость окиснометаллических преобразователей (не более 50 пФ), заметное увеличение электропроводности будет наблюдаться лишь на частотах выше 10 МГц.

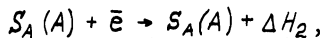
С целью оценки вкладов в изменение электропроводности  $\Delta \sigma$  при адсорбции молекул анализируемых газов, изменения концентрации свободных носителей в кристалликах полупроводников ( $\Delta n_b$ ) и изменения барьеров между частицами ( $\varphi$ ) были проведены измерения электропроводности на постоянном токе для монокристаллических образцов рутила (когда барьерные эффекты отсутствуют) и поликристаллического рутила при адсорбции кислорода. Результаты опытов показали, что напуск кислорода на поликристаллический образец уменьшает его электропроводность на три порядка, а в случае монокристалла - менее, чем на 1% [4]. Этот результат убедительно показывает, что величина  $\Delta \sigma$  в поликристаллической структуре целиком определяется изменением высоты барьеров между кристалликами полупроводника. Поэтому эти структуры стали широко применяться в качестве полупроводниковых измерительных преобразователей в газовом анализе.

При измерении концентраций газов в воздухе основным активным компонентом является кислород. Наличие кислорода, сенсibilизирующего поверхность преобразователя, является необходимым условием нормальной работы ПИП. Неизвестно точно, в какой форме хемосорбируется на поверхности окислов кислород. Исследования электронно-спинового резонанса на поверхности  $SrO_2$  показали, что форма хемосорбции изменяется ( $O_2$ ,  $O^-$ ,  $O^{2-}$ ) с увеличением температуры [5]. При адсорбции на поверхности полупроводника  $n$ -типа электроотрицательных молекул ( $O_2$ ,  $O^-$  или  $O_2^-$ ), если сродство к электроду больше работы выхода, они стремятся получить электрон из зоны проводимости полупроводника и хемосорбируются на поверхности. При дальнейшей адсорбции поверхность заряжается все более отрицательно, а в объеме полупроводника образуется положительно заряженный слой. В результате адсорбции акцепторных молекул энергетические уровни изгибаются вверх, потенциальные барьеры возрастают, работа выхода из полупроводника  $n$ -типа увеличивается, а поверхность обедняется свободными носителями, что приводит к уменьшению проводимости полупроводника. Хемосорбция кислорода на поверхности  $SrO_2$  происходит в два этапа [6]:

физическая сорбция



хемосорбция



где  $\Delta H_1$  - экзотермическая энергия образования физически сорбированной частицы (нейтральной);  $\Delta H_2$  - экзотермическая энергия образования хемосорбированных ионов  $A^-$ ;  $S_A( )$  - незанятый адсорбционный уровень;  $S_A(A)$  - занятый адсорбционный уровень частицей  $A$ .

Необходимое условие хемосорбции

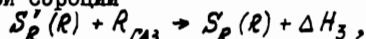
$$|\Delta H_1| > k T_0,$$

где  $T_0$  - рабочая температура ПИП.

При помещении преобразователя в атмосферу анализируемого газа происходит

его взаимодействие с адсорбированным кислородом, что приводит к модуляции проводимости.

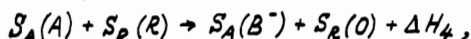
При взаимодействии условного газа ( $B$ ) с кислородом на первом этапе происходит реакция физической сорбции



где  $S'_R$  - вакантный уровень;  $\Delta H_3$  - экзотермическая энергия физической сорбции. Необходимым условием является

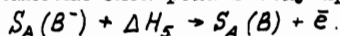
$$|\Delta H_3| > kT_0.$$

На следующем этапе происходит взаимодействие физически сорбированной частицы с хемосорбированным кислородом



где  $\Delta H_4$  - экзотермическая энергия реакции;  $B^-$  - хемосорбированные продукты реакции между  $A^-$  и  $R$ .

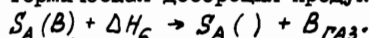
Далее происходит эмиссия электрона в зону проводимости:



Необходимым условием является

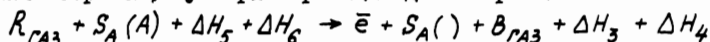
$$|\Delta H_5| < |\Delta H_2|.$$

Этот этап хемосорбции определяет модуляцию проводимости полупроводника. Последним этапом является термическая десорбция продукта реакции  $B$ :



Для этого необходимо, чтобы  $|\Delta H_6| < kT_0$ , иначе реакционные состояния будут "отравлены" физически сорбированными продуктами реакции.

Таким образом, суммарная реакция детектирования



показывает, что в результате взаимодействия анализируемым газом генерируется один электрон на каждом реакционном состоянии.

Скорость генерации электронов  $dn/dt$  на единицу площади [6] равна

$$\frac{dn}{dt} = q - \nu, \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1},$$

где  $q$  - скорость генерации, пропорциональная плотности потока прибывающих к поверхности реакционных частиц;

$$q = \alpha P_R, \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1},$$

где  $\alpha$  - коэффициент применения;  $P_R$  - парциальное давление газа  $R$ ;

$$\nu = \beta \cdot n \cdot S_A(A),$$

где  $\nu$  - скорость образования хемосорбированных частиц;  $S_A(A)$  - концентрация адсорбированных нейтральных частиц;  $\beta$  - коэффициент поверхностной рекомбинации.

При равновесии

$$\frac{dn}{dt} = 0, \quad q = \nu.$$

Считая  $n = S_A(A)$ , получаем [6]

$$n = \left(\frac{\alpha}{\beta}\right)^{1/2} P_R^{1/2}.$$

Полная проводимость  $\sigma$  -ППИ является комбинацией фоновой проводимости и проводимости, обусловленной концентрацией электронов, образованных в результате реакции [6],

$$\sigma = n_0 e_0 \mu \lambda + e_0 \mu \lambda \left(\frac{\alpha}{\beta}\right)^{1/2} P_R^{1/2}, \quad (2)$$

где  $\lambda$  - толщина датчика;  $\mu$  - подвижность носителей в межзеренной области.

Разделив обе части уравнения (2) на  $\sigma_0 = n_0 e_0 \mu \lambda$ , получим

$$\Gamma = 1 + \left( \frac{\alpha}{\beta n_0^2} \right)^{1/2} \rho_R^{1/2}, \quad (3)$$

где  $\Gamma$  – безразмерная проводимость ПИП.

Расчеты, проведенные по уравнению (3), хорошо согласуются с экспериментальными данными.

Часто пользуются более простым выражением изменения проводимости  $\Delta \sigma$  от концентрации анализируемого газа  $R$ , описанным соотношением Фрейндлиха [7]:

$$\Delta \sigma = A C^n,$$

где  $n$  – постоянная величина, не превышающая 0,5, но характерная для каждого типа анализируемого газа и типа ПИП;  $A$  – постоянная величина, характерная для температуры разогрева и типа ПИП.

В практике газоаналитических измерений удобно пользоваться зависимостью, характеризующей относительное изменение сопротивления ПИП от концентрации анализируемого газа вида [4]:

$$\ln \frac{R_c}{R_{c_0}} = -n \ln \frac{C}{C_0},$$

где  $R_c$  и  $R_{c_0}$  – сопротивления первичного преобразователя, соответствующие концентрации анализируемого газа  $C$  и  $C_0$ .

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Slater J.G. // Phys. Rev. 1956. – V.103. – P.1631.
2. Petriz R.D. // Phys. Rev. 1956. – V.104. – P.1508.
3. Физико-химические свойства окислов. Справочник/Под ред. Г.В. Самсонова. М.: Металлургия, 1969.
4. Котов В.П. и др. Физико-химические принципы анализа газов с применением полупроводниковых газочувствительных элементов//Методы и приборы биоинформации и контроля окружающей среды. Межвуз. сб. ЛИАП. – Л., 1981. – С. 58–68.
5. Моррисон С. Химическая физика поверхности твердого тела. – М.: Мир, 1980. – С. 488.
6. J. Electrochem Soc. 1979. – V.126. – № 4. – P.627–633.
7. Proc. of the 11-th Int. Conf. on Solid. Tokid 1979.