

## ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА СТРУКТУРЫ СЛОЙ ХАЛЬКОГЕНИДНОГО СТЕКЛА – МЕТАЛЛ

**Евгений ПОКАТИЛОВ, Денис НИКА, Надежда ЗИНЧЕНКО, Артур АСКЕРОВ,  
Игорь ДЕМЕНТЬЕВ, Сергей ДМИТРИЕВ, Татьяна ГОГЛИДЗЕ**

*Лаборатория физики многослойных структур и молекулярного магнетизма*

În articolul de față este elaborată teoria sensibilității gazoase a straturilor subțiri din sticlă halcogenidă. Au fost obținute și detaliat cercetate dependențele sensibilității gazoase de grosimea și parametrii straturilor halcogenide. S-a demonstrat că sensibilitatea gazoasă crește cu micșorarea concentrației purtătorilor de sarcină, a permeabilității dielectrice și, de asemenea, a grosimii stratului.

The theory of the gas sensitivity properties of the chalcogenide glass semiconductor thin film was developed in the given paper. The dependences of the gas sensitivity on the thickness and material parameters of chalcogenide films were obtained and investigated in details. It was shown that the gas sensitivity increases with the decreasing of film thickness, charge carrier concentration and material dielectric constant.

Развитие мировой промышленности и энергетики, бурный рост мирового автопарка, возрастающая угроза терроризма настоятельно требуют разработки и внедрения новых систем контроля за состоянием окружающего воздуха. В настоящее время резко возросла потребность в простых, надёжных и дешёвых, как при производстве, так и в эксплуатации (малоэнергоёмких), газовых датчиках. В этой связи необыкновенно широкие возможности предоставляет нанотехнология, интенсивно стало развиваться наноразмерное направление газовой сенсорики [1-3]. Экспериментально установлено, что адсорбция газовых молекул на поверхности халькогенидной плёнки влияет на её электрические, оптические или другие свойства [4-5]. Эти молекулы могут действовать как доноры, отдавая элементарный заряд объёму полупроводника и приобретая при этом заряд противоположного знака, или как акцепторы, захватывая заряд из объёма полупроводника, заряжая при этом поверхность и обедняя объём полупроводника носителями заряда. Пока не удалось точно установить, какой из этих механизмов имеет место на практике. В зависимости от выбора халькогенида и состояния его поверхности может реализовываться любой из описанных вариантов.

### **Теоретическая модель газового датчика на базе структуры халькогенидное стекло – полупроводник (ХСП)**

Для определённости, в данном случае предположим, что нейтральная молекула, осевшая на поверхности плёнки, захватывает дырку из объёма полупроводника и заряжается положительно. В результате на поверхности плёнки возникает положительный заряд с плотностью  $Q=eN_s$ , где  $Q$  – заряд на единицу поверхности плёнки,  $e$  – абсолютная величина заряда электрона,  $N_s$  – число активных газовых молекул, осевших на единицу поверхности раздела газ - ХСП.

Мы не будем рассматривать механизм прилипания газовой молекулы к поверхности (химическое сродство с поверхностью), так как эта проблема выходит за рамки поставленных в данном исследовании вопросов. Считается, что сродство достаточно велико, больше  $k_B T$ , так что при рассматриваемых температурах молекулы не испаряются с поверхности. Заметим также, что удержанию заряженных молекул на поверхности способствует образующийся объёмный заряд противоположного знака. На противоположную сторону полупроводниковой плёнки наносится заземлённый электрод. В халькогенидных стёклах отрицательные объёмные заряды в токах не проявляются [6-7], поэтому в наших дальнейших расчётах будем считать дырки основными носителями тока.

Опишем схему работы рассматриваемой системы в роли газового датчика. Адсорбированные на поверхности полупроводника (п/п) молекулы газа с плотностью  $N_s$  извлекают из слоя п/п такое же количество свободных зарядов. В результате плотность объёмных носителей заряда уменьшается, а электрическое сопротивление слоя в направлении, параллельном поверхности, возрастает. Этот эффект

тем сильнее, чем выше плотность поверхностных зарядов и чем ниже равновесная плотность носителей в объёме  $N_p$ .

Определим чувствительность рассматриваемого газового датчика, как отношение

$$S = \frac{I_0}{I_g}, \quad (1)$$

где сила тока до адсорбции газовых молекул

$$I_0 = L_y \int_0^d j_0 dz = e \mu_p E L_y N_p^0 d, \quad (2)$$

а сила тока после адсорбции

$$I_g = L_y \int_0^d j_g(z) dz = e \mu_p E L_y N_p^0 \int_0^d \text{Exp}\left[-\frac{V(z)}{k_B T}\right] dz. \quad (3)$$

В формулах (2-3)  $d$  – толщина плёнки,  $L_y$  – характеристическая длина плёнки вдоль оси Y,  $E$  – напряжённость электрического поля,  $N_p^0$  – равновесная концентрация дырок до адсорбции газовых молекул. В (3) интеграл берётся от вычисленной по Больцману плотности носителей с потенциальной энергией  $V(z)$  внутри слоя п/п. Подставляя (2-3) в (1), получаем:

$$S = \frac{d}{\int_0^d \text{Exp}(-V(z)/k_B T) dz}. \quad (4)$$

Принятая в работе система координат показана на рис. 1. Как следует из формулы (4), задача заключается в нахождении распределения потенциала  $V(z)$  внутри слоя п/п. Потенциал находится из решения системы уравнений Пуассона с граничными условиями для трёх областей: (I) области, заполненной газом (над поверхностью п/п), (II) области внутри п/п и (III) области под электродом.

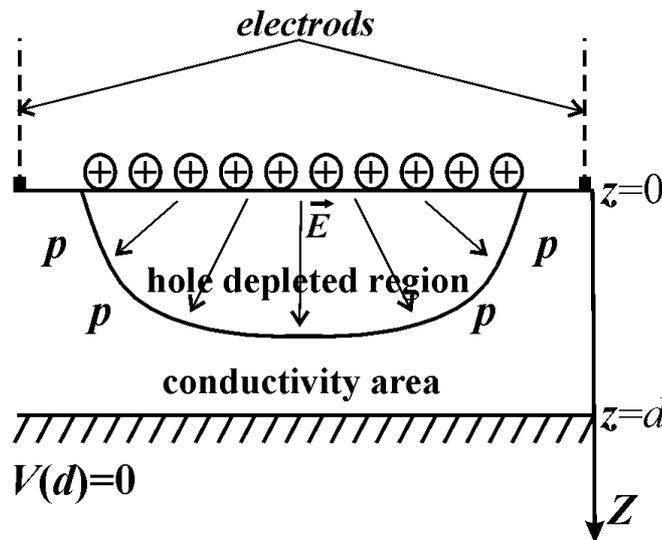


Рис. 1. Схематическое изображение рассматриваемой структуры.

Объёмная плотность зарядов имеется только в объёме п/п, поэтому для указанных трёх областей уравнения Пуассона приобретают вид:

$$(I) \frac{d^2V^{(I)}}{dz^2} = 0, \quad (5)$$

$$(II) \frac{d^2V^{(II)}}{dz^2} = -\frac{eN_p^0}{\epsilon_0\epsilon} \left(1 - e^{-\frac{V(z)}{k_B T}}\right), \quad (6)$$

$$(III) \frac{d^2V^{(III)}}{dz^2} = 0. \quad (7)$$

Для границы *n/n-газ*, с учётом заряда на поверхности п/п, максвелловское граничное условие записывается в виде (см. рис. 1):

$$D_{z+0} - D_{z-0} = Q, \quad (8)$$

$$D_z = \epsilon_0\epsilon E, \quad (9)$$

где *z+0* означает координату *z* под поверхностью п/п в области (II), *z-0* означает координату *z* над поверхностью п/п в области (I). Электрическое поле в области (I) равно 0, поэтому

$$D_{z-0} = 0, \quad (10 a)$$

$$D_{z+0} = D_z(z=0) = Q, \quad (10 b)$$

$$D_z = \epsilon_0\epsilon E = -\epsilon_0\epsilon \frac{dV}{dz}. \quad (11)$$

На нижней стороне п/п слоя с заземлённым электродом

$$V(d) = 0. \quad (12)$$

Уравнение (6) с граничными условиями (10 a-b) и (12), используя метод конечных разностей, заменялось системой линейных неоднородных уравнений. Полученная система уравнений решалась численно методом итераций. Для достижения допустимой точности решения (когда невязка для каждого уравнения  $< 10^{-6}$ ) требовалось порядка 1 000 000 итераций.

### Обсуждение полученных результатов

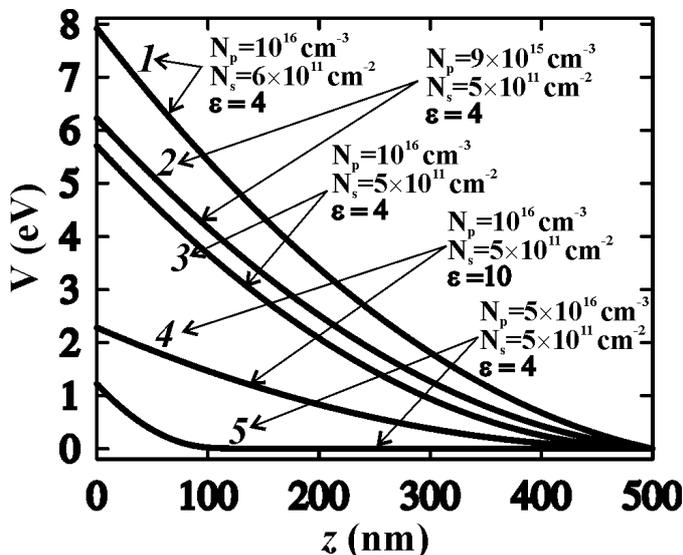
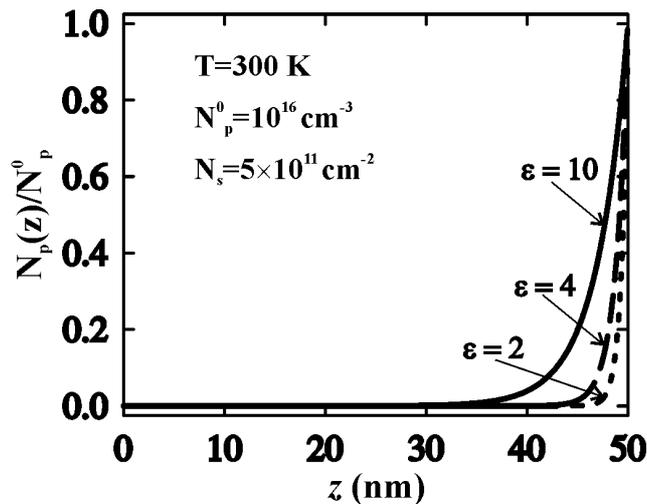


Рис. 2. Зависимость потенциальной энергии дырки от координаты *z* для различных материальных параметров системы.

Графики рис. 2 отражают зависимость потенциальной энергии дырки от заряда  $Q$  для различных значений параметров системы. Из рассмотрения этих графиков следует: (1) при увеличении плотности поверхностного заряда  $Q$  (и фиксированных остальных параметрах) потенциальная энергия дырки возрастает (кривая 1 ( $N_s=6 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ ) и кривая 3 ( $N_s=5 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ )); (2) увеличение равновесной плотности дырок  $N_p$  ведёт к понижению кривой  $V(z)$  (кривые 2 ( $N_p^0=9 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ) и 3 ( $N_p^0=10^{16} \text{ cm}^{-3}$ )); (3) увеличение диэлектрической проницаемости п/п сдвигает вниз кривую  $V(z)$  (кривые 3 ( $\epsilon=4$ ) и 4( $\epsilon=10$ )).



**Рис.3.** Зависимость отношения концентраций дырок в случае адсорбированных молекул газа к концентрации дырок в системе без газа.

Для повышения чувствительности датчика необходимо увеличивать потенциальную энергию дырок в п/п, так как при этом электрическое поле создаёт широкую область с низкой концентрацией носителей. Знаменатель в формуле (4) уменьшается, и чувствительность возрастает. Графики рис. 3 показывают, как уменьшается ширина проводящего участка п/п с уменьшением диэлектрической проницаемости от 2 до 10.

Опишем далее полученные с использованием вычисленных функций  $V(z)$  и  $N_p(z)$  зависимости чувствительности от толщины п/п слоя при различных значениях параметров системы.

На рис. 4 приведены кривые  $S(d)$  для различных значений равновесных концентраций дырок  $N_p^0$ . Величины других параметров указаны на рис. 4. Характерной особенностью функции  $S(d, N_p^0)$  являются максимумы, появляющиеся при всех рассмотренных значениях  $N_p^0$ . Положение максимума можно

приблизительно определить по формуле  $d_{\max} = \frac{N_s}{N_p^0}$ , следующей из условия равенства поверхностного

$N_s$  и экранированного  $N_p^0 d$  зарядов. Увеличение  $N_p^0$  уменьшает чувствительность, так как при этом уменьшается область высокого сопротивления. Важно отметить, что высокие чувствительности могут быть получены на достаточно толстых образцах  $\sim 500 \text{ nm}$ , при условии низких равновесных концентраций дырок.

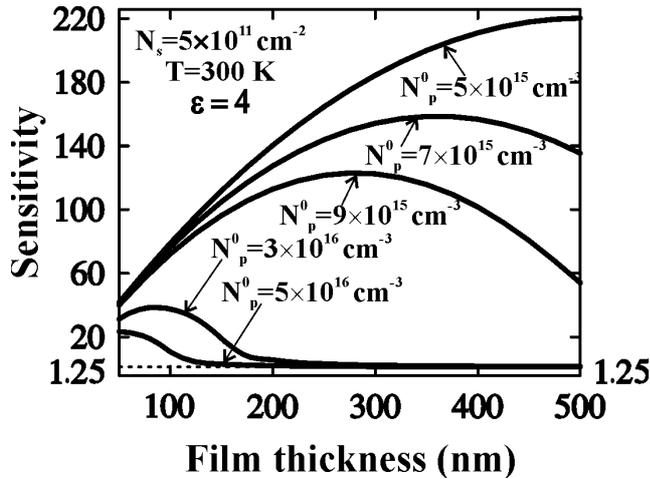


Рис. 4. Зависимость газовой чувствительности от толщины плёнки.

На рис. 5 отображена зависимость  $S(d, N_s)$ . Положение максимумов на этих кривых также определяется указанной выше формулой. Рост поверхностного заряда при фиксированном  $d$  ведёт к увеличению чувствительности. С ростом  $d$  возрастает числитель в формуле (4), а знаменатель при малых  $d$  существенно не меняется. Это обуславливает начальный рост  $S(d)$ . С дальнейшим увеличением  $d$ , когда число экранирующих зарядов  $N_p^0 d$  становится больше числа поверхностных  $N_s$ , чувствительность уменьшается. Чем больше поверхностный заряд, тем при больших значениях  $d$  достигается  $S_{max}$  и тем больше величина максимальной чувствительности.

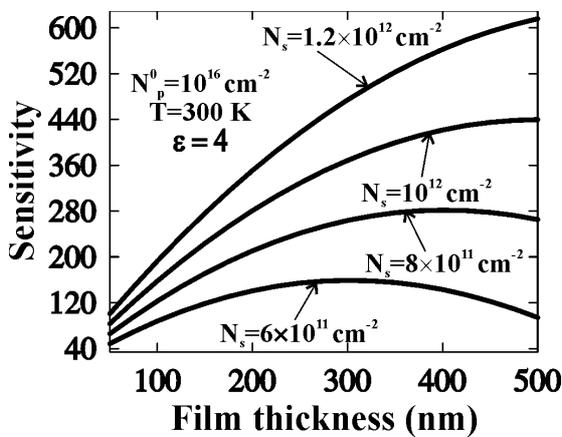


Рис. 5. Зависимость газовой чувствительности от толщины плёнки для разных поверхностных концентраций молекул газа.

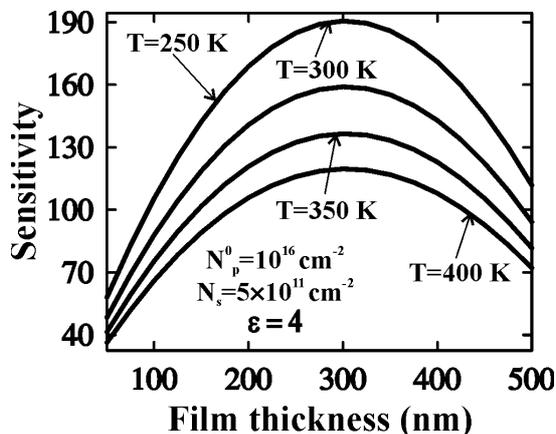


Рис. 6. Зависимость газовой чувствительности от толщины плёнки для различных температур.

Температурная зависимость чувствительности показана на рис. 6. При прочих равных условиях повышение температуры понижает чувствительность в соответствии с ростом ширины проводящего участка в плёнке (см. рис. 1.).

В рассматриваемой модели важную роль играет диэлектрическая проницаемость. Рост  $\varepsilon$  при заданном поверхностном заряде уменьшает величину электрического поля в плёнке (в соответствии с формулами (10 а) и (11):  $E(0) = \frac{Q}{\varepsilon_0 \varepsilon}$ ), которое создаёт обеднённый участок в канале (см. рис. 1), поэтому с увеличением  $\varepsilon$  чувствительность падает, что проиллюстрировано на рис. 7.

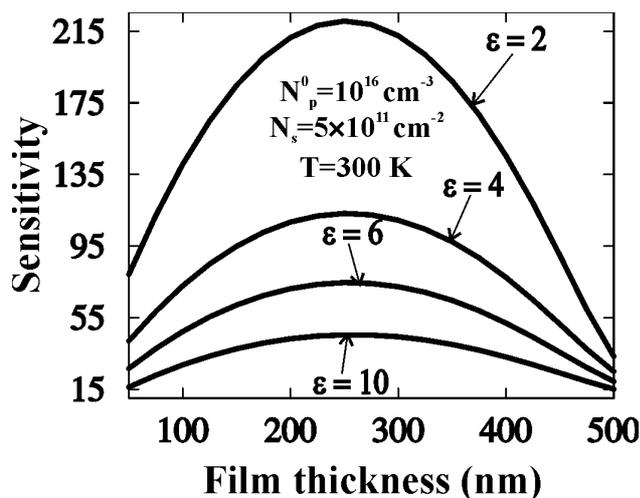


Рис. 7. Зависимость газовой чувствительности от толщины плёнки для различных значений диэлектрической проницаемости.

### Выводы

Нами детально описана модель полупроводникового газового датчика, основанного на способности адсорбированных на поверхности полупроводника некоторого типа молекул газа захватывать носители тока из объёма п/п.

Возрастающее при этом сопротивление полупроводникового слоя может служить индикатором концентрации этих молекул в газовой среде. Показано, что особенностью рассматриваемой модели является возможность использовать достаточно большие толщины полупроводникового слоя. Расчёт показывает, что датчики рассматриваемого типа функционируют при комнатных температурах. Низкие значения диэлектрической проницаемости, свойственные халькогенидным стёклам, способствуют повышению чувствительности. Процесс экспериментального изучения описанного типа датчиков продолжается.

### Литература

1. Cui Y., Wei Q.Q., Park H.K. and Lieber C.M. // Science. - 2001. - Vol. 293. - P. 1289.
2. Dmitriev S., Lilach Y., Button B., Moskovits M. // Nanotechnology. - 2007. - Vol. 18. - P. 055707.
3. Sysoev V., Button B., Wepsiec K., Dmitriev S. // Nano Letters. - 2006. - Vol. 6. - No. 8. - P. 1584-1588.
4. Kornev K.P., Korneva I.P. // Journal of Optoelectronics and Advanced Materials. - 2005. - Vol. 7. - No. 5. - P. 2359.
5. Tsiulyanu D. // Encyclopedia of Sensors. - 2006. - Vol. 2. - P. 113.
6. Popescu M., Andrieș A., Ciumaș V., Iovu M., Șutov S., Țiuleanu D. Fizica structurilor calogogenice. - București: Editura Științifică, 1996. - 486 p.
7. Фельц А. Аморфные и стеклообразные неорганические твердые тела. - Москва: Мир, 1986. - 556 с.

Работа выполнена при финансовой поддержке фонда CRDF (MOE2-2679), а также проектов РМ 06.408.036F и 06.408.044A.

Prezentat la 30.08.2007