

Неорганические структуры как материалы для газовых сенсоров[†]

Р.Б.Васильев, Л.И.Рябова, М.Н.Румянцева, А.М.Гаськов

Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова

Химический факультет и Факультет наук о материалах

119992 Москва, Ленинские горы, факс (095) 939–0998

Проанализированы работы по созданию новых неорганических материалов для газовых сенсоров на основе полупроводниковых структур. Обсуждено влияние адсорбированных молекул на электронное состояние, электропроводность поверхности и внутренних границ раздела в полупроводниковых материалах. Механизм газовой чувствительности рассмотрен на примерах структур металл/диэлектрик/полупроводник, полупроводник/диэлектрик/полупроводник, металл/полупроводник и полупроводник/полупроводник. Отмечены особенности поведения гетероструктур на основе нанокристаллических оксидов металлов на подложках из монокристаллического кремния с диэлектрическим слоем SiO_2 . Описаны сенсорные свойства полупроводниковых структур при детектировании различных молекул.

Библиография — 114 ссылок.

Оглавление

I. Введение	1019
II. Механизм газовой чувствительности полупроводниковых материалов	1020
III. Механизмы газовой чувствительности систем с гетеропереходами	1024
IV. Заключение	1036

I. Введение

Химические сенсоры — один из наиболее эффективных инструментов для диагностики состояния окружающей среды, контроля физиологического состояния человека и качества продуктов питания. В последнее время интенсивно развиваются исследования, направленные на создание новых материалов, обладающих высокой селективной чувствительностью к определенному типу молекул. Этому вопросу посвящены многочисленные обзоры и монографии (см., например,^{1–17}), в которых значительное внимание уделено фундаментальным представлениям о механизмах адсорбции и характере электронных свойств поверхности оксидных материалов. В настоящем обзоре в основном рассмотрены

проблемы, относящиеся к процессам на границах раздела различных полупроводниковых структур, используемых в качестве элементов сенсоров. Как правило, газочувствительными элементами таких структур являются полупроводниковые оксиды металлов SnO_2 , ZnO , WO_3 , In_2O_3 .^{7–17} Способность этих материалов детектировать молекулы в газовой фазе обусловлена их фундаментальными физическими и химическими свойствами. Электропроводность широкозонных полупроводников в области температур 300–800 К сильно зависит от состояния поверхности. При таких температурах на поверхности оксидов протекают окислительно-восстановительные реакции. Химические свойства поверхности также играют важную роль в механизме газовой чувствительности. Поверхность оксидов характеризуется хорошими адсорбционными свойствами и высокой реакционной способностью, которые обусловлены наличием свободных электронов в зоне проводимости, поверхностных и объемных кислородных вакансий, а также активного хемосорбированного кислорода.^{18, 19}

В традиционных газовых сенсорах резистивного типа механизм газовой чувствительности включает процессы хемосорбции на поверхности, сопровождающиеся изменением концентрации носителей заряда в объеме полупроводника. Сенсорный отклик формируется как результат объемного изменения электропроводности поликристаллического полупроводникового материала, при этом состояние межзеренных контактов в поликристаллической системе вносит существенный вклад в величину электропроводности. Такие системы исключительно чувствительны к присутствию в

Р.Б.Васильев. Кандидат химических наук, ассистент Факультета наук о материалах МГУ. Телефон: (095)939–5471, e-mail: romvas@inorg.chem.msu.ru

Л.И.Рябова. Доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник кафедры неорганической химии Химического факультета МГУ. Телефон: (095)939–1151, e-mail: mila@mig.phys.msu.ru

М.Н.Румянцева. Кандидат химических наук, научный сотрудник той же кафедры. Телефон: (095)939–5471, e-mail: roum@inorg.chem.msu.ru

А.М.Гаськов. Доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник, заведующий лабораторией диагностики неорганических материалов того же факультета. Телефон: (095)939–5471, e-mail: gaskov@inorg.chem.msu.ru

Область научных интересов авторов: неорганическая химия, функциональные материалы, полупроводники, нанокристаллические оксиды металлов.

Дата поступления 9 марта 2004 г.

[†] Данная статья завершает серию публикаций, отражающих основные направления научных исследований, проводимых на кафедре неорганической химии Химического факультета и Факультета наук о материалах МГУ (см. *Успехи химии*, 73 (9) (2004)).

атмосфере следовых количеств молекул окислителей или восстановителей. Вместе с тем информация о составе газовой фазы оказывается довольно ограниченной из-за низкой селективности адсорбционных процессов. Многочисленные работы по улучшению сенсорных параметров материалов направлены на оптимизацию электронных свойств или адсорбционной способности материала. Однако такой подход ограничен по своим возможностям, так как в полупроводниковых газовых сенсорах резистивного типа функции чувствительного элемента (рецептора) и преобразователя сигнала совмещены в одном материале. Повышение чувствительности за счет изменения состояния поверхности приводит к изменению концентрации носителей заряда в объеме зерна, т.е. к изменению характеристик преобразователя. Функции рецептора и преобразователя могут быть разделены в системах, включающих границу раздела между материалами с различными электронными свойствами. В подобных системах — гетероструктурах — электропроводность контролируется высотой энергетического барьера для носителей заряда на гетерогранице. Процесс хемосорбции влияет на электронное состояние границы раздела, что и обуславливает возникновение газовой чувствительности. Преимущество газочувствительных полупроводниковых структур по сравнению с сенсорами резистивного типа состоит также в возможности контролировать как сопротивление, так и емкость, варьируя напряжение и частоту опорного сигнала.

Неорганические структуры, используемые в настоящее время для изготовления газовых сенсоров различного типа, приведены в табл. 1.

Таблица 1. Неорганические структуры, используемые в газовых сенсорах.

Структура	Метод синтеза ^a	Детектируемые молекулы	Ссылки
<i>Металл/диэлектрик/полупроводник</i>			
Pd/SiO ₂ /Si	ЭЛИ	H ₂ , C ₂ H ₅ OH, (CH ₃) ₂ CO, NO	20–22
Pd/SiO ₂ /Si	ЛИ	NH ₃	23
Pt/SiO ₂ /Si	ЭЛИ	H ₂	24
Ru/SiO ₂ /Si	ЭЛИ	H ₂	25
Ir/SiO ₂ /Si	ЭЛИ	H ₂	25
Pd/SiO ₂ /SiC	ЭЛИ	H ₂	26
<i>Полупроводник/диэлектрик/полупроводник</i>			
SnO ₂ /SiO ₂ /Si	ПА	NH ₃ , C ₂ H ₅ OH	27
<i>Металл–полупроводник</i>			
Pd/Si	ЭЛИ	H ₂	28–31
Pd/SnO ₂	CVD	H ₂ , CO, O ₂	32–34
Pd/TiO ₂	ЭЛИ	H ₂	35
Pd/TiO ₂	ТИВ	H ₂	36
Pt/SnO ₂	CVD	NO ₂	37
Pt/TiO ₂	ЭЛИ	CO, O ₂	38
<i>Полупроводник/полупроводник</i>			
PbS/Si	ТИВ	H ₂	39
WO ₃ /Si	МР	NO	40
SnO ₂ (M)/Si	ПА	NO ₂ , C ₂ H ₅ OH	41, 42
CuO/ZnO	ТФС	CO, H ₂ , C ₃ H ₈ , H ₂ O	43–50
CuO/ZnO	МР	H ₂ , CO, H ₂ O	51
La ₂ CuO ₄ /ZnO	ТФС	H ₂ , CO, H ₂ O	52, 53
CuO/SnO ₂	МР	H ₂ S	54–56

^a Приняты следующие обозначения: ЭЛИ — электронно-лучевое испарение, ЛИ — лазерное испарение, ПА — пиролиз аэрозоля, CVD — Chemical Vapour Deposition, ТИВ — термическое испарение в вакууме, МР — магнетронное распыление, ТФС — твердофазный синтез.

В газовых сенсорах в качестве гетероконтактов разнородных материалов наиболее широко используют так называемый диод Шоттки — систему металл/полупроводник. Детально изучены сенсорные свойства диодов Шоттки на основе благородных металлов, обладающих каталитическими свойствами (Pt, Pd), и монокристаллического кремния или карбида кремния.⁵⁷ Такие диоды исключительно чувствительны к присутствию следовых количеств водорода. Механизм действия этих систем связан с образованием дипольного слоя на границе раздела металл/кремний. Другим примером может служить гетерокontakt полупроводник/полупроводник PbS/Si.³⁹ В этом случае чувствительность к водороду также обусловлена изменением концентрации носителей заряда в слое PbS при диссоциативном растворении водорода. Чувствительность к водороду данных систем связана прежде всего с невозможностью более сложных молекул достигнуть области гетероперехода из-за диффузионных ограничений в кристаллических системах. Использование пористых нанокристаллических систем на основе полупроводниковых оксидов снимает ограничения на диффузию газовых молекул.

В настоящей работе рассмотрены электронное состояние границ раздела в полупроводниках (как внешней поверхности, так и гетероконтактов) в условиях адсорбции и механизмы газовой чувствительности гетероструктур различного типа, в том числе на основе нанокристаллических оксидов металлов.

II. Механизм газовой чувствительности полупроводниковых материалов

Механизм возникновения газовой чувствительности в полупроводниках подробно рассмотрен в работах^{58–62}. В газовых сенсорах резистивного типа используют материалы, которые характеризуются обратимым изменением величины электропроводности в зависимости от состава газовой фазы. Происходящие при этом процессы можно разделить на две основные группы: процессы на поверхности полупроводникового материала и в его объеме. Первая группа включает адсорбцию газовых молекул, а также химические реакции на поверхности и приводит к изменению электронного состояния поверхности. Вторая связана с изменением концентрации свободных носителей заряда в приповерхностном слое в результате электронного обмена с поверхностью, а также включает диффузию атомов и изменение концентрации объемных дефектов. Все эти изменения в результате взаимодействия полупроводникового материала с газовой фазой в той или иной степени влияют на концентрацию носителей заряда и их подвижность (μ). Изменение этих величин вызывает изменение электропроводности.

Электрофизические свойства полупроводника, ограниченного поверхностью, во многом определяются присутствием в зонной структуре особого класса энергетических уровней, так называемых поверхностных состояний. Характеристика поверхностных состояний и границ раздела подробно рассмотрена в монографии⁶³, частный случай — поверхности оксидных материалов — в работах^{64,65}.

В условиях взаимодействия с газовой фазой происходит модификация поверхностных состояний. Следует отметить, что физическая адсорбция слабо влияет на концентрацию свободных носителей заряда и может влиять только на работу выхода электрона из полупроводника. В случае хемосорбции происходит обмен зарядами между адсорбированной молекулой и полупроводником. В рамках простейшей модели⁶⁶ рассмотрим полупроводник n-типа (SnO₂, ZnO, In₂O₃). Положим, что на поверхности полупроводника нет собственных поверхностных состояний, так что энергетические зоны до начала адсорбции являются плоскими (рис. 1). В зависимости от величины электроотрицательности молекулы возможны следующие варианты хемосорбции:

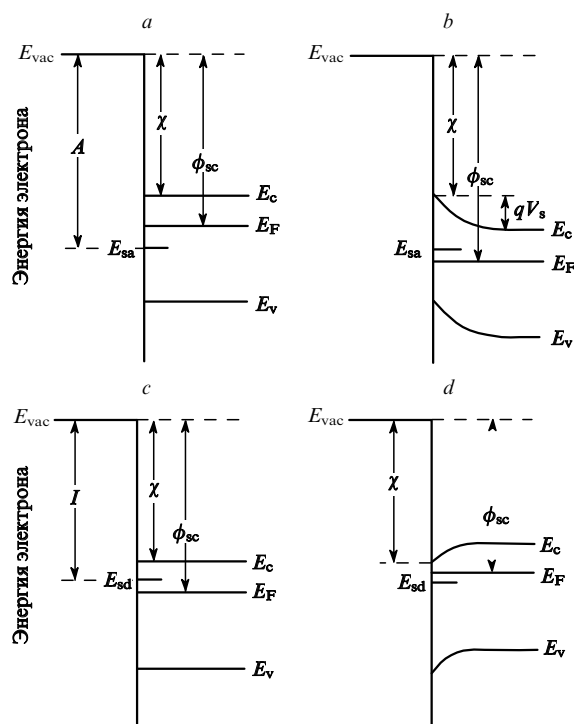


Рис. 1. Зонная диаграмма полупроводника n-типа при адсорбции акцепторных (a, b) и донорных (c, d) молекул.⁶³

a, c — начальное состояние, b, d — конечное состояние, E_{vac} — энергия вакуума, E_c — энергия края зоны проводимости, E_v — энергия края валентной зоны, E_{sa} — акцепторный уровень, E_{sd} — донорный уровень, A — электронное сродство адсорбата, I — энергия ионизации адсорбата, χ — электронное сродство полупроводника, ϕ_{sc} — работа выхода полупроводника.

1) сродство к электрону молекулы A больше работы выхода полупроводника ϕ_{sc} ; образуется поверхностный акцепторный уровень E_{sa} , объем полупроводника вблизи поверхности обедняется электронами, работа выхода увеличивается;

2) энергия ионизации молекулы меньше работы выхода полупроводника ϕ_{sc} ; образуется поверхностный донорный уровень E_{sd} ; объем полупроводника обогащается электронами, работа выхода уменьшается.

Величину потенциального барьера на границе V_s и протяженность обедненного слоя L определяют следующим образом:⁶⁷

$$V_s = \frac{2\pi Q_s^2}{\epsilon N_d} = \frac{2\pi(qN_s)^2}{\epsilon N_d}, \quad (1)$$

$$L = L_D \left(\frac{eV_s}{kT} \right)^{1/2}, \quad (2)$$

где Q_s — плотность поверхностного заряда, ϵ — диэлектрическая проницаемость, N_d — концентрация донорной примеси, q — заряд поверхностных состояний, N_s — плотность заряженных поверхностных состояний, k — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура, L_D — дебаевская длина экранирования

$$L_D = \left(\frac{\epsilon kT}{2\pi e^2 N_d} \right)^{1/2}.$$

Типичные значения высоты потенциального барьера и протяженности слоя, обедненного носителями заряда, для

полупроводника с уровнем легирования $N_d \approx 10^{18} - 10^{20} \text{ см}^{-3}$ и плотностью поверхностных состояний $N_s \approx 10^{13} \text{ см}^{-2}$ соответственно равны $V_s \approx 1 \text{ эВ}$, $L \approx 1 - 100 \text{ нм}$.⁷

Как правило, используемые в газовых сенсорах полупроводниковые оксиды представляют собой поликристаллические материалы с размером зерен $10 - 100 \text{ нм}$.⁷ С уменьшением размеров кристаллитов в сенсорном материале увеличивается доля поверхностных атомов и, соответственно, эффективная адсорбирующая поверхность, а также вклад поверхности в электрофизические свойства. Схематически структура поликристаллического материала представлена на рис. 2. Каждый кристаллит покрыт слоем хемосорбированного кислорода, в результате чего формируются приповерхностный слой, обедненный носителями заряда, а также межкристаллитные энергетические барьеры для носителей заряда, называемые двойными барьерами Шоттки. Проводимость такой системы будет определяться электронными свойствами объема кристаллитов и транспортом носителей через межкристаллитные барьеры. Можно выделить два механизма электропроводности поликристаллического материала.⁷

1. Механизм поверхностных ловушек (Surface Trap Limited Conductance). Проводимость определяется изменением концентрации носителей заряда в обедненном слое; межкристаллитные барьеры не вносят вклада в электропроводность. Такой механизм может реализоваться либо в случае поверхностной проводимости при адсорбции на монокристаллическом материале, либо когда межкристаллитные барьеры малы. Основным параметром, определяющим проводимость, является толщина обедненного слоя.

2. Механизм барьерной проводимости (Barrier-Limited Conductance). Интегральная концентрация носителей принимается постоянной, а их подвижность изменяется. Такой механизм характерен для любого поликристаллического материала, если энергия межкристаллитных барьеров превышает kT . Основным параметром является высота барьера на границе кристаллитов.

Отметим, что обеднение приповерхностного слоя носителями заряда и формирование поверхностного потенциального барьера характерны для обоих механизмов. Однако в первом случае носители движутся вдоль межфазной границы или поверхности, а во втором случае — через потенциальный барьер.

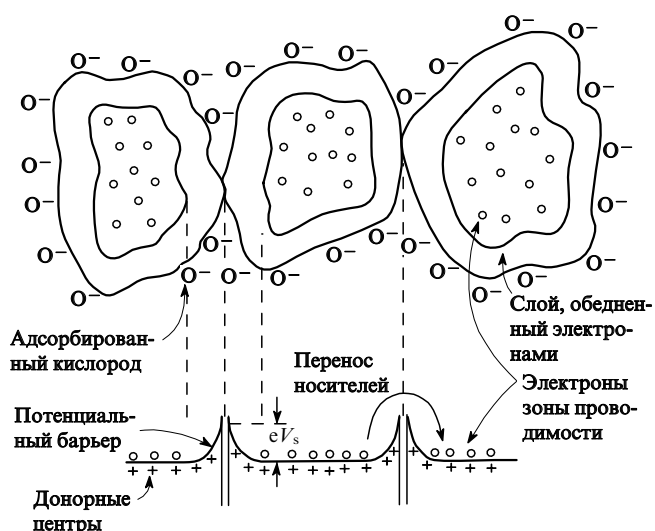


Рис. 2. Схема структуры поликристаллического оксида (вверху) и соответствующая зонная диаграмма (внизу).⁵⁹

В работе⁷ для первого случая предложен метод расчета изменения концентрации носителей заряда при адсорбции. Рассмотрена следующая схема реакций на поверхности:



где R — молекула газа-восстановителя, m — коэффициент, отвечающий форме хемосорбированного кислорода (O_2^- или O^-). Необходимо отметить, что в других работах также указано на существование двукратно ионизованной формы кислорода O^{2-} (см., например, статью⁶⁸).

Для равновесия твердое тело – газ уравнение, описывающее степень покрытия поверхности хемосорбированным кислородом $\theta = N_s/N_0$ (N_s — число заполненных адсорбционных мест, N_0 — общее число адсорбционных мест), может быть записано в следующем виде:

$$\theta = \frac{k_1 n (p_{\text{O}_2})^{m/2}}{k_{-1} + k_1 (p_{\text{O}_2})^{m/2} + k_2 (p_{\text{R}})^m}, \quad (5)$$

где n — равновесная концентрация электронов.

Для случая адсорбции на тонкой пленке (толщина пленки h меньше дебаевской длины экранирования L_D , т.е. обедненный слой распространяется на весь объем пленки) выражение для проводимости (σ) предложено⁷ в виде

$$\sigma = \text{const} \cdot \exp\left[\frac{-(E_s - E_d)}{kT}\right] k_1^0 (p_{\text{O}_2})^{-m/2} [k_{-1}^0 + k_2^0 (p_{\text{R}})^m], \quad (6)$$

в котором первый множитель (const) зависит от уровня легирования, удельной электропроводности объема полупроводника и числа адсорбционных мест на поверхности, E_s — энергия ионизации поверхностного состояния, E_d — энергия ионизации донорной примеси, k_i^0 — предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса.

Проводимость характеризуется энергией активации ($E_s - E_d$) и носит характер степенной зависимости от парциальных давлений кислорода и газа-восстановителя. Показатель степени определяется равновесными формами кислорода, хемосорбированного на поверхности.

Аналогичные схемы расчета концентрации электронов для равновесного случая рассмотрены в исследованиях^{59, 60}. Следует отметить работу Земеля,⁶⁰ в которой заряд поверхности связан с уменьшением поверхностной концентрации вакансий кислорода ($V_{\text{O}}^\times$). В процессе хемосорбции ион кислорода занимает позицию вакансии кислорода на поверхности. Изменение поверхностной концентрации ионизированных кислородных центров и отрицательный заряд поверхности составляют

$$-[\Delta \text{O}_s^{2-}] = [V_{\text{O}}^\times] - [V_{\text{O}}^\times], \quad (7)$$

$$Q_s = -2e[\Delta \text{O}_s^{2-}]. \quad (8)$$

В предположении, что приповерхностный слой каждого кристаллита обеднен электронами, выражение для эффективной концентрации электронов (n_{ef}) можно представить в виде

$$n_{\text{ef}} = n_0 - \frac{\alpha Q_s}{eW}, \quad (9)$$

где n_0 — концентрация носителей заряда в объеме кристаллита, α/W — отношение площади поверхности к объему кристаллита.

Если известна средняя концентрация электронов,⁶⁰ из соотношения (9) можно оценить плотность заряда поверхности. Для поликристаллического SnO_2 с объемной концентрацией носителей 10^{19} см^{-3} при типичных значениях размеров кристаллитов 10–100 нм полное обеднение объема носителями достигается при плотности поверхностного заряда 10^{13} см^{-2} , что соответствует примерно одной хемосорбированной частице на 100 атомов поверхности.

В общем случае необходимо учитывать снижение концентрации электронов при приближении к поверхности, при этом эффективную концентрацию носителей заряда можно найти по формуле⁶⁹

$$n_{\text{ef}} = \frac{1}{d} \int n_0 \exp\left[\frac{-V(z)}{kT}\right] dz, \quad (10)$$

где d — диаметр кристаллита, $V(z)$ — потенциал ($z = 0$ соответствует поверхности, $z > 0$ — объему зерна).

Рассмотрим барьерный механизм электропроводности. Выше было указано, что на каждой межкуристаллитной границе формируется двойной барьер Шоттки. Для единичной границы ток носителей j связан с высотой барьера V_s и приложенным напряжением U соотношением⁷⁰

$$j \propto \exp\left(\frac{-eV_s}{kT}\right) \sinh\left(\frac{eU}{2kT}\right). \quad (11)$$

В этом случае проводимость поликристаллической системы будет экспоненциально зависеть от высоты межкуристаллитных барьеров (с учетом упрощающего предположения, что все барьеры идентичны)⁷¹

$$\sigma \propto \sigma_0 \exp\left(\frac{-eV_s}{kT}\right), \quad (12)$$

где σ_0 — константа, зависящая от удельной проводимости объема кристаллитов.

Величина барьера пропорциональна поверхностному заряду (см. уравнение (1)). В соответствии с соотношением (12) небольшое изменение поверхностного заряда должно приводить к существенному изменению проводимости поликристаллического материала. В то же время для материала, в котором отсутствуют межкуристаллитные барьеры, концентрация носителей и, соответственно, проводимость линейно зависят от поверхностного заряда. Таким образом, системы с барьерным механизмом проводимости потенциально привлекательны для создания материалов для газовых сенсоров. Газочувствительные свойства поликристаллической керамики с таким механизмом проводимости рассмотрены в работе⁷².

Ряд исследований (см., например,^{60, 73–75}) посвящены изучению эффекта Холла на поликристаллических оксидах (SnO_2 , ZnO) в условиях адсорбции газообразных этанола и диоксида азота. Это позволило выделить вклад подвижности носителей заряда в проводимость материала. Обнаружено, что изменение подвижности мало по сравнению с изменением концентрации носителей заряда и не вносит существенного вклада в электрический отклик материала. Численный расчет величин межкуристаллитных барьеров в зависимости от размеров и формы кристаллитов^{58, 76} в случае подвижных донорных атомов (при высоких температурах) показал, что с уменьшением размеров кристаллита высота барьера существенно снижается (рис. 3). Форма кристаллита практически не влияет на высоту барьера, однако образование межкуристаллитных переповерхностей, так называемых шеек, будет влиять на эту величину. Профиль потенциала внутри двух контактирующих кристаллитов, соединенных переповерхностью диаметром D , представлен на рис. 4. Под переповерхностью понимается область

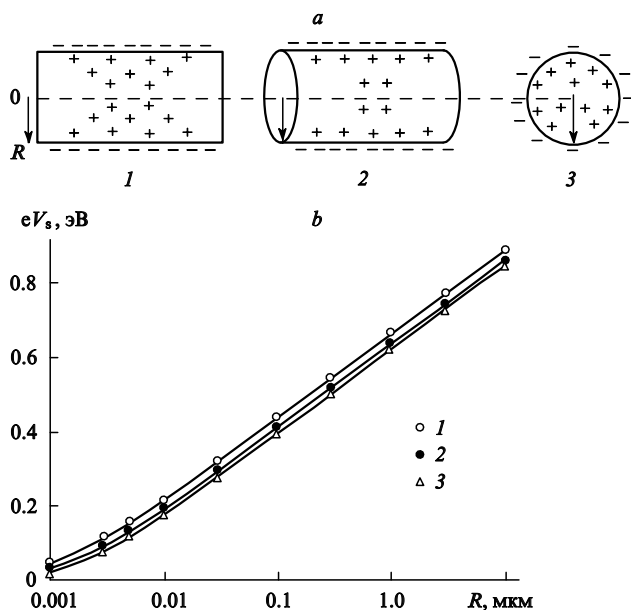


Рис. 3. Формы зерен, использованные при решении уравнения Пуассона (а), и зависимость высоты межкристаллитных барьеров eV_s от размера зерна R в условиях, когда обедненный слой покрывает всю его поверхность (b).⁷⁶ Концентрация донорных центров на поверхности $N_{ds} = 10^{26} \text{ м}^{-3}$, $T = 573 \text{ К}$. Форма зерна: 1 — пластина (1D), 2 — цилиндр (2D), 3 — сфера (3D).

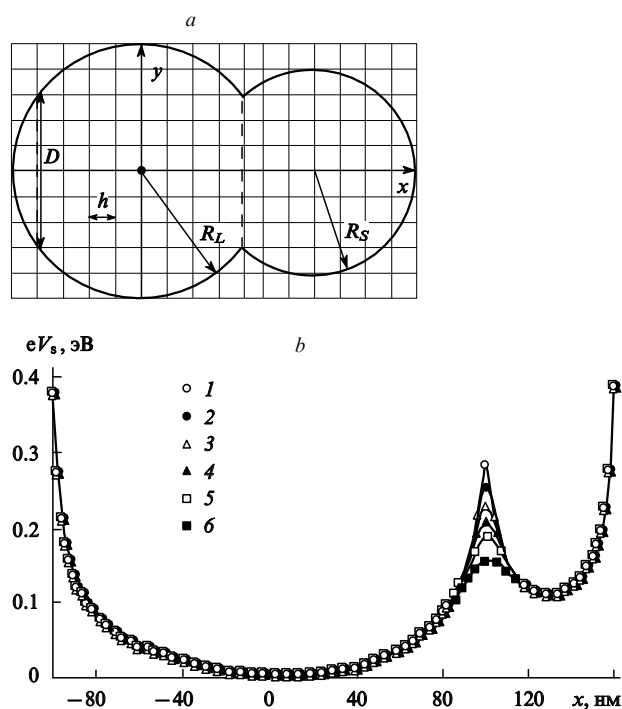


Рис. 4. Схема контакта (а) и расчетный профиль потенциала (b) для двух контактирующих кристаллитов. а: D — диаметр перемычки; h — шаг, использованный при численном решении; R_L , R_S — радиусы кристаллитов ($R_L = 100 \text{ нм}$, $R_S = 30 \text{ нм}$).⁷⁶ b: D , нм: 1 — 4, 2 — 6, 3 — 9, 4 — 13, 5 — 20, 6 — 28.

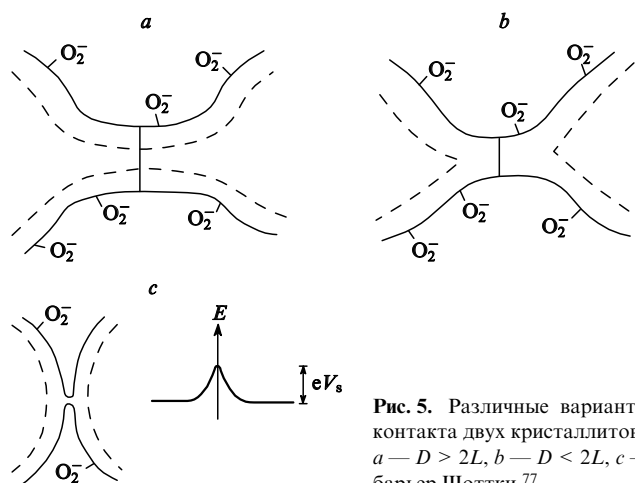


Рис. 5. Различные варианты контакта двух кристаллитов. а — $D > 2L$, б — $D < 2L$, в — барьер Шоттки.⁷⁷

гомогенного контакта, не являющаяся заряженной межкристаллитной границей. С увеличением D в значительной степени снижается высота барьера на границе. Различные варианты межзеренных перемычек представлены на рис. 5. При $D > 2L$ (L — толщина обедненного слоя) (рис. 5,а) образуется канал протекания (в этом случае адсорбция влияет только на толщину канала протекания); при $D < 2L$ (рис. 5,б) высота барьера занижена, но адсорбция влияет на высоту барьера; при $D = 0$ (двойной барьер Шоттки) (рис. 5,с) адсорбция влияет на высоту барьера (отметим, что нулевой радиус перемычки не означает отсутствия контакта между зернами).

Таким образом, барьерный механизм проводимости может реализоваться только в достаточно крупных кристаллических образцах $d \gg 2L_D$, т.е. в основном керамических. Спекание образцов, приводящее к срастанию кристаллитов и перераспределению концентрации донорных ионов в объеме кристаллитов в результате диффузии, может приводить к уменьшению вклада барьерного механизма проводимости.

Зависимость проводимости поликристаллического материала с барьерным механизмом проводимости от парциального давления газа рассмотрена в работе⁷. Степень покрытия поверхности хемосорбированным кислородом и высота барьера V_s на межкристаллитной границе представлены в виде

$$\theta = k_1^0 N_d \exp \left[\frac{-(E_s - E_d)}{kT} \right] \exp \left(\frac{-eV_s}{kT} \right) \frac{(p_{O_2})^{m/2}}{k_{-1}^0 + k_2^0 (p_R)^m}, \quad (13)$$

$$V_s = \frac{kT}{e} \left\{ \text{const} + \frac{m}{2} \ln p_{O_2} - \ln [k_{-1}^0 + k_2^0 (p_R)^m] \right\}, \quad (14)$$

где const зависит от дебаевской длины экранирования. С учетом этих уравнений проводимость

$$\sigma \propto \frac{k_{-1}^0 + k_2^0 (p_R)^m}{(p_{O_2})^{m/2}}, \quad (15)$$

т.е. высота барьера зависит от логарифма парциального давления газа, что соответствует степенной зависимости проводимости. Таким образом, в работе⁷ показано, что зависимость проводимости от парциального давления газа одинакова как в случае барьерного механизма проводимости, так и в случае, когда барьеры на границах зерен отсутствуют. Причина этого заключается в том, что электроны должны преодолеть потенциальный барьер, чтобы быть захваченными на поверхности ловушками. Степень покрытия границы хемосорбированным кислородом мало

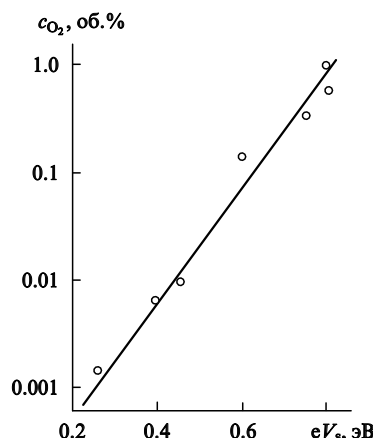


Рис. 6. Зависимость средней высоты барьеров V_s для керамики SnO_2 от содержания кислорода.⁷⁷

меняется с увеличением парциального давления кислорода. Например, для типичных значений $N_d \approx 10^{18} \text{ см}^{-3}$, $N_s \sim 10^{15} \text{ см}^{-2}$ максимальная степень покрытия $\theta \approx 10^{-3}$.

Авторы большинства экспериментальных работ определяли высоту межкусталлитных барьеров исходя из температурных зависимостей проводимости (см. соотношение (12)). Зависимость средней высоты барьеров от содержания кислорода для керамики SnO_2 представлена на рис. 6. Как и следовало ожидать, в соответствии с соотношением (14) средняя высота барьеров увеличивается с повышением давления кислорода. Экспериментальные данные по высоте барьеров для поликристаллического SnO_2 приведены в табл. 2.

Отметим, что высота барьеров, рассчитанная из температурной зависимости проводимости, соответствует энергии активации проводимости и прямо не связана с реально существующими в материале межкусталлитными барьерами. Доказательством барьерного механизма проводимости является наличие нелинейной вольт-амперной характеристики. Однако имеется ограничение, связанное с тем, что приложенный потенциал распределяется по цепочке последовательно соединенных барьеров. Если размер кристаллитов мал, то нелинейные характеристики наблюдают только в области больших потенциалов, которую в большинстве работ не рассматривают. Нелинейность вольт-амперных характеристик в эксперименте с керамикой диоксида олова отметили авторы исследования⁷⁷. Разделить вклады объема кристаллитов и межкусталлитных границ в проводимость поликристаллического материала можно также с помощью метода полного импеданса.^{82,83} Для диоксида олова, легированного палладием, полный импеданс измерен в работе⁸⁴. На рис. 7 приведена зависимость чувствительности, рассчитанной как отношение активного сопротивления в газе к активному сопротивлению на воздухе, от частоты

Таблица 2. Высота межкусталлитных барьеров для поликристаллического SnO_2 .

eV_s , эВ	T , К	p_{O_2} , атм	Ссылки
<i>Спеченная керамика</i>			
0.64	770	1	78
0.62	770	1	79
<i>Тонкая пленка</i>			
0.73	700	10^{-2}	80
0.65	773	$2.1 \cdot 10^{-2}$	81

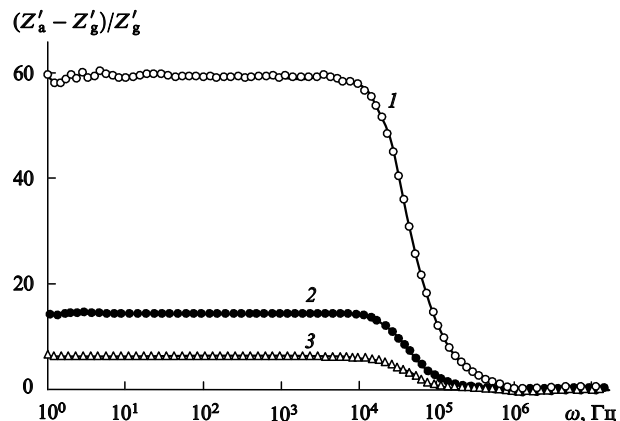


Рис. 7. Зависимость сенсорного отклика $((Z'_a - Z'_g)/Z'_g)$ от частоты опорного сигнала ω для образцов $\text{SnO}_2(\text{Pd})$ на диэлектрической подложке при 400°C .⁸⁴
 Z'_a — активное сопротивление на воздухе, Z'_g — активное сопротивление в газе; концентрация газа в воздухе, мл $^{-1}$: 1 — 80 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), 2 — 1000 (CH_4), 3 — 300 (CO).

опорного сигнала. На низкой частоте наблюдаются значительная чувствительность и практическое отсутствие высокочастотной составляющей.

III. Механизмы газовой чувствительности систем с гетеропереходами

Системы с гетеропереходами (гетероструктуры) состоят из двух или более слоев, различающихся химическим составом и электронными свойствами. Можно выделить следующие основные типы систем с гетеропереходами:

- металл/диэлектрик/полупроводник (МДП-структуры),
- металл/полупроводник (диоды Шоттки),
- полупроводник/диэлектрик/полупроводник,
- полупроводник/полупроводник.

При взаимодействии гетероструктур с газовой фазой может изменяться электронное состояние как границы раздела, так и собственно объема составляющих структуру слоев. В большинстве случаев механизм возникновения электрического отклика в гетероструктурах связан с изменением состояния границы раздела и включает в себя процессы на границе трех фаз: твердое тело 1/твердое тело 2/газ.³⁸ В связи с этим важным является вопрос о возможности достижения гетерограницы газовыми молекулами. Это накладывает определенные ограничения на состав и микроструктуру материалов для гетероструктур и на круг детектируемых газов.

Можно выделить два основных механизма газовой чувствительности гетероструктур.

1. Изменение работы выхода электрона в результате формирования дипольного слоя из адсорбированных молекул.

2. Изменение положения уровня Ферми в объеме полупроводника.

Далее эти два механизма будут детально рассмотрены на примерах перечисленных выше структур.

1. Методы получения гетероструктур

Для синтеза полупроводниковых гетероструктур широко используют разнообразные методы выращивания тонких пленок и керамики. Взаимосвязь условий получения с составом, кристаллической структурой, реальным строением и электрофизическими свойствами материалов, образующих

гетероструктуру, приведены в работах, посвященных CVD-методу,^{35, 85–88} магнетронному распылению,^{51, 54, 55, 89} пиролизу аэрозолей металлоорганических и неорганических соединений,^{27, 90–94} термическому испарению в вакууме,⁹⁵ методу трафаретной печати⁹⁶ и твердофазному синтезу.^{43–47, 52}

2. Структуры металл/диэлектрик/полупроводник

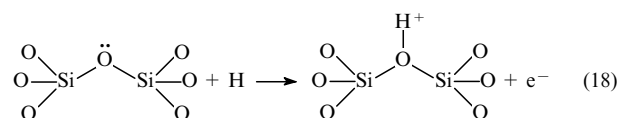
Газовая чувствительность МДП-структур основана на изменении работы выхода электрона из металла при адсорбции молекул на границе раздела металл/диэлектрик. В качестве металлического слоя в таких структурах используют металлы, обладающие каталитической активностью (Pt, Pd). В большинстве случаев полупроводником является кремний, так как при термическом окислении на его поверхности легко могут быть выращены диэлектрические слои оксида. Кроме того, кремниевая основа позволяет легко интегрировать МДП-структуры в микроэлектронные чипы. За исключением нескольких особых случаев, которые будут рассмотрены далее, МДП-структуры чувствительны к водороду. Схема, иллюстрирующая взаимодействие структур Pd/SiO₂/Si с водородом, представлена на рис. 8. Можно выделить следующие стадии:²⁰ адсорбция молекул водорода на поверхности металла, последующая диссоциация H₂ на атомы, катализируемая палладием, и диффузия атомов водорода через слой металла к границе раздела металл/оксид. Эти процессы можно записать в виде следующих реакций:



где H_a — водород, адсорбированный на поверхности, H_b — растворенный в металле, H_{ai} — адсорбированный на границе раздела металл/оксид, k_i — константы скоростей указанных процессов.

Подчеркнем, что проницаемость слоя палладия для атомов водорода, позволяющая им достигнуть границы раздела M/SiO₂, является необходимым свойством, обеспечивающим чувствительность структур. Адсорбция атомов водорода на поверхности металла и на границе раздела M/SiO₂ приводит к формированию дипольного слоя.

На зонной диаграмме МДП-структуры образование дипольного слоя соответствует изменению работы выхода металла на величину eΔV_s. Изменение работы выхода на границе раздела металл/газ подтверждено методами фотоэмиссионной спектроскопии²⁰ и Кельвина.²¹ Одновременная регистрация изменения работы выхода из металла методом Кельвина и величины ΔU, определенной из вольт-фарадных характеристик, показала, что данные процессы происходят симбатно. Это в свою очередь подтверждает, что сдвиг электрических характеристик связан с дипольным слоем, а также что образование дипольного слоя происходит именно на границе раздела металл/диэлектрик, а не на границе диэлектрик/полупроводник. Механизм образования дипольного слоя в результате поляризации атомов водорода до конца не исследован. Предполагается, что в основе этого процесса лежит ионизация атома водорода, адсорбированного на границе M/SiO₂, при этом электрон переходит в зону проводимости металла.²⁰ В таком случае диполь может быть образован протоном и индуцированным в металле зарядом. Расчет показал, что расстояние между зарядами в диполе составляет ~1.4·10⁻³ нм, а дипольный момент адсорбированного атома водорода необычно высокий (2 Д, такое значение не характерно для адсорбции водорода на поверхности металлов).²⁴ Было предположено, что водород адсорбируется на «оксидной стороне» границы раздела. Это подтверждает различие теплот адсорбции на поверхности металла (0.43 эВ на 1 атом) и на границе металл/оксид (0.86 эВ на 1 атом). В качестве адсорбционного центра может выступать мостиковый атом кислорода в оксиде.



На основе анализа кинетики нарастания сенсорного сигнала предположено,²⁵ что, вероятнее всего, одновременно существуют два типа адсорбционных центров атомов водорода: на «металлической» и на «оксидной» стороне.

Так как теплота адсорбции водорода на границе металл/оксид выше, то водород преимущественно адсорбируется на этой границе. Результаты расчета соотношения между удельными концентрациями водорода на поверхности и на границе металл/оксид представлены на рис. 9.²⁴ Таким образом, электрический отклик структуры может возникать, даже если удельная поверхностная концентрация водорода очень мала. Это позволяет детектировать водород (в случае инертной атмосферы) в предельно низких концентрациях — на уровне 10⁻³ млрд⁻¹.

Электрический отклик системы в зависимости от парциального давления водорода в инертной атмосфере может быть описан следующим уравнением:²⁰

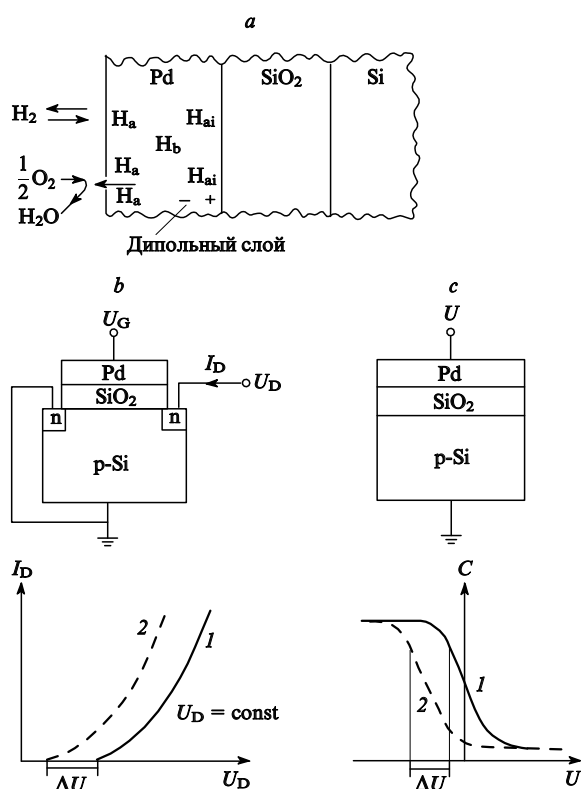


Рис. 8. Схема возникновения чувствительности МДП-структур к H₂ на примере Pd/SiO₂/Si.²⁰

a — процессы при взаимодействии с газовой фазой, b — МДП-транзистор и его вольт-амперная характеристика, c — МДП-конденсатор и его вольт-фарадная характеристика; 1 — на воздухе, 2 — в условиях адсорбции H_{ai} на границе Pd/SiO₂.



Рис. 9. Соотношение между плотностями покрытия атомами водорода поверхности палладия и границы Pd/SiO₂.²⁴
T, К: 1 — 223, 2 — 423, 3 — 873.

$$\frac{1}{\Delta U} - \frac{1}{\Delta U_{\max}} = \frac{1}{\Delta U_{\max}} \left(\frac{\text{const}}{p_{\text{H}_2}} \right)^{1/2}, \quad (19)$$

где

$$\text{const} = \frac{k_{-1}}{k_1} \left(\frac{k_{-2}k_{-3}}{k_2k_3} \right)^2.$$

Результаты расчета по уравнению (19) хорошо согласуются с наблюдаемыми экспериментальными зависимостями (рис. 10). Максимальный отклик $\Delta U_{\max}$, соответствующий полностью заполненным адсорбционными местами, равен 0.5 В. Значение $\Delta U_{\max}$ определяется концентрацией активных адсорбционных мест и зависит от состояния гетерограницы.

Выше отмечалось, что МДП-структуры на основе сплошных пленок металлов чувствительны исключительно к водороду, либо к молекулам, которые могут разлагаться на поверхности с образованием водорода. В то же время чувствительность к водороду будет в значительной степени зависеть от присутствия других газов, образующихся при протекании химических реакций на поверхности и уменьшающих поверхностную концентрацию водорода. Например, кислород может взаимодействовать с адсорбированным водородом по схеме²⁰



где H_a — адсорбированный атом водорода, $(\text{OH})_a$ — адсорбированная гидроксильная группа.

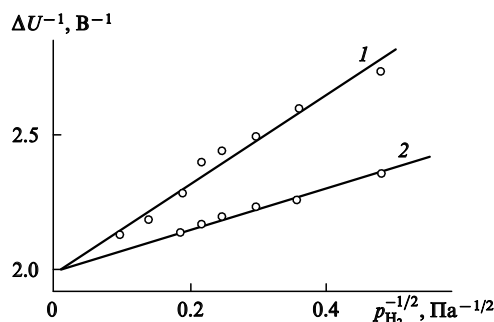


Рис. 10. Зависимость величины ΔU от парциального давления водорода при 240 (1) и 280°C (2).²⁰

Моноксиды углерода и азота также уменьшают чувствительность к водороду,^{22, 97} блокируя места адсорбции.

В случае пористых пленок металла возможно проявление чувствительности МДП-структур к молекулам, имеющим постоянный дипольный момент, например NH_3 ,²³ этанола, ацетона и воды.⁹⁸ Механизм формирования дипольного слоя в этом случае детально не изучен.

Помимо структур на кремнии, исследованы МДП-структуры на основе карбида кремния — материала с большей шириной запрещенной зоны.²⁶ Это позволяет повысить рабочую температуру и снизить влияние эффектов отравления рабочего материала. Кроме МДП-структур на основе платины и палладия описаны аналогичные структуры на основе Ru и Ir.²⁵ Изменение газовой чувствительности связано с различной каталитической активностью металлов; наиболее эффективны системы на основе палладия. Интересный эффект увеличения чувствительности к водороду обнаружен при использовании двойного металлического слоя (платина на палладии),⁹⁸ однако механизм этого явления не изучен.

3. Структуры полупроводник/диэлектрик/полупроводник

Примером структуры полупроводник/диэлектрик/полупроводник может служить структура $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$, полученная с использованием двух методов: один слой — пиролизом аэрозоля (SnO_2),²⁷ другой слой — методом аэрозоль-гель (SiO_2).^{99, 100} Вольт-фарадные характеристики структур $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ в условиях газовой адсорбции представлены на рис. 11. Кривая 1 соответствует основному состоянию структуры в атмосфере азота с низким значением емкости $C_U = 0 = 0.1$ нФ. В присутствии полярных газовых молекул, таких как H_2O , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ или NH_3 , наблюдается существенное увеличение емкости на прямой ветви вольт-фарадных характеристик. Кривые 2–4 получены после 10-минутной экспозиции структуры в разных газовых смесях с азотом. Длительная экспозиция (> 10 ч) приводит к насыщению сигнала газового сенсора. Кривая 5 соответствует уровню насыщения $C = 5.8$ нФ при нулевом смещении, полученному после выдержки в течение 24 ч в азоте с 1% H_2O при комнатной температуре. Важно отметить, что усиление эффекта газовой чувствительности соответствует увеличению емкости на прямой ветви вольт-фарадной характеристики, а не ее сдвигу вдоль оси напряжений.

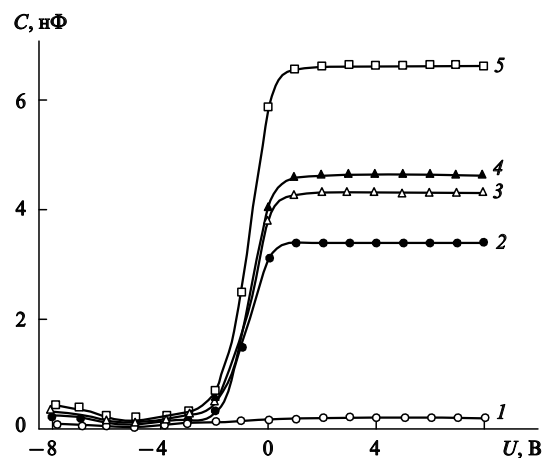


Рис. 11. Типичные вольт-фарадные характеристики гетероструктуры $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ в N_2 (1), после 10-минутной экспозиции в смеси N_2 и 1% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (2), 1% H_2O (3), 1% NH_3 (4) и после 24-часовой экспозиции в смеси N_2 и 1% H_2O (5) при 20°C.²⁷

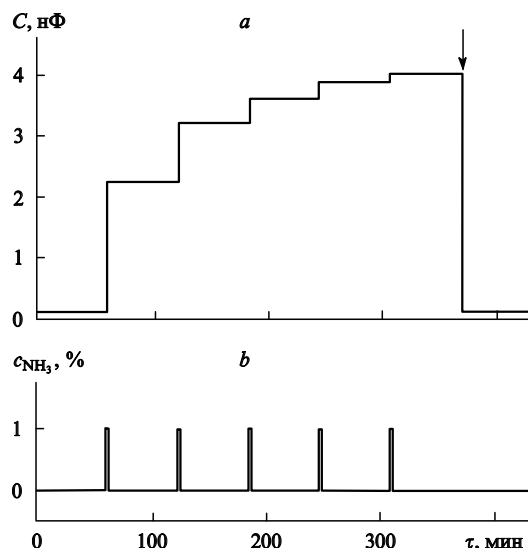


Рис. 12. Временные зависимости емкости гетероструктуры $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ при периодическом изменении состава газовой фазы (а) и концентрации NH_3 в азоте (b).²⁷ Стрелкой указан момент подачи электрического импульса 10 В.

Изменение емкости в условиях периодического варьирования состава газовой среды при нулевом потенциале иллюстрирует рис. 12. Каждый цикл включает выдержку структуры в азоте в течение 1 ч, а затем — в смеси 1% NH_3 и азота в течение 2 мин. Как видно, емкость увеличивается пропорционально времени выдержки в газовой смеси, содержащей NH_3 . Важной особенностью исследованных структур является способность сохранять достигнутое значение емкости $C(\tau)$ в течение длительного времени после удаления активного компонента из газовой смеси. Это свойство определяет «память» системы по отношению к внешнему воздействию и позволяет использовать рассматриваемые структуры как датчики, работающие в дозиметрическом режиме. Уровень емкости, достигнутый в атмосфере, содержащей анализируемые молекулы, не меняется при выдержке в азоте или на воздухе в течение ~ 50 ч. Аналогичные зависимости $C(\tau)$ наблюдаются для газовых смесей, содержащих этиловый спирт и воду. Сенсорный сигнал S , рассчитанный как $C(\tau)/C(\tau=0)$, после 24-часовой выдержки структуры в газовых смесях с азотом, содержащих по 1% NH_3 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ либо H_2O , составил 44, 33 и 58 отн.ед. соответственно. Возврат к основному состоянию структуры с низким значением емкости (см. кривую 1 на рис. 11) происходит под действием импульса электрического поля прямой полярности 10–15 В, причем процесс релаксации имеет длительность ~ 30 с (рис. 13).

Свойства гетероструктур $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ существенно отличаются от свойств других исследованных гетероструктур. Особый интерес вызывают механизм газовой чувствительности и процесс релаксации. Анализ вольт-фарадных характеристик гетероструктур $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ (см. рис. 11) показал, что в целом они соответствуют аналогичным характеристикам МДП-структур. Наибольший интерес представляет прямая ветвь, для которой наблюдается газовая чувствительность. Плато на прямой ветви соответствует емкости слоя диэлектрика SiO_2 , определяемой его толщиной (d), диэлектрической проницаемостью (ϵ) и площадью поверхности (S)

$$C = \frac{\epsilon \epsilon_0 S}{d}. \quad (22)$$

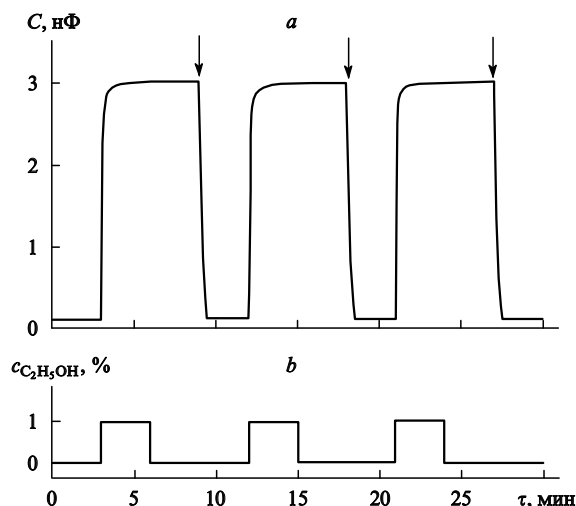


Рис. 13. Временные зависимости емкости гетероструктуры $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ при циклическом изменении состава газовой фазы (а) и концентрации $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ в азоте (b).²⁷ Стрелкой указан момент подачи электрического импульса 10 В.

Увеличение емкости на прямой ветви при адсорбции газовых молекул соответствует увеличению эффективной величины ϵ . Слой SiO_2 , выращенный методом аэрозоль-гель, играет особую роль. Диоксид кремния, полученный таким способом, имеет ряд отличий от термически выращенного SiO_2 , традиционно используемого в качестве диэлектрической прослойки в МДП-структурах. По данным работы¹⁰⁰ ИК-спектры слоев SiO_2 , полученных аэрозоль-гель-методом, показывают присутствие в них остаточных заряженных радикалов (алкоксигрупп и протонов H^+), которые могут формировать области подвижного пространственного заряда.

Аналогичные гетероструктуры с термически выращенным SiO_2 не дают сенсорного сигнала. Следовательно, в механизм газовой чувствительности может быть включен процесс изменения концентрации протонов в слое SiO_2 , приводящий к увеличению эффективной диэлектрической проницаемости. Все исследованные молекулы в той или иной степени могут участвовать в протонировании SiO_2 . В случае воды или спирта возможна диссоциация с образованием протонов, молекула аммиака образует при взаимодействии с протоном ион аммония.

Значительное ускорение релаксации емкости под действием импульсов электрического поля может быть обусловлено миграцией протонов и их перераспределением в слое SiO_2 . При этом значение емкости структуры возвращается к исходному. В литературе (см., например,^{101,102}) имеются указания на процессы миграции протонов в слое SiO_2 в электрическом поле.

Сенсоры на основе гетероструктур $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ могут представлять большой интерес как датчики дозиметрического типа. Возможность управления релаксационными процессами («сброс» накопленного сигнала) за счет изменения электрического поля можно считать одним из преимуществ рассматриваемых структур, поскольку в обычных газовых сенсорах быстроедействие можно увеличить только при нагреве структуры, что и ограничивает область рабочих температур, как правило, интервалом 200–400°C.

4. Структуры металл/полупроводник

Структуры металл/полупроводник представляют собой гетерокontakt металла и полупроводника, различающихся рабо-

той выхода электрона. Условие формирования барьера Шоттки на гетерогранице можно записать в следующем виде:⁶³

$$\text{полупроводник n-типа, } \phi_m > \phi_{sc}; \quad (23)$$

$$\text{полупроводник p-типа, } \phi_m < \phi_{sc}, \quad (24)$$

где ϕ_m — работа выхода из металла, ϕ_{sc} — работа выхода из полупроводника.

Как правило, в газочувствительных диодах Шоттки (как и в случае МДП-структур) используют металлы, обладающие каталитической активностью. Полупроводниковый слой формируют из различных материалов, включая традиционные (Si, GaAs) и оксидные полупроводники (SnO_2 , ZnO , TiO_2). Отметим, что в кремниевых диодах Шоттки применяют тонкий (20–30 Å) туннельно-прозрачный слой SiO_2 . Это предотвращает образование силицидов (например, Pd_2Si), приводящих к потере чувствительности, и уменьшает плотность собственных поверхностных состояний на гетерогранице.²⁸

Как правило, диоды Шоттки чувствительны к водороду (аналогично МДП-структурам), однако имеются данные по чувствительности к ряду других газов (O_2 , CO , NO).

Ток через диод Шоттки нелинейным образом зависит от приложенного напряжения и может быть описан следующим соотношением:³⁹

$$j = \text{const} \cdot \exp\left(-\frac{e\phi_{ms}}{kT}\right) \left[\exp\left(\frac{e}{\beta kT}\right) - 1 \right] = j_s \left[\exp\left(\frac{eU}{\beta kT}\right) - 1 \right], \quad (25)$$

где j — плотность тока, ϕ_{ms} — высота барьера Шоттки на границе, U — приложенное напряжение, β — коэффициент неидеальности вольт-амперной характеристики, j_s — плотность тока насыщения; значение константы зависит от механизма транспорта носителей заряда (эмиссионный или диффузионный).

Чувствительность диода Шоттки к адсорбции газовых молекул связана с изменением работы выхода электрона из металла при образовании дипольного слоя. Механизм образования дипольного слоя для диодов Шоттки аналогичен рассмотренному для МДП-структур. Высота барьера в условиях адсорбции изменяется на $e\Delta V_s$ (рис. 14),²⁰ что приводит к изменению тока насыщения. Типичное изменение тока насыщения составляет 2–3 порядка для концентрации водорода на уровне 100 млн^{-1} . Например, для диода $\text{Pd/SiO}_2/\text{a-Si:H}$ на основе гидрированного аморфного кремния наблюдался сенсорный сигнал $j_s(\text{H}_2)/j_s(\text{воздух}) = 10^3$ при концентрации водорода 280 млн^{-1} в инертной атмосфере.²⁹ Изменение высоты барьера при адсорбции H_2 было непосредственно измерено для диода $\text{Pd/SiO}_2/\text{a-Si:H}$ с помощью температурной зависимости обратного тока и на основе вольт-фарадных ($C-U$) характеристик.³⁰ Данные этих двух методов хорошо согласуются в отношении величины понижения барьера, составившей 0.48 эВ для концентрации водорода 0.5 об.%. В то же время концентрация носителей заряда в слое кремния по данным $C-U$ -измерений осталась неизменной.

Для диода $\text{Pd/SiO}_2/\text{Si}$ обнаружено,²⁸ что обратная ветвь вольт-фарадной характеристики в присутствии следов водорода имеет выраженные максимумы, в то время как на воздухе наблюдается ее монотонное изменение (рис. 15). Появление подобного рода пиков авторы связали с состояниями на границе раздела. Максимум емкости отвечает условиям, при которых положения уровня Ферми и граничного состояния (ловушки) совпадают; в этом случае происходит захват носителей. Расчет положений соответствующих

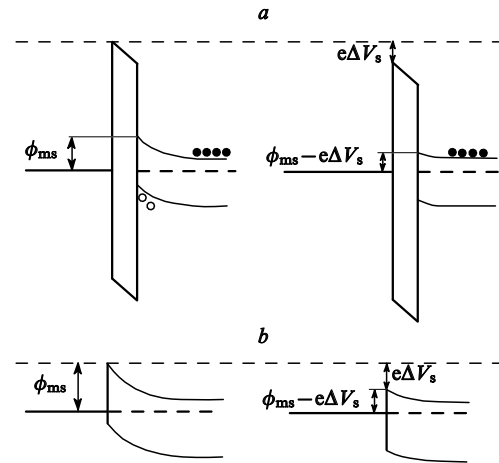


Рис. 14. Зонные диаграммы диодов Шоттки.

a — структура металл/диэлектрик/полупроводник, b — структура металл/полупроводник. Показано изменение высоты барьера $e\Delta V_s$, вызванное образованием дипольного слоя.²⁰

уровней в энергетическом спектре дает значения 0.65 и 0.4 эВ ниже края зоны проводимости кремния.³¹ На возникновение граничных состояний указано также в работе¹⁰³. При измерении на постоянном токе граничные состояния обуславливают появление туннельной составляющей тока, т.е. эффект газовой чувствительности в данном случае связан с процессами туннелирования электронов между металлом и граничными состояниями полупроводника.

Механизм газовой чувствительности диодов Шоттки на основе оксидных слоев отличается от рассмотренного выше. В работах^{32–34} описан гетерокontakt Pd/SnO_x . Адсорбция газообразных O_2 , CO , H_2 приводит к изменению емкости такого гетероконтакта, а следовательно, к сдвигу $C-U$ -характеристик на ΔU . Аналогичные результаты получены для гетероконтактов на основе платины, в то же время для Ag/SnO_x газовая чувствительность отсутствовала. Авторы связывают механизм газовой чувствительности с хемосорбцией молекул кислорода на гетерогранице Pd/SnO_x и формированием двойного электрического слоя из отрицательно заряженных ионов кислорода и положительно заряженных ионов приповерхностной области. Если происходит взаимодействие с газовой фазой, концентрация хемосорбированного кислорода меняется, и, соответственно, меняется величина ΔU . В пользу данного механизма свидетельствует

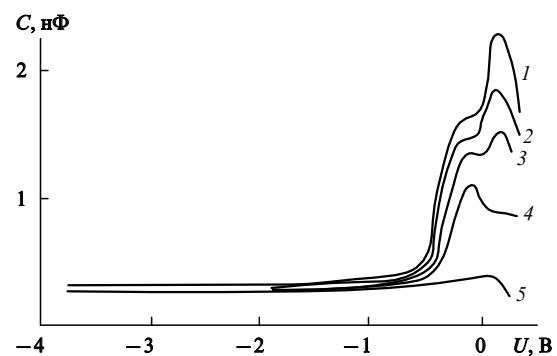


Рис. 15. Вольт-фарадные характеристики гетероструктуры $\text{Pd/SiO}_2/\text{Si}$ в атмосфере водорода (1–4) и кислорода (5) на различных частотах при 70°C.²⁸

Частота, Гц: 1 — 0.5, 2 — 2, 3 — 5, 4 — 10, 5 — 0.5–10.

зависимость ΔU от парциального давления кислорода, которая в координатах $\Delta U^{-1} - (p_{O_2})^{-1/2}$ имеет линейный характер. Аналогичные зависимости получены в случае адсорбции CO. Такой же механизм чувствительности предложен для диода Шоттки Pt/TiO₂.³⁸ Адсорбция кислорода приводит к изменению величины прямого тока через диод, причем с повышением парциального давления O₂ ток уменьшается. При адсорбции CO наблюдается обратная зависимость. Зонная диаграмма, иллюстрирующая процессы на гетерогранице, представлена на рис. 16. Вследствие адсорбции на гетерогранице образуются поверхностные состояния O₂⁻ и CO⁺ с энергией 700 и -133 мэВ относительно положения уровня Ферми в объеме TiO₂. При этом приграничный обедненный слой TiO₂ дополнительно обедняется или, соответственно, обогащается носителями заряда. В первом случае высота барьера Шоттки увеличивается, во втором — уменьшается. Важно отметить роль границы раздела между слоями платины и диоксида титана. Отжиг при температуре 1070 К приводит к исчезновению газовой чувствительности, а также к выпрямлению нелинейной вольт-амперной характеристики. Это может быть связано с диффузией платины в слой TiO₂ и образованием переходного слоя.

Интересным примером является диодная структура Pd/TiO₂/n-Si,³⁵ обладающая аномально высокой чувствительностью к водороду при комнатной температуре: 50 для 4 млн⁻¹ и 10⁵ для 10 000 млн⁻¹ H₂. Основной вклад в сигнал приписывается слою TiO₂. Замена n-типа кремния на p-тип приводит к резкому снижению чувствительности (на 2 порядка). Оценка изменения высоты барьера на гетерогранице при адсорбции водорода дала значение 0.31 эВ, что сопоставимо с изменением этой величины в системах металл-SiO₂-кремний. Данная структура может быть скорее отнесена к гетероконтакту полупроводник/полупроводник, чем к диоду Шоттки.

Несколько иной механизм газовой чувствительности был описан для структуры Pt/SnO₂, выполненной в виде планарного контакта специальной формы.³⁷ Такая структура обладает высокой чувствительностью к следовым концентрациям NO₂ (на уровне 10 млрд⁻¹). При этом нелинейная вольт-

амперная характеристика структуры спрямляется. Основное изменение тока происходит в области положительных потенциалов. Механизм чувствительности авторы связали с увеличением протяженности слоя, обедненного носителями заряда, в диоксиде олова при адсорбции NO₂. При этом исчезает канал протекания тока, и величина прямого тока через структуру резко уменьшается.

5. Структуры полупроводник/полупроводник

Гетероструктуры полупроводник/полупроводник представляют значительный интерес для создания газочувствительных материалов, но механизм газовой чувствительности в них более сложен, чем в рассмотренных выше структурах, и трактуется не всегда однозначно. Большинство описанных в литературе структур подобного рода выполнено на основе оксидных полупроводников и, как правило, включает в себя слои с разным типом проводимости. Предложены два основных механизма газовой чувствительности: образование дипольного слоя на гетерогранице и изменение концентрации носителей заряда в одном из слоев.

Основные соотношения для газовой чувствительности гетероструктур приведены в работе³⁹. Рассмотрим гетероконтакт двух полупроводников S₁ и S₂, электронные свойства одного из которых (S₁) чувствительны к составу газовой фазы. Полупроводник S₁ является также мембраной, обеспечивающей диффузию газовых молекул. Адсорбция и последующая диффузия молекул приводят к изменению концентрации носителей заряда и, соответственно, положения уровня Ферми в этом полупроводнике либо к формированию дипольного слоя на гетерогранице, что в свою очередь влечет изменение высоты барьера на гетерогранице.

На газовую чувствительность такой системы будут влиять концентрация носителей заряда в слое S₁ и его толщина. Предположим, что ток через гетеропереход описывается соотношением (25), т.е. имеется выраженный ток насыщения, определяемый высотой барьера. Приведенные ниже соотношения описывают изменение тока насыщения $\Delta j = j/j_0$ (j — ток при адсорбции газовых молекул, j_0 — ток без адсорбции (начальное состояние)):

вырожденный S₁, объемный эффект

$$\Delta j = \exp\left(\frac{2}{3} \frac{e}{kT} \frac{\Delta c \phi_0}{n_0}\right); \quad (26)$$

невырожденный S₁, объемный эффект

$$\Delta j = 1 + \frac{\Delta c}{n_0}; \quad (27)$$

вырожденный и невырожденный S₁, дипольный слой на границе

$$\Delta j = \exp\left(\frac{e}{kT} \Delta c Z_d^2\right). \quad (28)$$

Здесь Δc — изменение концентрации электрически активных состояний (дефектов в объеме или дипольных молекул на гетерогранице) вследствие адсорбции молекул из газовой фазы, ϕ_0 — начальная высота барьера на гетерогранице, n_0 — начальная концентрация носителей в слое S₁, Z_d — дипольный момент адсорбированных молекул.

Чувствительность гетероперехода к адсорбции газовых молекул в случае объемного эффекта будет тем выше, чем меньше концентрация носителей в чувствительном слое. Гетеропереходы на основе вырожденных полупроводников, для которых концентрация носителей по крайней мере на 3 порядка превышает концентрацию для невырожденных

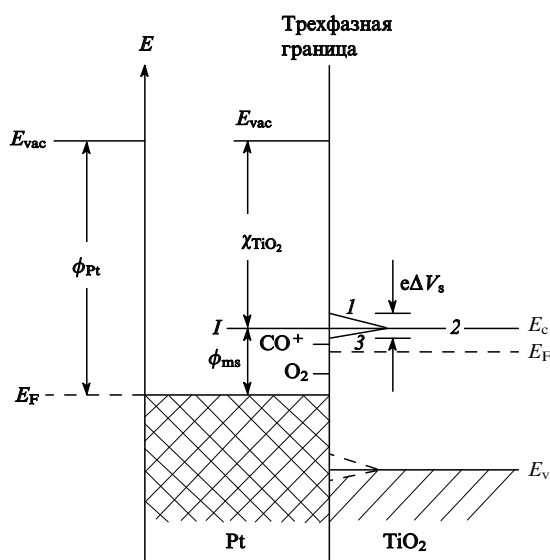


Рис. 16. Зонная диаграмма гетероперехода Pt/TiO₂ при адсорбции электронодонорных (CO) и электроакцепторных (O₂) молекул.³⁸ В зависимости от заселенности поверхностных состояний CO⁺ и O₂⁻ могут наблюдаться обеднение (1) или обогащение (3) приповерхностного слоя TiO₂ электронами, а также случай плоских зон (2).

полупроводников, не обладают газовой чувствительностью. Однако в случае образования дипольного слоя чувствительность не зависит от концентрации носителей и определяется только дипольным моментом адсорбированных молекул. Эффект от заряженных поверхностных состояний, дающих вклад в емкость, будет аналогичен эффекту от дипольного слоя.

Гетеропереход, действующий по механизму изменения объемного заряда, происходит, например, в структуре PbS/Si, чувствительной к атомарному водороду.³⁹ Диффузия атомарного водорода в слой сульфида свинца приводит к увеличению концентрации носителей заряда (электронов) за счет того, что водород занимает позицию вакансии свинца. Это приводит к увеличению высоты барьера на гетерогранице. Изменение обратного тока можно описать следующими формулами в зависимости от толщины L слоя PbS

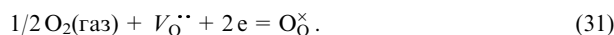
$$\Delta j = \frac{e[H_{\text{Pb}}]L}{Q_1} \quad \text{при } L < L_D, \quad (29)$$

$$\Delta j = \frac{[H_{\text{Pb}}]}{n_0} \quad \text{при } L > L_D, \quad (30)$$

где $[H_{\text{Pb}}]$ — концентрация атомов водорода в позиции вакансий свинца, Q_1 — нескомпенсированный заряд в слое PbS, L_D — дебаевская длина экранирования для PbS, n_0 — начальная концентрация носителей в слое PbS.

Утолщение слоя PbS приводит к увеличению чувствительности, и при $L > L_D$ изменение обратного тока определяется изменением концентрации носителей. Однако с увеличением толщины слоя значительно замедляется отклик гетероструктур.

Другим примером может являться структура Pt/n-SnO₂/p-Si, рассмотренная в работе¹⁰⁴. Изменение парциального давления кислорода приводит к изменению прямого тока. Авторы связали механизм газовой чувствительности с изменением концентрации вакансий кислорода в слое диоксида олова по схеме



Роль платины заключается в промотировании хемосорбции кислорода. Следует заметить, что сенсорный сигнал нельзя однозначно связать с гетерограницей n-SnO₂/алмаз, поскольку платина образует барьер Шоттки с диоксидом олова, и высота этого барьера будет также зависеть от концентрации носителей заряда в SnO₂.

Все рассмотренные выше системы обладают чувствительностью при повышенных температурах. Примером гетероперехода, чувствительного к NO при комнатной температуре, является система (Pt,Pd)/WO₃/Si.⁴⁰ Адсорбция NO приводит к увеличению прямого тока. Авторы не смогли однозначно определить, какая из гетерограниц — (Pt, Pd)/WO₃ или WO₃/Si — ответственна за возникновение газовой чувствительности. Однако было установлено, что удельное сопротивление слоя WO₃ на диэлектрической подложке при адсорбции NO не изменяется. Это может свидетельствовать в пользу того, что механизм газовой чувствительности связан с образованием заряженных состояний на гетерогранице или дипольного слоя, но не с изменением концентрации носителей в слое WO₃.

а. Структуры SnO₂(M)/Si

Гетероструктуры n-SnO₂(M)/p-Si (M = Cu, Pd, Ni) с толщиной слоя диоксида олова 1 мкм были выращены методом пиролиза аэрозоля (SnO₂(pyr)/Si) (см.⁴¹) и магнетронного распыления (SnO₂(mag)/Si) (см.⁴²) на подложке монокристаллического кремния с p-типом проводимости (удельное сопро-

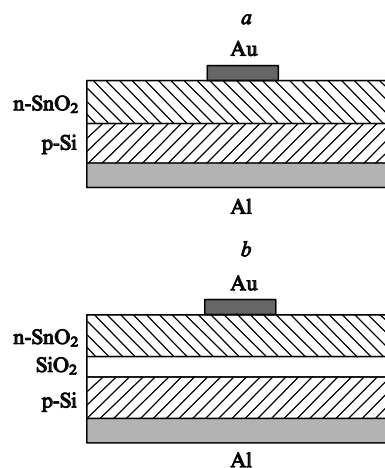


Рис. 17. Схема гетероструктур n-SnO₂/p-Si (a) и n-SnO₂/SiO₂/p-Si (b).

тивление 10 Ом·см). Схемы исследованных гетероструктур представлены на рис. 17. Концентрации легирующих примесей в синтезированных пленках, определенные методом локального рентгеноспектрального анализа, приведены в табл. 3.

Вольт-амперные характеристики гетероструктур SnO₂(M)_(pyr)/Si, измеренные в атмосфере осушенного азота при комнатной температуре, характеризуются наличием выраженных участков насыщения тока в области обратных смещений (рис. 18). Это указывает на то, что в области гетероперехода сформирован барьер Шоттки. Величина тока насыщения существенно зависит от вида легирующей добавки. Выпрямляющий характер вольт-амперных характеристик наблюдается также для гетероструктур SnO₂(mag)/Si, однако участок насыщения обратного тока у них менее выражен.

При анализе вольт-амперных характеристик исследуемых гетероструктур необходимо учитывать, что площадь золотого контакта значительно меньше площади слоя SnO₂. Процесс «растекания тока» вдоль имеющего конечное сопротивление слоя SnO₂ может приводить к вкладу сопротивления растекания в величину проводимости. Вследствие этого вольт-амперные характеристики гетероструктур не могут быть точно описаны соотношением (25). Для учета вклада процессов, связанных с растеканием тока, в соотношение (25) был введен дополнительный параметр R_s (сопротивление, включенное последовательно с барьером Шоттки). В этом случае соотношение (25) принимает вид

$$I = I_s \left\{ \exp \left[\frac{e(U - IR_s)}{\beta k T} \right] - 1 \right\}, \quad (32)$$

где I — ток через гетероструктуру, I_s — ток насыщения.

Таким образом, ток через гетероструктуру при фиксированной температуре зависит от трех параметров: тока насы-

Таблица 3. Основные параметры вольт-амперных характеристик гетероструктур SnO₂(M)_(pyr)/Si.

Гетероструктура	[M], ат. %	j_s , мкА·см ⁻²	β	R_s , Ом	E_a , эВ
SnO ₂ (pyr)/Si		7.3	8.5	$2 \cdot 10^4$	0.39 ± 0.02
SnO ₂ (Ni) _(pyr) /Si	0.8	9.0	10.7	$5 \cdot 10^3$	0.51 ± 0.01
SnO ₂ (Pd) _(pyr) /Si	1.4	75.0	18.0	$1 \cdot 10^4$	0.24 ± 0.03
SnO ₂ (Cu) _(pyr) /Si	0.6	88.0	13.5	$3 \cdot 10^3$	0.27 ± 0.03

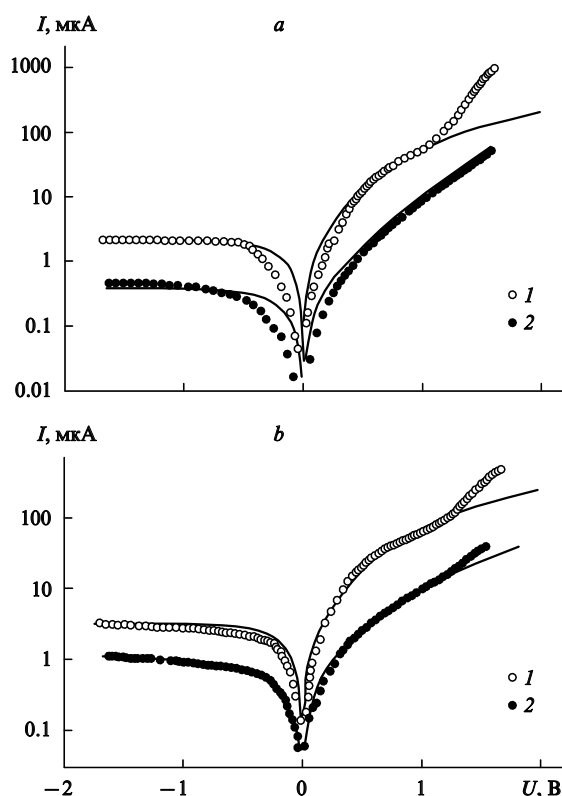


Рис. 18. Вольт-амперные характеристики гетероструктур $\text{SnO}_{2(\text{pyr})}/\text{Si}$ (1), $\text{SnO}_{2(\text{Ni})}(\text{pyr})/\text{Si}$ (2) (a) и $\text{SnO}_{2(\text{Cu})}(\text{pyr})/\text{Si}$ (1), $\text{SnO}_{2(\text{Pd})}(\text{pyr})/\text{Si}$ (2) (b), измеренные в атмосфере осушенного азота.⁹¹ Точки — эксперимент, линии — расчет.

щения, коэффициента неидеальности β и эффективного сопротивления растекания R_s .

Попытка описать вольт-амперные характеристики гетероструктур, полученных методом магнетронного распыления, с использованием соотношений (25), (32) оказалась неудачной. Экспериментальная зависимость U/j для $\text{SnO}_{2(\text{mag})}/\text{Si}$ и результаты моделирования с использованием модели Шоттки с параметрами $j_s = 4.2 \text{ мкА} \cdot \text{см}^{-2}$ и $\beta = 15$ приведены на рис. 19. Видно качественное расхождение между экспериментальными и расчетными данными. Для сравнения приведены экспериментальная и теоретическая (с параметрами $j_s = 7.3 \text{ мкА} \cdot \text{см}^{-2}$ и $\beta = 8.5$) зависимости U/j для гетероструктуры $\text{SnO}_{2(\text{pyr})}/\text{Si}$. По-видимому, в гетероструктурах, полученных методом магнетронного распыления, вклад переходных слоев на гетерогранице при формировании барьера Шоттки более существенен, чем в структурах, где слой диоксида олова нанесен методом пиролиза аэрозоля. Это предположение согласуется и с увеличением коэффициента неидеальности ($\beta = 15$) рассматриваемой структуры. На образование переходных слоев при синтезе пленок методом магнетронного распыления указано также в работе¹⁰⁵.

В области обратных смещений ток при фиксированном значении U экспоненциально зависит от обратной температуры для всех исследованных гетероструктур. Значения энергии активации E_a , рассчитанные по уравнению

$$I \propto \exp\left(\frac{E_a}{kT}\right),$$

приведены в табл. 3. В случае четко выраженного тока насыщения, величину энергии активации при обратных смеще-

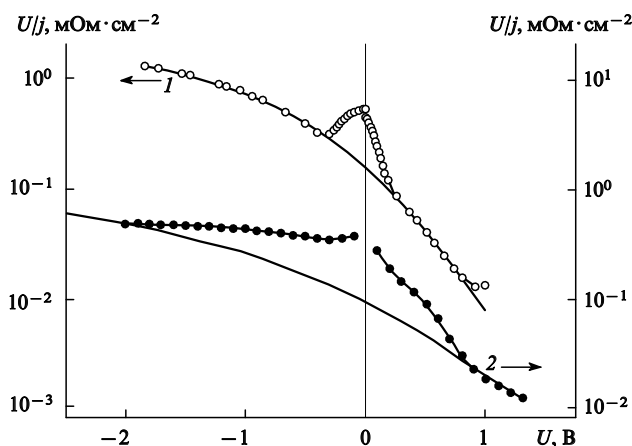


Рис. 19. Полное сопротивление гетероструктур $\text{SnO}_{2(\text{pyr})}/\text{Si}$ (1) и $\text{SnO}_{2(\text{mag})}/\text{Si}$ (2) в зависимости от напряжения.⁹¹ Точки — эксперимент, линии — расчет.

ниях можно соотнести с высотой барьера. Для структур, полученных методом пиролиза аэрозоля, максимальной высотой барьера обладают $\text{SnO}_{2(\text{Ni})}(\text{pyr})/\text{Si}$. Значения E_a для гетероструктур $\text{SnO}_{2(\text{mag})}/\text{Si}$ составляют $(0.27 \pm 0.03) \text{ эВ}$.

Изменение высоты барьера на гетерогранице при легировании оксидного слоя может быть обусловлено следующими причинами. Известно, что медь, являясь акцептором электронов, способна приводить к резкому повышению сопротивления R пленки вследствие компенсации донорных вакансий кислорода.¹⁰⁶ Легирование никелем также приводит к значительному повышению сопротивления и появлению активационных участков на температурных зависимостях R . Увеличение содержания никеля влечет за собой плавный рост E_a вплоть до 500 мэВ, что скорее всего обусловлено ростом межкристаллитных барьеров.¹⁰⁷ В пленках, легированных медью, энергия активации достигает значения 130 мэВ, соответствующего уровню энергии ионизации кислорода,¹⁰⁸ и далее не изменяется с увеличением концентрации легирующей добавки. При легировании пленок диоксида олова палладием авторы исследования¹⁰⁹ наблюдали образование кластеров металлического палладия. Поскольку работа выхода у палладия больше, чем у диоксида олова,⁶³ легирование может приводить к обеднению носителями заряда областей SnO_2 , контактирующих с Pd-кластерами, и, соответственно, к уменьшению эффективной концентрации электронов в слое диоксида олова. В пользу снижения концентрации носителей заряда свидетельствует высокое (по сравнению с образцами чистого диоксида олова) сопротивление в случае легирования палладием. Таким образом, уменьшение высоты барьера в гетероструктурах $\text{SnO}_2(\text{M})_{(\text{pyr})}/\text{Si}$, легированных медью и палладием, коррелирует с понижением уровня Ферми в слое SnO_2 , отвечающим уменьшению концентрации носителей. Увеличение высоты барьера в случае использования в качестве легирующей добавки никеля не имеет однозначного объяснения.

Вольт-фарадные характеристики для гетероструктур $\text{SnO}_2(\text{Ni})_{(\text{pyr})}/\text{Si}$ приведены на рис. 20. Особенностью этих структур является наличие максимума емкости при положительных смещениях, который можно ассоциировать с вкладом дополнительной компоненты, отвечающей процессам перезарядки граничных состояний.^{110–112} Характер изменения вольт-фарадных характеристик при различных частотах опорного сигнала подтверждает это предположение. Для гетероструктур, полученных методом магнетронного распыления, вольт-фарадные характеристики аналогичны.

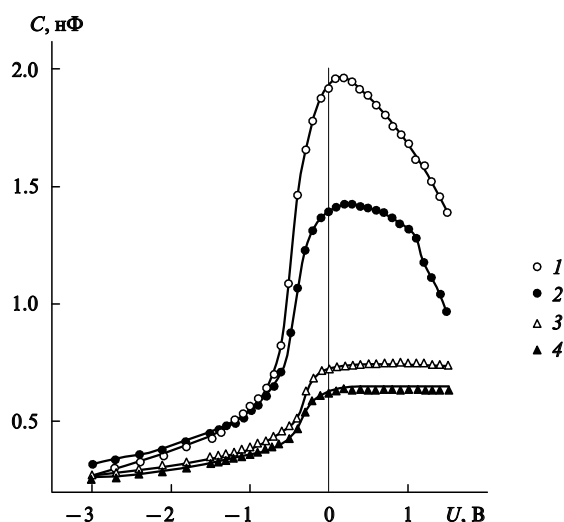


Рис. 20. Вольт-фарадные характеристики гетероструктуры $\text{SnO}_2(\text{Ni})_{(\text{pyr})}/\text{Si}$ на различных частотах.⁹² Частота сигнала, кГц: 1 — 0.5, 2 — 1, 3 — 10, 4 — 20.

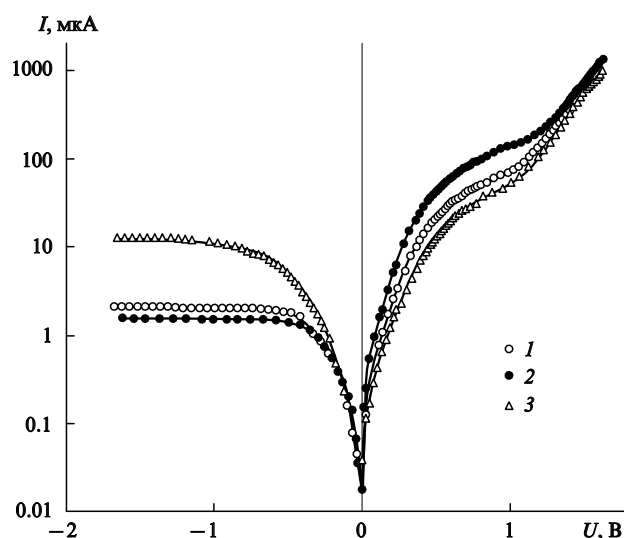


Рис. 22. Вольт-амперные характеристики гетероструктуры $\text{SnO}_2(\text{pyr})/\text{Si}$ в атмосфере N_2 (1), $\text{N}_2 + 1\% \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (2), $\text{N}_2 + 0.1\% \text{NO}_2$ (3).⁹³

Адсорбция молекул NO_2 и $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ сильно влияет на электрофизические свойства гетероструктур $\text{SnO}_2(\text{M})_{(\text{pyr})}/\text{Si}$. Воспроизводимое изменение емкости при нулевом потенциале для гетероструктуры $\text{SnO}_2(\text{Ni})_{(\text{pyr})}/\text{Si}$ при замене атмосферы азота на смесь азота с 1% этанола иллюстрирует рис. 21. Присутствие молекул этанола в газовой фазе вызывает значительное увеличение емкости.

Для гетероструктур $\text{SnO}_2(\text{M})_{(\text{pyr})}/\text{Si}$ вольт-амперные характеристики изменяются как в области прямых, так и в области обратных смещений. В качестве примера на рис. 22 приведены вольт-амперные характеристики гетероструктуры $\text{SnO}_2(\text{pyr})/\text{Si}$ в атмосфере сухого азота (базовое состояние), в смеси $\text{N}_2 + 0.1\% \text{NO}_2$ и в смеси $\text{N}_2 + 1\% \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Для всех видов гетероструктур влияние молекул этанола оказалось аналогичным: в области прямых смещений ток существенно возрастает, а в области обратных смещений — убывает. Адсорбция молекул NO_2 индуцирует противоположный процесс для всех гетероструктур: в области прямых смещений ток убывает, а в области обратных — возрастает.

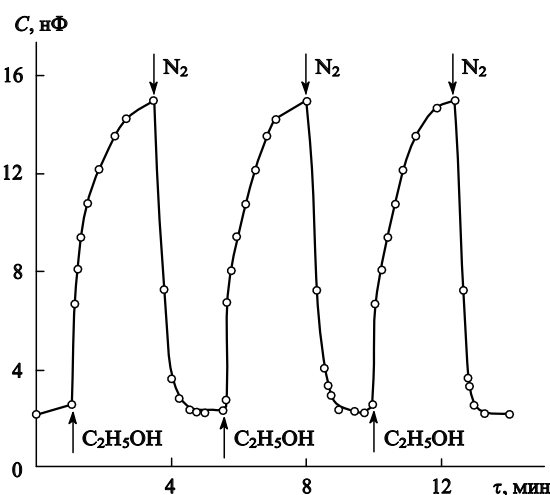


Рис. 21. Периодическое изменение емкости гетероструктуры $\text{SnO}_2(\text{Ni})_{(\text{pyr})}/\text{Si}$ на частоте 1 кГц при циклическом изменении состава газовой фазы азота на смесь $\text{N}_2 + 1\% \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.⁹³

Изменение тока насыщения в области отрицательных смещений дает основание предположить, что меняется высота барьера на гетерогранице. Молекулы этанола при адсорбции на поверхности SnO_2 проявляют электронодонорные свойства.⁶⁴ Молекулы NO_2 являются акцепторами электронов и формируют поверхностный уровень в запрещенной зоне, лежащий (по энергии) ниже акцепторного уровня хемосорбированного кислорода.¹¹³ Таким образом, адсорбция молекул NO_2 приводит к уменьшению эффективной концентрации носителей заряда и, соответственно, к снижению высоты барьера. Адсорбция этанола вызывает противоположный эффект.

В области прямых смещений изменение тока через структуру в значительной степени определяется процессом растекания по слою SnO_2 . Уменьшение сопротивления диоксида олова при адсорбции молекул этанола приводит к увеличению эффективной площади растекания, определяющей площадь работающего гетероконтакта. Возрастание сопротивления SnO_2 при адсорбции диоксида азота дает противоположный эффект.

Адсорбция молекул этанола приводит к увеличению емкости, причем основной эффект наблюдается в области положительных смещений. Модификации вольт-фарадных характеристик для структуры $\text{SnO}_2(\text{Ni})_{(\text{pyr})}/\text{Si}$ в различных газовых фазах представлены на рис. 23. В атмосфере, содержащей молекулы этанола, кривая имеет выраженный максимум, положение которого смещается относительно максимума емкости для кривой в атмосфере азота. В случае NO_2 наблюдается уменьшение емкости в области прямых смещений.

Таким образом, кроме изменения высоты барьера на гетерогранице на процессы газовой чувствительности влияет образование поверхностных (граничных) состояний. Как указывалось выше, емкость зависит от процессов перезарядки граничных состояний, отвечающих за появление максимума на вольт-фарадной характеристике при прямых смещениях. Изменение амплитуды пика емкости при адсорбции (см. рис. 23) характеризуется теми же особенностями, что и изменение C при вариации частоты опорного сигнала (см. рис. 20), определяющей вклад от перезарядки граничных состояний. Таким образом, рост емкости при адсорбции этанола может быть связан с увеличением плотности электрически активных поверхностных состояний, а уменьшение

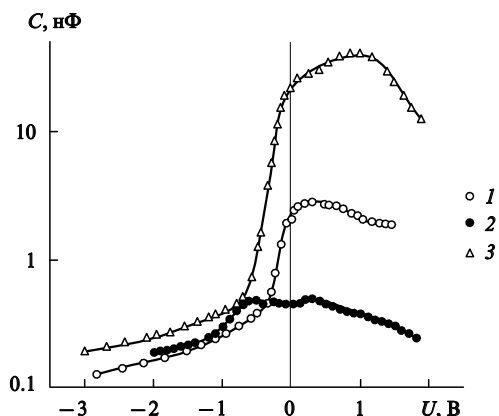


Рис. 23. Вольт-фарадные характеристики гетероструктуры $\text{SnO}_2(\text{Ni})_{(\text{pyr})}/\text{Si}$ в атмосфере N_2 (1), 1% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{N}_2$ (2), 0.1% $\text{NO}_2 + \text{N}_2$ (3).⁹²

емкости при адсорбции диоксида азота — с понижением плотности поверхностных состояний.

Поведение гетероструктур, полученных методом магнетронного распыления, в условиях газовой адсорбции существенно иное. В атмосфере, содержащей NO_2 , ток уменьшается во всем диапазоне напряжений как для прямых, так и для обратных смещений. Такое изменение вольт-амперных характеристик можно объяснить, предполагая, что доминирующий вклад в проводимость структуры определяется не гетеропереходом, а сопротивлением оксидного слоя.

Дополнительную информацию об изменениях вольт-амперных и вольт-фарадных характеристик можно получить, анализируя зависимость сенсорного сигнала от напряжения. Сенсорный сигнал можно рассчитать по формуле

$$S = \frac{r_1 - r_2}{r_2}, \quad r_1 > r_2, \quad (33)$$

где r_1 , r_2 — электрофизические характеристики сенсора (ток или емкость) в атмосфере азота и в газовой смеси соответственно.

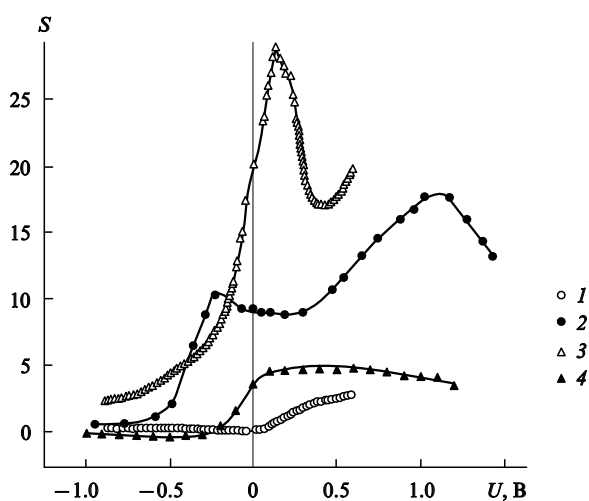


Рис. 24. Зависимости чувствительности гетероструктуры $\text{SnO}_2(\text{Ni})_{(\text{pyr})}/\text{Si}$ от приложенного напряжения по отношению к $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (1, 2) и к NO_2 (3, 4), рассчитанные по вольт-амперным (1, 3) и вольт-фарадным (2, 4) характеристикам.⁹³ Содержание C_2H_5 — 1%, NO_2 — 0.01%.

Значения чувствительности гетероструктуры $\text{SnO}_2(\text{Ni})_{(\text{pyr})}/\text{Si}$ к NO_2 и $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, рассчитанные из вольт-амперных и вольт-фарадных характеристик, приведены на рис. 24. Полевые зависимости чувствительности характеризуются немонотонным изменением. Отчетливые максимумы наблюдаются как на кривых $S(U)$, рассчитанных по вольт-фарадным характеристикам при адсорбции этанола, так и на зависимостях $S(U)$, определенных по вольт-амперным характеристикам при адсорбции NO_2 . Зависимость чувствительности от приложенного потенциала позволяет выбрать наиболее предпочтительный режим работы газового сенсора.

6. Структуры p- $\text{M}_1\text{O}/\text{n-M}_2\text{O}$

Большое внимание уделяется исследованию p-n-гетеропереходов на основе полупроводниковых оксидов с проводимостью разного типа как в виде тонкопленочных образцов, так и в виде керамики. Подобные гетеропереходы обладают чувствительностью к H_2 и CO . Зонная диаграмма гетероперехода p-CuO/n-ZnO представлена на рис. 25. Энергетический барьер для носителей возникает между узкозонным CuO с дырочной проводимостью и широкозонным ZnO с электронной проводимостью. Выпрямляющие характеристики гетероперехода сохраняются в широком температурном интервале (25–400°C). Анализ вольт-амперных и вольт-фарадных характеристик показал, что энергетический барьер на гетерогранице не может быть адекватно описан моделью Шоттки.⁴⁸ Это скорее всего обусловлено высокой концентрацией поверхностных состояний. Если в газовой фазе присутствуют молекулы CO и H_2 , то при повышенных температурах происходит изменение величины тока через гетеропереход как на прямой, так и на обратной ветви, причем чувствительность к CO значительно превышает чувствительность к H_2 при равных концентрациях газов. Механизм селективной чувствительности к CO авторы работы⁶⁸ связывают со следующими процессами:

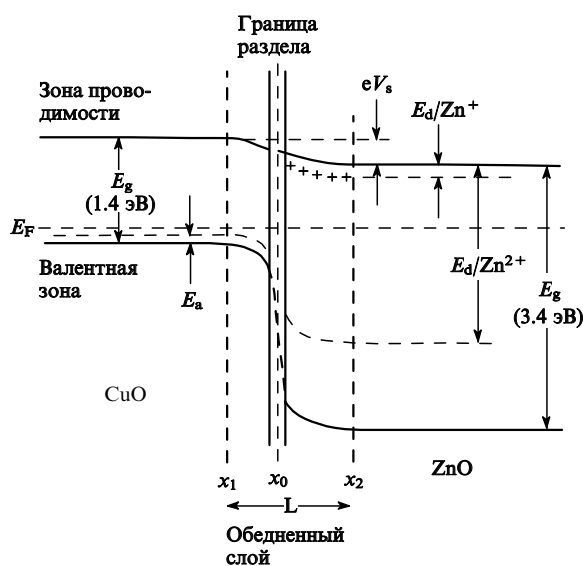
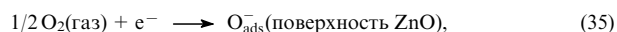
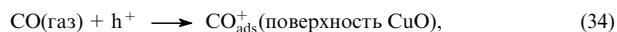
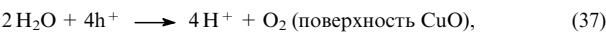


Рис. 25. Зонная диаграмма гетероперехода CuO/ZnO .⁴⁸ E_d — энергия донорного уровня, E_g — ширина запрещенной зоны.

Анализ данных спектроскопии полного импеданса показал, что взаимодействие с молекулами СО проявляется в виде дополнительных компонент емкости и сопротивления, отвечающих гетерогранице.⁴⁸ В работе⁴⁹ высказано предположение, что адсорбция молекул СО приводит к возникновению дополнительных граничных состояний на границе раздела CuO/ZnO, через которые может происходить туннелирование носителей заряда, обуславливающее появление дополнительной компоненты тока.

Повышение чувствительности к СО может быть достигнуто за счет легирования слоя CuO щелочными металлами.⁶⁷ Катионы металлов увеличивают концентрацию хемосорбированных молекул СО, выступая в качестве дополнительных адсорбционных мест. Другой способ — отжиг слоя CuO в инертной атмосфере при 850°C,⁴⁹ при котором происходит частичное восстановление CuO и увеличение концентрации дефектов Cu⁺, также служащих адсорбционными местами для молекул СО.

Чувствительность гетеропереходов CuO/ZnO к влажности проявляется уже при комнатной температуре. Изменение относительной влажности от 0 до 90% приводит к изменению прямого тока на 2 порядка, причем индивидуальные слои как CuO, так и ZnO нечувствительны к влажности. В качестве особенности отмечено наличие максимума на зависимости чувствительности I_{H_2O}/I_{dry} (I_{H_2O} — ток во влажном воздухе, I_{dry} — ток в сухом воздухе) от потенциала, который авторы статьи⁵⁰ связали с электролизом молекул воды. Схематически механизм газовой чувствительности представлен на рис. 26. Можно выделить два основных процесса:⁵³



В соответствии с данным механизмом поверхность оксидов непрерывно освобождается от адсорбированных молекул воды. Это позволяет снизить время релаксации для данного гетероперехода.

Аналогичной чувствительностью к влажности обладает гетеропереход La_2CuO_4/ZnO ,⁵³ причем для него наблюдалось увеличение прямого тока на 4 порядка при изменении относительной влажности от 0 до 95%.

Гетероструктуры CuO/SnO₂ (рис. 27) получены методом магнетронного распыления металлов с последующим окислением.^{54,55} Условия окислительного отжига, а также электрические свойства пленок CuO и гетероструктур CuO/SnO₂, определенные на каждой из последовательных стадий

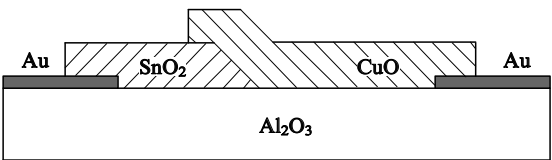


Рис. 27. Схема гетероструктуры CuO/SnO₂.

Таблица 4. Электрические свойства гетероструктур CuO/SnO₂ и пленок CuO на различных стадиях окислительного отжига.⁵⁵

Стадия	T, °C (см. ^а)	t, ч (см. ^б)	Сопротивление при 25°C, Ом		E _a , эВ	
			CuO	CuO/SnO ₂	CuO	CuO/SnO ₂
0	—	—	1.0	1.5	—	—
1	300	4	5.1 · 10 ⁶	2.3 · 10 ⁶	0.22	—
2	300	2	1.5 · 10 ⁶	1.8 · 10 ⁶	—	—
3	400	10	1.9 · 10 ⁵	3.1 · 10 ⁵	0.16	0.14
4	450	10	1.5 · 10 ⁵	7.3 · 10 ⁵	—	—
5	500	10	1.3 · 10 ⁵	2.2 · 10 ⁷	0.14	0.19

^а Температура отжига. ^б Длительность отжига.

отжига, представлены в табл. 4. Сопротивление пленок CuO в зависимости от стадии отжига меняется немонотонно. Вследствие частичного окисления металлических пленок на первой стадии отжига (300°C, 4 ч) увеличивается сопротивление. Последующее окисление при 400 (10 ч) и 500°C (10 ч) сопровождается уменьшением сопротивления. Температурные зависимости относительного сопротивления $R_r = R(T)/R_{260K}$ пленок CuO представлены на рис. 28. Линейность зависимостей в координатах $\ln(R_r) - 1/T$ свидетельствует об активационном механизме проводимости. Значения энергии активации E_a, рассчитанные из выражения

$R \propto \frac{E_a}{RT},$

уменьшаются после каждой стадии отжига (см. табл. 4).

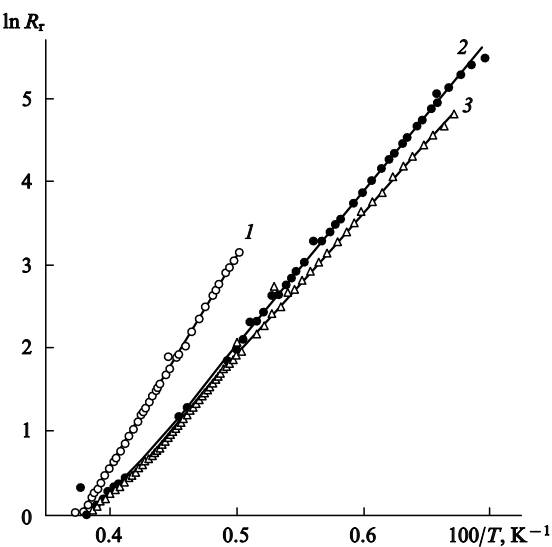


Рис. 28. Температурные зависимости относительного сопротивления пленок CuO на первой (1), третьей (2) и пятой (3) стадиях отжига.⁵⁵

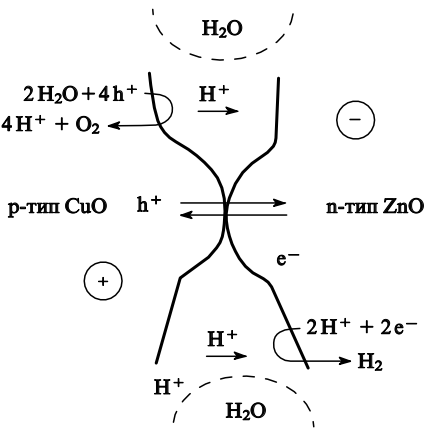


Рис. 26. Схема, иллюстрирующая механизм транспорта носителей через гетерограницу CuO/ZnO в присутствии паров воды.⁵³

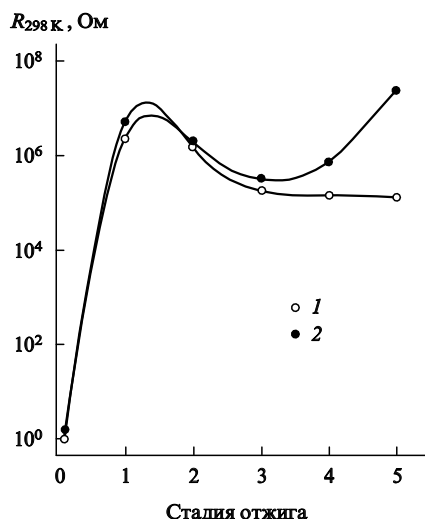


Рис. 29. Изменение сопротивления ($T = 298\text{ K}$) пленок CuO (1) и гетероструктур CuO/SnO₂ (2) на разных стадиях отжига.⁵⁵

На начальном этапе отжига (стадии 1–3) сопротивление гетероструктур коррелирует с данными, полученными для пленок CuO (рис. 29). Дальнейшее окисление приводит к существенному росту сопротивления гетероструктур. Температурные зависимости относительного сопротивления гетероструктур после третьей стадии и полного окисления при 500°C представлены на рис. 30. Увеличение сопротивления сопровождается ростом энергии активации. Температурные зависимости сопротивления гетероструктуры CuO/SnO₂ после отжига при 400°C и пленки CuO после полного окисления при 500°C совпадают (см. рис. 30).

Исследование распределения элементов по толщине методом масс-спектрометрии вторичных нейтральных частиц показало,⁵⁵ что в гетероструктурах CuO/SnO₂ можно выделить три области, соответствующие CuO, SnO₂ и переходному слою на границе CuO/SnO₂. Следовательно, для описания проводимости CuO/SnO₂ можно предложить эквивалентную схему, включающую последовательно соединенные резисторы, соответствующие CuO (R1), переходному

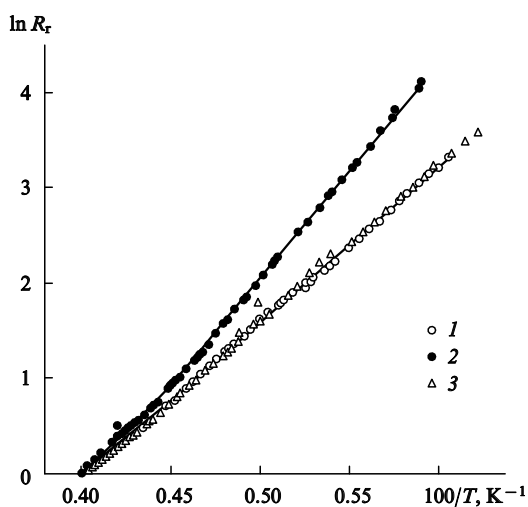


Рис. 30. Температурные зависимости относительного сопротивления образцов CuO/SnO₂ (1), CuO/SnO₂ (2), пленки CuO (3) на третьей (1) и пятой (2, 3) стадиях отжига.⁵⁵

слою SnO₂(CuO) (R2) и SnO₂ (R3). Немонотонное изменение сопротивления гетероструктуры в целом во время окислительного отжига определяется вкладом различных частей структуры в интегральную величину сопротивления. На начальных стадиях окисления (стадии 1–3) наиболее резистивным элементом гетероструктуры является пленка CuO. При дальнейшем увеличении температуры и длительности отжига формируется переходный слой SnO₂(CuO), сопротивление которого определяет электропроводность гетероструктуры в целом. Высокое сопротивление SnO₂(CuO) может быть обусловлено как эффектом компенсации собственных донорных дефектов SnO₂ (вакансий кислорода) примесными акцепторными центрами Cu_{Sn}, так и возникновением барьеров на границах кристаллических зерен n-SnO₂/p-CuO.

Необходимо отметить, что на всех этапах отжига гетероструктуры CuO/SnO₂ имеют линейные вольт-амперные характеристики, хотя слои CuO и SnO₂ характеризуются p- и n-типом проводимости соответственно. Этот эффект может быть обусловлен как формированием переходного слоя, так и нанометровыми размерами зерен контактирующих слоев CuO и SnO₂. Влияние наноструктуры на электрический транспорт в полупроводниках исключительно сильно. Так, золотые контакты, нанесенные на нанокристаллический

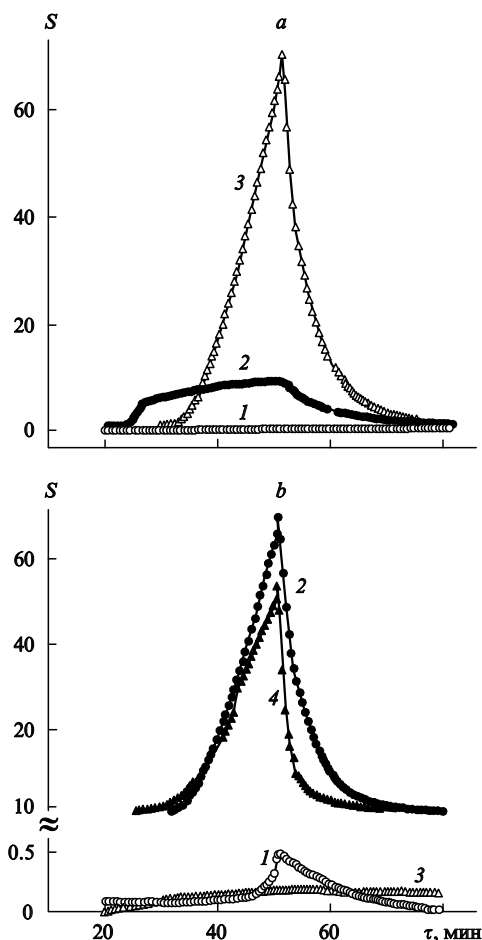


Рис. 31. Чувствительность материалов по отношению к 16.6 млн⁻¹ H₂S в азоте при 150°C.⁵⁵

a — гетероструктуры CuO/SnO₂ на третьей (1), четвертой (2) и пятой (3) стадиях отжига; b — гетероструктуры CuO/SnO₂ на третьей (1) и пятой (2) стадиях отжига, пленки CuO (3) на пятой стадии отжига и пленки SnO₂(CuO) (4).

SnO_2 , имеют омический характер, в то время как золото на монокристаллическом SnO_2 формирует барьер Шоттки величиной 0.5 эВ.¹¹⁴ Таким образом, поверхность раздела между нанокристаллическими материалами может быть прозрачной для туннелирования носителей заряда.

Сенсорный сигнал гетероструктур CuO/SnO_2 на различных стадиях окислительного отжига определен по отношению к газовой смеси, содержащей $16.6 \text{ млн}^{-1} \text{ H}_2\text{S}$ в азоте. После отжига при 400°C гетероструктуры CuO/SnO_2 не обладают чувствительностью к сероводороду (см. кривые 1 на рис. 31,а,б). Повышение температуры отжига приводит к появлению и усилению сенсорного сигнала (кривые 2 и 3 на рис. 31,а), максимум которого $S = 10^2$ наблюдается после полного окисления гетероструктур при 500°C в течение 10 ч. Это значение сравнимо с величиной сенсорного сигнала, полученной для объемно-легированных пленок $\text{SnO}_2(\text{CuO})$ (кривая 4 на рис. 31,б). Необходимо отметить, что пленки CuO не проявляют сенсорной чувствительности даже после полного окисления (кривая 3 на рис. 31,б). Эти факты указывают на то, что гетероструктуры проявляют сенсорные свойства по отношению к H_2S только после формирования переходного слоя $\text{SnO}_2(\text{CuO})$, ответственного за формирование сенсорного сигнала. В тот момент, когда переходный слой становится самым резистивным элементом эквивалентной схемы, появляется сенсорная чувствительность, причем сигнал достигает максимума при наибольшем сопротивлении гетероструктуры.

IV. Заключение

Накопленные к настоящему времени данные о свойствах материалов на основе неорганических структур свидетельствуют о том, что границы раздела в них исключительно чувствительны к состоянию окружающей среды. Современные технологии предоставляют широкие возможности для дизайна границ раздела, особенно в тонкопленочных структурах на основе материалов с различающимися электронными свойствами. Подавляющее большинство современных работ посвящено МДП-структурам на основе металлов, обладающих каталитическими свойствами, для которых механизм сенсорной чувствительности достаточно хорошо изучен. Тем не менее представляют интерес и структуры другого типа, например на основе полупроводниковых оксидов. Применение пористых нанокристаллических полупроводниковых оксидов с большой удельной поверхностью ($150\text{--}200 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$) позволит увеличить число материалов для газовых сенсоров.

Следует отметить, что структуры с гетеропереходами существенно расширяют возможности регистрации и расшифровки полезного сигнала чувствительных элементов газовых сенсоров. Такие структуры — более сложные системы по сравнению с простым резистивными датчиками — имеют ряд преимуществ. Основным достоинством является существенно больший объем информации, которую можно читать, а в некоторых случаях и запоминать. Информационный объем определяется возможностью регистрации резистивных и емкостных откликов, каждый из которых характеризуется полевыми и частотными зависимостями. Таким образом, структура как единый элемент может заменить линейку или даже матрицу, составленную из резистивных датчиков.

Несомненно, что в настоящее время, наряду с определенными достижениями в области использования структур с гетеропереходами в качестве чувствительных элементов газовых сенсоров, предстоит еще многое сделать. Потребуется немало усилий, чтобы решить проблему нестабильности параметров структур, обусловленную процессами их деградации. Большое значение имеют также разработки

методов быстрого сброса накопленного сигнала при комнатной температуре. В этом плане чрезвычайно интересны данные по гашению сигнала импульсами электрического поля.

Отмечая важность прикладных аспектов, нельзя оставить без внимания фундаментальные проблемы, возникающие при исследовании границ раздела в условиях газовой адсорбции, которые имеют междисциплинарный характер. Исследование химических и физических механизмов процессов, протекающих в структурах в статических и высокочастотных полях в газовой атмосфере разного состава, позволит найти новые области их практического применения.

Обзор подготовлен при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 03-03-32586) и Министерства науки (грант Президента РФ № МК-1710.2003.03).

Литература

1. T.Seiyama, A.Kato, K.Fujiishi, M.Nagatani. *Anal. Chem.*, **34**, 1502 (1962)
2. В.Ф.Киселев. *Поверхностные явления в полупроводниках и диэлектриках*. Наука, Москва, 1970
3. *Solid State Chemical Sensors*. (Ed. J.Janata). Academic Press, New York, 1985
4. *In Sensors, a Comprehensive Survey. Vol. 2. Pt. 1.* (Eds W.Göpel, J.Hesse, J.N.Zemel). Wiley-VCH, Weinheim, 1991
5. Б.Ф.Мясоедов, А.В.Давыдов. *Журн. аналит. химии*, **45**, 1259 (1990)
6. Э.Е.Гутман. *Журн. физ. химии*, **58**, 801 (1984)
7. *Solid State Gas Sensors*. (Eds P.T.Moseley, B.C.Tofield). Alan Higer, Bristol; Philadelphia, 1987
8. *Chemical Sensor Technology*. (Ed. T.Seiyama). Elsevier, Amsterdam, 1988
9. W.Göpel. *Sens. Actuators B*, **16**, 167 (1989)
10. W.Göpel, K.D.Schierbaum. *Sens. Actuators B*, **26–27**, 1 (1995)
11. P.T.Moseley. *Meas. Sci. Technol.*, **8**, 223 (1997)
12. J.Watson, K.Ihokura. *Mater. Res. Soc. Bull.*, **24**, 14 (1999)
13. Y.Shimizu, M.Egashira. *Mater. Res. Soc. Bull.*, **24**, 18 (1999)
14. G.Martinelli, M.C.Carotta, E.Traversa, G.Ghiotti. *Mater. Res. Soc. Bull.*, **24**, 30 (1999)
15. N.Barsân, M.Schweizer-Berberich, W.Göpel. *Fresenius J. Anal. Chem.*, **365**, 287 (1999)
16. D.E.Williams. *Sens. Actuators B*, **57**, 1 (1999)
17. N.Barsân, U.Weimar. *J. Electroceram.*, **7**, 143 (2001)
18. N.Yamazoe, J.Tamaki, N.Miura. *Mater. Sci. Eng., B*, **41**, 178 (1996)
19. C.Malagu, V.Guidi, M.Stefancich, M.C.Carotta, G.Martinelli. *J. Appl. Phys.*, **91**, 808 (2002)
20. I.Lundstrom. *Sens. Actuators B*, **1**, 403 (1981)
21. I.Lundstrom, D.Soberberg. *Sens. Actuators B*, **2**, 105 (1981/1982)
22. J.Fogelberg, H.Dannetun, I.Lundstrom, L.G.Petersson. *Vacuum*, **41**, 705 (1990)
23. V.I.Filippov, A.A.Terentjev, S.S.Yakimov. *Sens. Actuators B*, **28**, 55 (1995)
24. L.G.Ekedal, M.Eriksson, I.Lundstrom. *Acc. Chem. Res.*, **31**, 249 (1998)
25. I.Lundstrom. *Sens. Actuators B*, **56**, 75 (1996)
26. P.Tobias, P.Martensson, A.Baranzah, P.Salomonsen, I.Lundstrom, L.Abom, A.Lloyd-Spetz. *Sens. Actuators B*, **47**, 125 (1998)
27. R.B.Vasiliev, M.N.Rumyantseva, L.I.Ryabova, B.A.Akimov, M.Labeau, M.Langlet, A.M.Gaskov. *Mater. Sci. Eng., B*, **77**, 106 (2000)
28. B.Keramati, J.N.Zemel. *J. Appl. Phys.*, **53**, 1091 (1982)
29. A.D'Amico, G.Fortunato, G.Petrocco, C.Coluzza. *Appl. Phys. Lett.*, **42**, 964 (1983)
30. A.D'Amico, G.Fortunato, G.Petrocco, C.Coluzza. *Sens. Actuators B*, **4**, 349 (1983)
31. B.Keramati, J.N.Zemel. *J. Appl. Phys.*, **53**, 1100 (1982)
32. W.P.Kang, C.K.Kim. *Sens. Actuators B*, **22**, 47 (1994)
33. W.P.Kang, C.K.Kim. *Appl. Phys. Lett.*, **63**, 421 (1993)

34. W.P.Kang, J.F.Xu, B.Lalevic, T.L.Poteat. *Sens. Actuators*, **12**, 349 (1987)
35. S.J.Fonash, Z.Li, M.J.O'Leary. *J. Appl. Phys.*, **58**, 4415 (1985)
36. D.Dwivedi, R.Dwivedi, S.K.Srivastava. *Microelectron. J.*, **29**, 445 (1998)
37. U.Hoefer, H.Bottner, E.Wagner, C.D.Kohl. *Sens. Actuators, B*, **47**, 213 (1998)
38. K.D.Schierbaum, U.K.Kimer, W.Göpel. *Sens. Actuators, B*, **4**, 87 (1991)
39. J.N.Zemel, B.Keramati, C.W.Spivak, A.D'Amico. *Sens. Actuators*, **1**, 427 (1981)
40. W.Zhang, H.Uchida, T.Katsube, T.Nakatsubo, Y.Nishioka. *Sens. Actuators, B*, **49**, 58 (1998)
41. M.N.Rumyantseva, A.M.Gaskov, L.I.Ryabova, J.P.Senateur, B.Chenevier, M.Labeau. *Mater. Sci. Eng., B*, **41**, 333 (1996)
42. A.S.Ryzhikov, R.B.Vasiliev, M.N.Rumyantseva, L.I.Ryabova, G.A.Dosovitsky, A.M.Gilmutdinov, V.F.Kozlovsky, A.M.Gaskov. *Mater. Sci. Eng., B*, **96**, 268 (2002)
43. S.J.Jung, H.Ohsawa, Y.Nakamura, H.Yanagida, K.Hasumi, O.Okada. *J. Electrochem. Soc.*, **141**, L53 (1994)
44. Y.Nakamura, H.Zhuang, A.Kishimoto, O.Okada, H.Yanagida. *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 632 (1998)
45. S.T.Jun, G.M.Choi. *Sens. Actuators, B*, **17**, 175 (1994)
46. K.Hikita, M.Miyayama, H.Yanagida. *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**, 1961 (1994)
47. D.J.Choi, G.M.Choi. *Sens. Actuators, B*, **69**, 120 (2000)
48. K.Hikita, M.Miyayama, H.Yanagida. *J. Am. Ceram. Soc.*, **78**, 865 (1995)
49. Y.Ushio, M.Miyayama, H.Yanagida. *Sens. Actuators, B*, **17**, 221 (1994)
50. D.J.Yoo, S.J.Park. *J. Electrochem. Soc.*, **143**, L89 (1996)
51. Y.Ushio, M.Miyayama, H.Yanagida. *Sens. Actuators, B*, **12**, 135 (1993)
52. O.Makimoto, T.Arakawa. *Sens. Actuators, B*, **13–14**, 585 (1993)
53. E.Traversa. *J. Am. Ceram. Soc.*, **78**, 2625 (1995)
54. R.B.Vasiliev, M.N.Rumyantseva, N.V.Yakovlev, A.M.Gaskov. *Sens. Actuators, B*, **50**, 187 (1998)
55. R.B.Vasiliev, M.N.Rumyantseva, S.E.Podguzova, A.S.Ryzhikov, L.I.Ryabova, A.M.Gaskov. *Mater. Sci. Eng., B*, **56**, 263 (1999)
56. M.N.Rumyantseva, M.Labeau, J.P.Senateur, G.Delabouglise, M.N.Boulova, A.M.Gaskov. *Mater. Sci. Eng., B*, **41**, 228 (1996)
57. A.L.Spetz, L.Uneus, H.Svenningstorp, P.Tobias, L.G.Ekendahl, O.Larsson, A.Goras, S.Savage, C.Harris, P.Martensson, R.Wigren, P.Salomonsson, B.Haggendahl, P.Ljung, M.Mattsson, I.Lundstrom. *Phys. Status Solidi A*, **185**, 15 (2001)
58. T.Rantala, V.Lantto. *Surf. Sci.*, **352–354**, 765 (1996)
59. G.Blazer, T.Ruhl, C.Diehl, M.Ulrich, D.Kohl. *Physica A*, **266**, 218 (1999)
60. J.N.Zemel. *Thin Solid Films*, **163**, 189 (1988)
61. S.Strassler, A.Reis. *Sens. Actuators, B*, **4**, 465 (1983)
62. P.K.Clifford, D.T.Tuma. *Sens. Actuators, B*, **3**, 233 (1982/1983)
63. Ф.Бехштедт, Р.Эндрейн. *Поверхности и границы раздела полупроводников*. Мир, Москва, 1990
64. V.E.Henrich, P.A.Cox. *The Surface Science of Metal Oxides*. Cambridge University Press, Cambridge, 1996
65. H.Idriss, M.A.Barteau. *Adv. Catal.*, **45**, 261 (1999)
66. А.Мэни. В кн. *Новое в исследовании поверхности твердого тела. Т. 2*. (Под ред. Т.Джайдевайя, Р.Ванселова). Мир, Москва, 1977. С. 306
67. Э.Зенгуил. *Физика поверхности*. Мир, Москва, 1990
68. D.Kohl. *Sens. Actuators*, **18**, 71 (1989)
69. H.Geistlinger. *Sens. Actuators, B*, **17**, 47 (1993)
70. K.Mukae. *Key Eng. Mater.*, **125–126**, 317 (1997)
71. E.Souteyrand. In *Les Capteurs Chimiques*. (Ed. C.Pijolat). CMC2, Lyon, 1997. P. 52
72. И.А.Мясников, В.Я.Сухарев, Л.Ю.Куприянов, С.А.Завьялов. *Полупроводниковые сенсоры для физико-химических исследований*. Наука, Москва, 1991
73. K.S.Weissenrieder, J.Muller. *Thin Solid Films*, **300**, 30 (1997)
74. V.Demarne, A.Grisel, R.Sanjines, D.Rosenfeld, F.Levy. *Sens. Actuators, B*, **47**, 704 (1992)
75. R.Sanjines, V.Demarne, F.Levy. *Thin Solid Films*, **193/194**, 935 (1990)
76. T.Rantala, V.Lantto, T.Rantala. *Sens. Actuators, B*, **47**, 59 (1998)
77. J.F.McAller, P.T.Moseley, J.O.Norris, D.E.Williams. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **83**, 1323 (1987)
78. V.Lantto, P.Romppainen, S.Leppavuori. *Sens. Actuators, B*, **14**, 149 (1988)
79. P.K.Clifford, D.T.Tuma. *Sens. Actuators, B*, **3**, 255 (1982/1983)
80. R.Sanjines, F.Levy, V.Demarne, A.Grisel. *Sens. Actuators, B*, **1**, 176 (1990)
81. G.Sberveglieri, G.Faglia, S.Gropelli, P.Nelli, A.Taroni. *Sens. Actuators, B*, **7**, 721 (1992)
82. J.H.Hwang, D.S.McLachlan, T.O.Mason. *J. Electroceram.*, **3**, 7 (1999)
83. M.J.Verkerk, B.J.Middelhuis, A.J.Burgraaf. *Solid State Ionics*, **6**, 159 (1982)
84. A.Tadeev. *These*. INPG, Grenoble, 1999
85. S.R.Vishwakarma, Rahmatullah, H.C. Prasad. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **26**, 959 (1993)
86. С.В.Слободчиков, Х.М.Салихов, Е.В.Руссу. *Физика и техника полупроводников*, **33**, 435 (1999)
87. С.В.Слободчиков, Х.М.Салихов, Е.В.Руссу. *Физика и техника полупроводников*, **35**, 479 (2001)
88. H.Dib, Z.Benamara, A.Boudissa, B.Zebentout, R.Naoum, F.Raoult. *Microelectron. J.*, **30**, 679 (1999)
89. K.Suga, N.Koshizaki, K.Yasumoto, E.Smela. *Sens. Actuators, B*, **13–14**, 598 (1993)
90. U.R.Chaudhuri, K.Ramkumar, M.Satyam. *J. Appl. Phys.*, **66**, 1748 (1989)
91. Р.Б.Васильев, А.М.Гасков, М.Н.Румянцева, А.С.Рыжиков, Л.И.Рябова, Б.А.Акимов. *Физика и техника полупроводников*, **34**, 993 (2000)
92. Р.Б.Васильев, А.М.Гасков, М.Н.Румянцева, Л.И.Рябова, Б.А.Акимов. *Физика и техника полупроводников*, **35**, 436 (2001)
93. R.B.Vasiliev, L.I.Ryabova, M.N.Rumyantseva, A.M.Gaskov, B.A.Akimov. *Phys. Status Solidi A*, **188**, 1093 (2001)
94. М.Н.Румянцева, О.В.Сафонова, М.Н.Булова, Л.И.Рябова, А.М.Гасков. *Изв. АН. Сер. хим.*, **52**, 1151 (2003)
95. H.Yan, G.H.Chen, W.K.Man, S.P.Wong, R.W.M.Kwok. *Thin Solid Films*, **326**, 88 (1998)
96. T.Hyodo, T.Mori, A.Kawahara, H.Katsuki, Y.Shimizu, M.Egashira. *Sens. Actuators, B*, **77**, 41 (2001)
97. M.Eriksson, L.G.Ekedal. *Sens. Actuators, B*, **42**, 217 (1997)
98. I.Lundstrom, A.Spetz, F.Winquist, U.Ackelid, H.Sundgren. *Sens. Actuators, B*, **1**, 15 (1990)
99. M.Langlet, C.Vautey, N.Primeau. *Thin Solid Films*, **310**, 47 (1997)
100. M.Burgos, M.Langlet, C.Vautey. *Thin Solid Films*, **347**, 184 (1999)
101. K.Vanheusden, S.P.Karna, R.D.Pugh, W.L.Warren, D.M.Fleetwood, R.A.B.Devine, A.H.Edwards. *Appl. Phys. Lett.*, **72**, 28 (1998)
102. K.Vanheusden, W.L.Warren, R.A.B.Devine, D.M.Fleetwood, J.R.Schwank, M.R.Shaneyfelt, P.S.Winokur, Z.J.Lemnios. *Nature (London)*, **386**, 587 (1997)
103. T.Fare, A.Spetz, M.Armagarth, I.Lundstrom. *Sens. Actuators*, **14**, 369 (1988)
104. Y.Gurbuz, W.P.Kang, J.L.Davidson, D.V.Kerns. *Sens. Actuators, B*, **35–36**, 303 (1996)
105. A.Golan, J.Bregman, Y.Shapira, M.Eizenberg. *J. Appl. Phys.*, **69**, 1494 (1991)
106. Б.А.Акимов, А.В.Албул, А.М.Гасков, В.Ю.Ильин, М.Лабо, М.Н.Румянцева, Л.И.Рябова. *Физика и техника полупроводников*, **31**, 400 (1997)
107. Б.А.Акимов, А.М.Гасков, М.Лабо, С.Е.Подгузова, М.Н.Румянцева, Л.И.Рябова, А.В.Тадеев. *Физика и техника полупроводников*, **33**, 205 (1999)
108. S.Samson, C.G.Fonstad. *J. Appl. Phys.*, **44**, 4618 (1973)
109. M.Gaidi, M.Labeau, B.Chenevier, J.L.Hazemann. *Sens. Actuators, B*, **48**, 277 (1998)
110. J.P.Donnely, A.G.Milnes. *IEEE Trans. Electron Devices*, **14**, 63 (1967)

111. M.J.Madou, B.H.Loo, K.W.Frese, S.R.Morrison. *Surf. Sci.*, **108**, 135 (1981)
112. A.Turut, M.Saglam, H.Efeoglu, N.Yalcin, M.Yildirim, B.Abay. *Physica B*, **205**, 41 (1995)
113. J.A.Agapito, J.P.Santos. *Sens. Actuators, B*, **31**, 93 (1996)
114. C.J.Fonstad, R.H.Rediker. *J. Appl. Phys.*, **42**, 2911 (1971)

INORGANIC STRUCTURES AS MATERIALS FOR GAS SENSORS

R.B.Vasiliev, L.I.Ryabova, M.N.Rumyantseva, A.M.Gaskov

*Department of Chemistry and Department of Material Science, M.V.Lomonosov Moscow State University
Leninskie Gory, 119992 Moscow, Russian Federation, Fax +7 (095)939-0998*

Studies dealing with the design of new inorganic materials for gas sensors based on semiconductor structures are analysed. The influence of adsorbed molecules on the electronic state and the electrical conductivity of the surface and inner interfaces in semiconductor materials are discussed. The mechanism of gas sensitivity is considered in relation to metal/dielectric/semiconductor, semiconductor/dielectric/semiconductor, metal/semiconductor, and semiconductor/semiconductor. Specific properties of heterostructures based on nanocrystalline metal oxides on single-crystalline silicon substrates with a dielectric SiO₂ layer are noted. The sensor properties of the semiconductor structures in the detection of various molecules are described.

Bibliography — 114 references.

Received 9th March 2004