

# Влияние электроискровой обработки поверхности полупроводникового чувствительного слоя сенсора газа на его электрофизические свойства

С. А. Богданов, А. Г. Захаров, И. В. Писаренко

*Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Южный федеральный университет»,  
пер. Некрасовский, 44, г. Таганрог, 347928, ГСП-17А, Ростовская область, Россия,  
e-mail: [bogdanov\\_sa@mail.ru](mailto:bogdanov_sa@mail.ru)*

Исследуются особенности модификации состава и структуры поверхности кремния электроискровой обработкой (ЭИО) для формирования чувствительного слоя (ЧС) сенсора газа. Методами атомно-силовой микроскопии, динамической спектроскопии глубоких уровней и вольт-фарадных характеристик изучаются электрофизические свойства кремния, прошедшего обработку электроискровым разрядом с энергией 0,4 Дж никелевым электродом с последующим отжигом в атмосфере азота при температуре 1000°C в течение одного часа. Показано, что ЭИО кремния никелевым электродом приводит к развитому микрорельефу поверхности, изменяя более чем в восемь раз значение высоты неровности и более чем в 11 раз шероховатость поверхности. При этом происходит увеличение плотности поверхностных состояний на порядок до  $10^{13} \text{ см}^{-2} \text{ эВ}^{-1}$ . Кроме того, в запрещенной зоне кремния обнаружены акцепторные глубокие энергетические уровни (ГУ) с энергиями ионизации 0,24, 0,34, 0,40, 0,55 эВ. Возникающий на поверхности полупроводника изгиб энергетических зон (обусловленный неравномерным распределением ГУ, сформированных ЭИО, а также высокой плотностью поверхностных состояний) и развитый микрорельеф поверхности будут существенно влиять на сорбционные процессы на поверхности ЧС сенсоров газов, их чувствительность и селективность.

*Ключевые слова: сенсор газа, чувствительный слой, селективность, газовая чувствительность, морфология поверхности, электроискровая обработка, глубокий энергетический уровень, атомно-силовая микроскопия, динамическая спектроскопия глубоких энергетических уровней, плотность поверхностных состояний.*

УДК 53.087.4

## ВВЕДЕНИЕ

Принцип действия многих полупроводниковых сенсоров газов основан на изменении электрофизических свойств и характеристик чувствительного слоя в результате физико-химических процессов (сорбционные процессы, окислительно-восстановительные реакции и др.) на границе раздела чувствительный слой (ЧС) сенсора–газовая среда с участием анализируемого газа. Важную роль при этом играет явление газовой адсорбции, при котором частицы (молекулы, атомы, ионы) газа преимущественно накапливаются на поверхности ЧС и вступают с ней в связь [1, 2].

Химически адсорбированная на поверхности адсорбента частица газа и адсорбент формируют единую квантово-механическую систему. Помимо энергетических состояний, обусловленных хемосорбированными частицами, реальная поверхность адсорбента обладает также энергетическими состояниями «биографического» происхождения (поверхностные уровни Тамма и Шокли, структурные дефекты поверхности, примеси и др.), что вызывает локализацию заряда на ней и при отсутствии хемосорбированных частиц.

При электроискровой обработке (ЭИО) адсорбента могут происходить различные физико-химические превращения, обусловленные межэлектродной средой, режимами процесса и свойствами материала обрабатываемого электрода. В частности, восстанавливается нарушенный поверхностный слой. Толщина этого слоя при ЭИО кремния может составлять 1–2 мкм [3, 4]. Электроискровая обработка, по данным [5, 6], приводит к формированию в кремнии дополнительных акцепторных состояний, а также к возникновению слоя напряженного материала, который является источником дислокаций [7]. Кроме того, имеют место процессы, связанные с переносом материала обрабатываемого электрода при электроискровом разряде на полупроводниковую подложку, а следовательно, и появления, обусловленные материалом электрода, дополнительных глубоких энергетических уровней (ГУ) в запрещенной зоне полупроводника.

Появление анализируемого газа способствует перераспределению свободных носителей заряда между разрешенными зонами и локальными поверхностными энергетическими уровнями и, как следствие, к изменению электрофизических свойств ЧС, по характеру которого можно судить

о концентрации анализируемого газа в среде [8, 9].

Важная характеристика, от которой зависят многие поверхностные и объемные свойства ЧС, – это положение уровня Ферми относительно краев разрешенных зон. Согласно электронной теории адсорбции положение уровня Ферми определяет следующие хемосорбционные свойства поверхности адсорбента [10]: общее число частиц газа, химически связанных с поверхностью при заданных давлении и температуре; величину заряда поверхности при заданном ее заполнении хемосорбированными частицами; вероятность пребывания хемосорбированной частицы в состоянии «прочной» и «слабой» связи с поверхностью; реакционную способность хемосорбированной частицы; относительное содержание на поверхности обратимой и необратимой форм адсорбции (при определенных условиях). В объеме полупроводника положение уровня Ферми влияет на концентрацию свободных и локализованных носителей заряда, скорость рекомбинации носителей заряда, электропроводность (сопротивление) и др.

Решение задачи повышения адсорбционной чувствительности полупроводниковых сенсоров газа невозможно без интенсивного исследования методов управления свойствами поверхности полупроводников. Установлено, что образование гетероразмерных кластеров различного фазового состава и конфигураций на поверхности полупроводника существенно изменяет как его электронные, так и адсорбционные свойства [11, 12].

В качестве модельного материала, электрические свойства которого можно изменять в широких пределах, на этапе исследования общих физико-химических закономерностей адсорбционной чувствительности целесообразно использовать кремний.

Цель настоящей работы – исследование особенностей модификации состава и структуры поверхности кремния электроискровой обработкой для формирования чувствительного слоя сенсора газа.

Будем полагать, что электрофизические свойства полупроводникового ЧС изотропны и при любых взаимодействиях сенсора с газовой средой адсорбционное равновесие (равенство скоростей процессов адсорбции и десорбции) устанавливается практически мгновенно и потому кинетика адсорбции в дальнейшем не рассматривается. Интегральной характеристикой физико-химических процессов на поверхности ЧС условимся считать величину поверхностного потенциала.

Пластины кремния марки КЭФ-4,5 обработали электроискровым разрядом на установке [3] с

энергией 0,4 Дж никелевым электродом с последующим отжигом в атмосфере азота (при температуре 1000°C в течение одного часа). Далее на этих пластинах в стандартном технологическом процессе изготовили МДП-структуры. Кроме того, изготовили тестовые МДП-структуры на основе пластин кремния КЭФ-4,5 без проведения ЭИО. Толщина SiO<sub>2</sub> составляла в обоих случаях 230 нм.

После ЭИО и термического отжига проводилось исследование поверхности  $Z(x, y)$  кремниевых пластин методом атомно-силовой микроскопии. Гистограммы плотности распределений функций  $Z(x, y)$  по высоте неровности приведены на рис. 1, 2.

Согласно результатам исследования атомно-силовой микроскопии ЭИО существенно влияет на морфологию поверхности ЧС – максимальное значение высоты неровности составляет 473 нм, среднее ее значение – 250 нм, шероховатость поверхности – 239 нм. В свою очередь максимальная высота неровности для пластин, не прошедших ЭИО, составила 54 нм, а среднее ее значение и шероховатость поверхности – 20 и 27 нм соответственно.

Известно, что развитый микрорельеф поверхности полупроводника может существенно влиять на газовую чувствительность сенсоров на его основе [13].

Таким образом, с помощью ЭИО возможна модификация поверхности чувствительного слоя сенсора газа с целью увеличения его газовой чувствительности.

Вольт-фарадные характеристики (ВФХ) тестовых МДП-структур, сформированных на пластинах кремния после ЭИО и без нее, приведены на рис. 3.

Полученные ВФХ МДП-структур позволяют выполнить исследование параметров глубоких энергетических уровней в запрещенной зоне кремния, прошедшего ЭИО, методом динамической спектроскопии глубоких уровней (ДСГУ) [14]. Из ДСГУ-спектра видно наличие глубоких энергетических уровней в запрещенной зоне кремния, проявивших себя в области температур от минус 100°C до плюс 10°C.

На рис. 4 видно наличие четырех пиков, соответствующих акцепторным ГУ с энергиями ионизации ( $E_C - E_{i1} = 0,24$  эВ,  $E_C - E_{i2} = 0,34$  эВ,  $E_C - E_{i3} = 0,40$  эВ,  $E_C - E_{i4} = 0,55$  эВ), близкими к известным из литературы параметрам ГУ никеля в кремнии [15], а также ГУ, обусловленных наличием в кремнии дислокаций [3, 5, 6].

Оценка плотности поверхностных состояний на границе раздела диэлектрик-полупроводник проводилась дифференциальным методом [16], основанным на сравнении экспериментальной

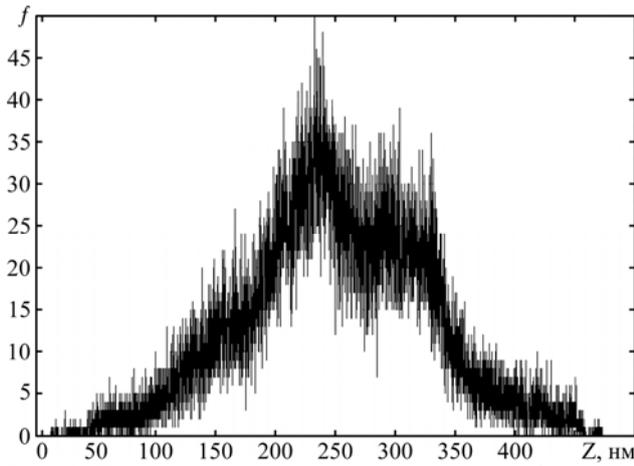


Рис. 1. Гистограмма плотности распределения функции  $Z(x, y)$  по высоте неровности для поверхности кремния, прошедшего ЭИО.

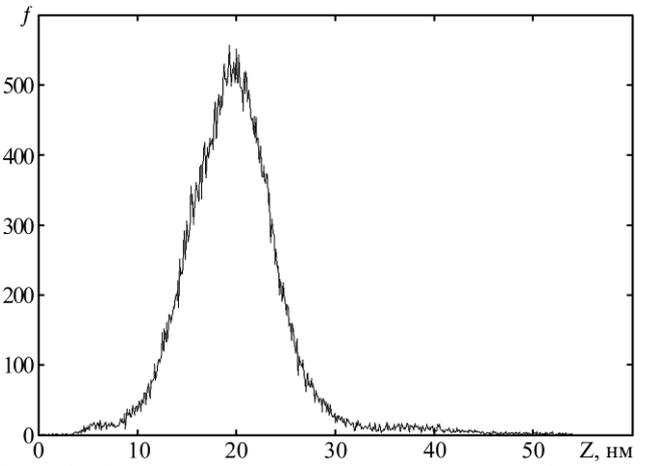


Рис. 2. Гистограмма плотности распределения функции  $Z(x, y)$  по высоте неровности для поверхности кремния без ЭИО.

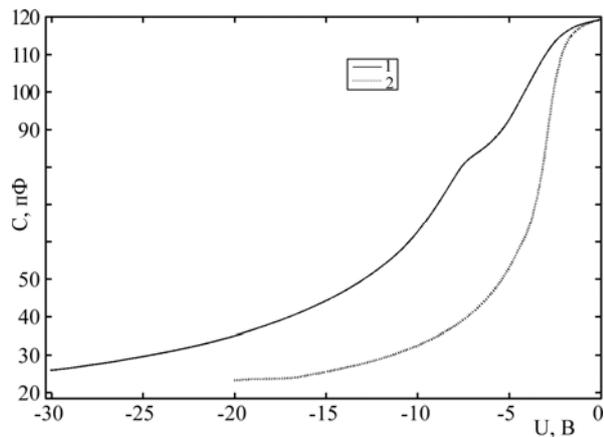


Рис. 3. Вольт-фарядные характеристики тестовых МДП-структур: 1 – после ЭИО; 2 – без ЭИО.

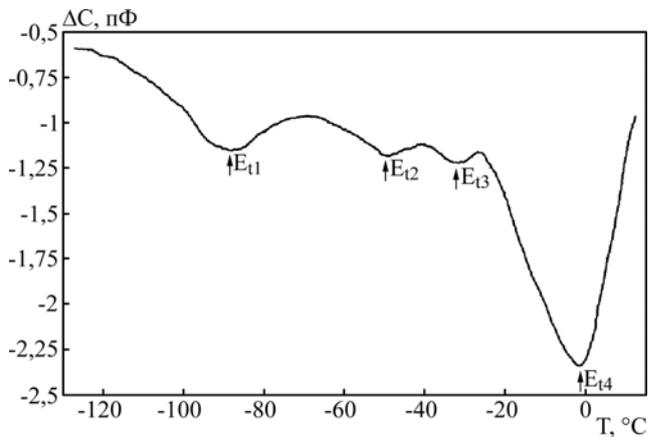


Рис. 4. ДСГУ-спектр кремния, обработанного электроискровым разрядом никелевым электродом.

высокочастотной емкости МДП-структуры с теоретической расчетной емкостью ее модели для двух случаев. При этом предполагалось отсутствие зарядового взаимодействия между ГУ.

В первом случае при моделировании теоретической вольт-фарядной характеристики глубокие энергетические уровни не учитывались, а во втором случае учитывалось влияние ГУ в соответствии с моделью, предложенной в [17].

Полученные распределения плотности поверхностных состояний  $N_{SS}$  от величины поверхностного потенциала  $\phi_s$  показаны на рис. 5. Плотность поверхностных состояний находится в соответствии с пределом Вейца [18] и достигает значений  $10^{12} - 10^{13} \text{ см}^{-2}$ , что позволяет оценить величину максимального поверхностного потенциала [19]. При оценке  $N_{SS}(\phi_s)$  пространственное распределение ГУ в полупроводнике принималось равномерным, что может в первом приближении объяснить появление минимума при поверхностном потенциале  $\phi_s \approx 0,25 \text{ В}$  на распределении  $N_{SS}(\phi_s)$  (рис. 5).

Оценим влияние ГУ, обусловленных ЭИО кремния никелевым электродом, на распределение потенциала  $\phi(x)$  в ЧС сенсора газа с учетом

возможного перераспределения атомов никеля в результате ЭИО и последующего термического отжига. Будем считать, что результирующее распределение атомов никеля по координате имеет следующий вид:

$$N(x) = N_s \exp(-\alpha x), \quad (1)$$

где  $N_s$  – концентрация примесных атомов на поверхности полупроводника;  $\alpha$  – коэффициент, характеризующий скорость изменения концентрации атомов в объеме полупроводника.

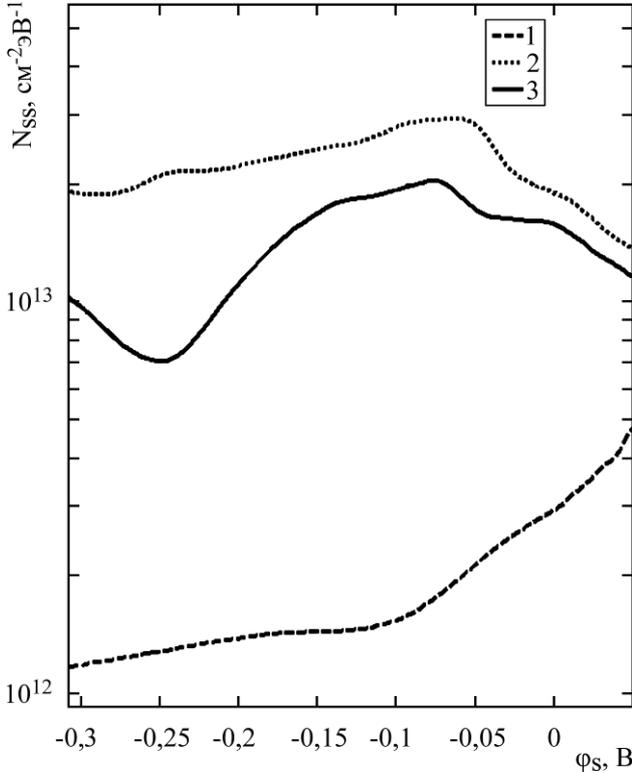
Уравнение Пуассона, решение которого позволяет найти  $\phi(x)$ , имеет вид

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} = -\frac{q}{\epsilon \epsilon_0} (p - n + N_d^+ - N_{ta1}^- - N_{ta2}^- - N_{ta3}^- - N_{ta4}^-), \quad (2)$$

где  $\epsilon_0$  – электрическая постоянная вакуума;  $\epsilon$  – диэлектрическая проницаемость полупроводникового материала;  $q$  – элементарный заряд;  $p, n$  – концентрации свободных носителей заряда – дырок и электронов соответственно;  $N_d^+$  – концентрация ионизированных атомов донорной легирующей примеси;  $N_{ta1}^-, N_{ta2}^-, N_{ta3}^-, N_{ta4}^-$  –

концентрации акцепторных ГУ, обусловленных ЭИО, распределение которых по координате определяется выражением (1), а степень ионизации выражением

$$f(E_i, \varphi) = \frac{\gamma_n n + \gamma_p p_1}{\gamma_n (n + n_1) + \gamma_p (p + p_1)}. \quad (3)$$

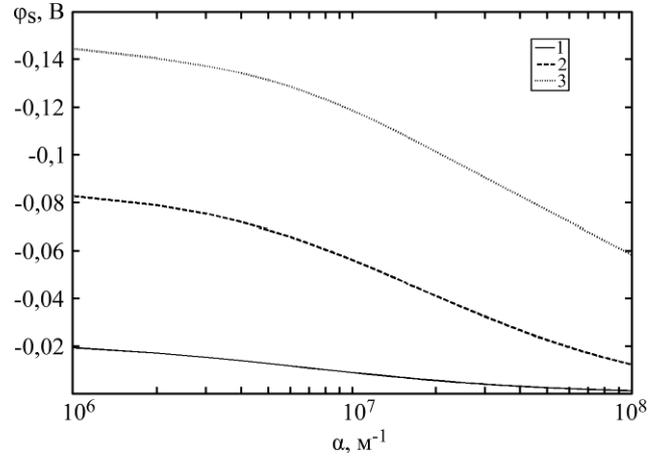


**Рис. 5.** Зависимость плотности поверхностных состояний от величины поверхностного потенциала: 1 – для МДП-структуры без ЭИО; 2, 3 – для МДП-структуры, сформированной на кремнии, обработанном электроискровым разрядом никелевым электродом (2 – модель не учитывает ГУ; 3 – учитывает ГУ).

В выражении (3):  $\gamma_n = \sigma_n V_n$ ,  $\gamma_p = \sigma_p V_p$  – скорости термического захвата электронов и дырок ГУ, определяемые через сечения захвата носителей заряда, и их средние значения тепловых скоростей движения;  $n_1 = N_C \exp((E_i - E_C)/kT)$  – концентрация электронов в зоне проводимости при  $E_F = E_i$ ;  $p_1 = N_V \exp((E_V - E_i)/kT)$  – концентрация дырок в валентной зоне при  $E_F = E_i$ . Известно [20], что отношение термических скоростей захвата электронов и дырок в большинстве случаев можно описать следующими неравенствами:  $1 \leq \gamma_n/\gamma_p \leq 100$  для акцепторного ГУ и  $0,01 \leq \gamma_n/\gamma_p \leq 1$  для донорного ГУ. В связи с этим ограничимся рассмотрением таких акцепторных ГУ, для которых выполняется равенство  $\gamma_n/\gamma_p = 1$ .

При наличии в полупроводнике многозарядных примесных центров, формирующих в запрещенной зоне полупроводника несколько глубоких энергетических уровней (ГУ), для определения их степени ионизации следует использо-

вать методику, рассмотренную в [21]. Уравнение Пуассона (2) с учетом (1) и (3) решалось численно конечно-разностным методом. Рассчитанная зависимость величины поверхностного потенциала от параметра  $\alpha$  функции распределения ГУ (1) при  $N_d^+ = 10^{15} \text{ см}^{-3}$  приведена на рис. 6.



**Рис. 6.** Зависимость величины поверхностного потенциала от параметра  $\alpha$  функции распределения ГУ (1) при  $N_d = 10^{15} \text{ см}^{-3}$ . 1 –  $N_S = 10^{15} \text{ см}^{-3}$ ; 2 –  $N_S = 10^{16} \text{ см}^{-3}$ ; 3 –  $N_S = 10^{17} \text{ см}^{-3}$ .

## ВЫВОДЫ

Таким образом, ЭИО кремния никелевым электродом приводит к развитому микрорельефу поверхности, изменяя более чем в восемь раз значение высоты неровности и более чем в 11 раз шероховатость поверхности. При этом плотность поверхностных состояний увеличивается на порядок до  $10^{13} \text{ см}^{-2} \text{ эВ}^{-1}$ . Кроме того, ЭИО кремния никелевым электродом приводит к формированию в запрещенной зоне кремния акцепторных ГУ с энергиями ионизации  $E_C - E_{i1} = 0,24 \text{ эВ}$ ,  $E_C - E_{i2} = 0,34 \text{ эВ}$ ,  $E_C - E_{i3} = 0,40 \text{ эВ}$ ,  $E_C - E_{i4} = 0,55 \text{ эВ}$ . Возникающий на поверхности полупроводника изгиб энергетических зон на величину  $\varphi_s$  (обусловленный неравномерным распределением ГУ, сформированных ЭИО), а также развитый микрорельеф поверхности и высокая плотность поверхностных состояний будут оказывать существенное влияние на сорбционные процессы на поверхности ЧС сенсоров газов, изменяя их чувствительность и селективность.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Вашпанов Ю.О., Смынтына В.А. *Адсорбционная чувствительность полупроводников*. Одесса: Астропринт, 2005. 216 с.
2. Barsan N., Weimar U. Understanding the Fundamental Principles of Metal Oxide Based Gas Sensors; the Example of CO Sensing with SnO<sub>2</sub> Sensors in the Presence of Humidity. *J Phys-Condens Mat.* 2003, **15**(20), 813–839.
3. Сеченов Д.А., Захаров А.Г., Беспятов В.В. Формирование в кремнии локальных дислокационных

- областей электроискровым разрядом. *ЭОМ*. 1975, (2), 14–17.
4. Захаров А.Г., Сеченов Д.А., Беспятов В.В., Котов В.Н. Геттерирование дефектов в кремнии электроискровой обработкой. *ЭОМ*. 1989, (1), 9–11.
  5. Сеченов Д.А., Беспятов В.В., Арушанов А.П., Басов И.М. Структура поверхности кремния после электроискровой обработки. *ЭОМ*. 1980, (5), 17–21.
  6. Сеченов Д.А., Захаров А.Г., Беспятов В.В. Влияние дислокационной структуры, сформированной электроискровым разрядом в кремнии, на параметры диффузионных *p-n*-переходов. *ЭОМ*. 1976, (4), 20–24.
  7. Гитлевич А.И. и др. Особенности пластической деформации, возникающей при электрической эрозии некоторых полупроводниковых монокристаллов. *ЭОМ*. 1967, (4), 6–11.
  8. Barsan N., Weimar U. Conduction Model of Metal Oxide Gas Sensors. *J Electroceram*. 2001, 7(3), 143–167.
  9. Богданов С.А., Захаров А.Г., Лытчук А.А. Моделирование газовой чувствительности кондуктометрических сенсоров газов на основе оксидов металлов. *Нано- и микросистемная техника*. 2011, (1), 12–14.
  10. Волькенштейн Ф.Ф. *Электронные процессы на поверхности полупроводников при хемосорбции*. М.: Наука, 1987. 432 с.
  11. Моисеева Т. А., Мясоедова Т.Н., Петров В.В., Кошелева Н.Н. Разработка газочувствительного элемента на основе пленок оксидов меди для датчика аммиака. *Инженерный вестник Дона*. 2012, (4).
  12. Надда М.З., Петров В.В., Шихабудинов А.А. Исследование свойств нанокompозитного материала для высокочувствительных сенсоров диоксида азота. *Инженерный вестник Дона*. 2012, (4).
  13. Тихов С.В., Павлов Д.А., Шилаев П.А., Шоболов Е.Л., Оськин А.А. Увеличение чувствительности к водороду кремниевого диода Шоттки путем модификации микрорельефа поверхности полупроводника. *Письма в ЖТФ*. 2002, (9), 1–5.
  14. Lang D.V. Deep Level Transient Spectroscopy: A New Method to Characterize Traps in Semiconductors. *J Appl Phys*. 1982, 7, 3023–3032.
  15. Абдурахманов К.П., Куликов Г.С., Лебедев А.А. и др. Исследования поведения примесей марганца и никеля при диффузионном легировании кремния. *ФТП*. 1991, 25(6), 1075–1078.
  16. Захаров А.Г., Богданов С.А., Набоков Г.М. *Определение свойств структур твердотельной электроники методами емкостных характеристик*. Таганрог: ТТИ ЮФУ, 2009. 108 с.
  17. Богданов С.А., Захаров А.Г. Вольт-фарадные характеристики МДП-структур с учетом однозарядного глубокого энергетического уровня. *Известия вузов. Северо-Кавказский регион*. 2007, (5), 22–24.
  18. Weiz P.B. Effect on Electronic Charge Transfer between Adsorbate and Solid on Chemisorptions and Catalysis. *J. Chem Phys*. 1953, 21, 1531–1538.
  19. Богданов С.А. Моделирование газовой чувствительности кондуктометрических сенсоров на основе неоднородных полупроводников. *Нано- и микросистемная техника*. 2013, (9), 2–6.
  20. Милнс А. *Примеси с глубокими уровнями в полупроводниках*. М.: Мир, 1977. 562 с.
  21. Богданов С.А., Захаров А.Г., Писаренко И.В. Влияние многозарядных примесных центров на распределение потенциала в приповерхностной области полупроводника. *Инженерный вестник Дона*. 2013, (1).

Поступила 11.09.13

### Summary

This work is devoted to the research of composition and structure modification features of the silicon surface under the electrical discharge machining (EDM) for the gas sensor sensitive layer generation. Atomic force microscopy, dynamic spectroscopy of deep-lying levels and voltage-capacitance characteristics methods were used for the study of electrophysical properties of silicon subject to the EDM with the energy of 0.4 J by the nickel electrode and then annealed in the nitrogen atmosphere at the temperature of 1000°C within an hour. It is shown that the EDM of silicon by the nickel electrode gives an advanced surface micro relief, changing the values of the irregularity height more than 8-fold and of roughness more than 11-fold. This results in the increase in the values of the density of the surface states by the order of magnitude to  $10^{13} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$ . In addition, in the forbidden zone of silicon, the acceptor deep-lying levels with ionization energies of 0.24 eV, 0.34 eV, 0.4 eV and 0.55 eV were discovered. The bend of the energy bands, arising on the semiconductor surface, which is caused by the non-uniform distribution of deep-lying levels, generated during the EDM and the high density of surface states, as well as the advanced surface micro relief, have a significant impact on sorption processes on the surface of sensitive layers of gas sensors, their sensitivity and selectivity.

*Keywords:* gas sensor, sensitive layer, selectivity, gas sensitivity, surface morphology, electrical discharge machining, deep-lying level, atomic force microscopy, dynamic spectroscopy of deep-lying levels, density of surface states.