

УДК 132.5:543.257.1

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНАЯ И pH-ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ ИОНОСЕЛЕКТИВНЫХ ТРАНЗИСТОРОВ С ПОЛУПРОВОДНИКАМИ ИЗ ЭЛЕМЕНТОВ ЧЕТВЕРТОЙ ГРУППЫ

В. В. КИЯНСКИЙ

(Кафедра неорганической и аналитической химии)

Предлагается объяснение ионной и окислительно-восстановительной чувствительности полупроводниковых электродов и ионоселективных полевых транзисторов на базе кремния, германия и карбида кремния, основанное на представлениях о существовании донорно-акцепторных центров на их поверхности и водорода в объеме полупроводниковых структур.

Электрохимические сенсоры вызывают все больший интерес для анализа в различных областях знаний. Важным классом таких датчиков, активно исследуемых в последнее время, являются ионоселективные полевые транзисторы (ИСПТ). В практическом использовании наибольшее распространение получили ИСПТ для определения pH [16]. Этим электродам посвящено наибольшее число работ, а начиная с 1979 г. стали регулярно появляться публикации по теории и практике систем полупроводник—диэлектрик—раствор [3—6].

В конструктивном развитии их можно рассматривать как ионоселективные электроды третьего поколения, представляющие собой комбинации из электродов первого или второго поколения с полупроницаемыми полимерными или полупроводниковыми пленками, а также МДП-структурами (металл — диэлектрик — полупроводник) (рис. 1).

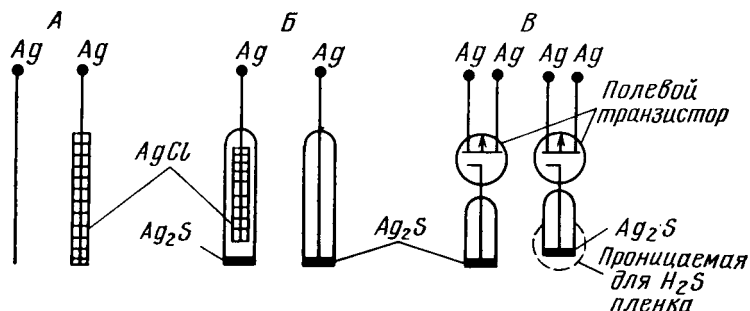
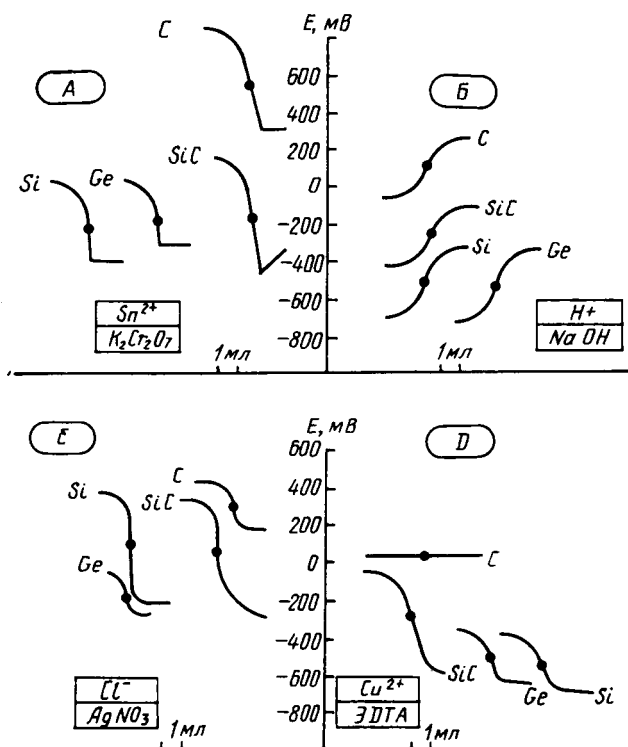


Рис. 1. А — электроды I поколения; Б — электроды II поколения (ионселективные электроды); В — электроды III поколения (химические сенсоры).

Рис. 2. Кривые потенциометрического титрования с полупроводниковыми электродами из стеклоуглерода (С), германия (Ge), кремния (Si) и карбида кремния (SiC).

А — окислительное титрование SnCl_2 0,1 н. раствором $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$; Б — ацидиметрическое титрование HCl 0,1 н. раствором NaOH ; В — осадительное титрование NaCl 0,05 н. AgNO_3 ; Д — комплексометрическое титрование CuSO_4 0,05 М ЭДТА.



указывается, что выделяющийся водород внедряется в кристаллическую решетку германия, создавая там поверхностные состояния рекомбинационного типа. Допускается образование соединений германия с водородом, находящимся в междоузлиях. Однако его наличие не связывается с потенциалообразованием.

При дальнейшем исследовании электрофизических характеристик полупроводниковых приборов было обнаружено, что пленки аморфного кремния, получаемые разложением газообразного силана SiH_4 , обладают рядом свойств, которые управляются присутствием водорода [1]. Единственный электрон атома водорода образует химическую связь с атомом кремния в местах точечных дефектов пленки, уменьшая плотность локализованных состояний в запрещенной зоне.

В аморфном кремнии, содержащем водород, хвосты валентной зоны, зоны проводимости, а также зоны разрешенных состояний в середине запрещенной зоны перекрывают друг друга, образуя непрерывный спектр по энергии распределения локализованных состояний в запрещенной зоне. Подтверждением роли водорода является то, что получение аморфного кремния возможно не только путем разложения силана, но и любыми другими методами, обеспечивающими присутствие водорода. Аморфный кремний, содержащий водород, принято называть гидрогенизированным, при этом содержание водорода в пленках $a\text{-Si:H}$ может изменяться от 3—5 до 30—35%. Необходимо отметить, что наряду с гидрогенизированным кремнием в приборостроении используют и его сплавы с германием $a\text{-Si}_x\text{Ge}_{1-x}:\text{H}$, углеродом $a\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}:\text{H}$, азотом $a\text{-Si}_x\text{N}_{1-x}:\text{H}$, что позволяет эффективно управлять свойствами этих материалов.

В свете современных исследований [17] стала понятна особая роль водорода в стабилизации полупроводниковых структур, в частности, установлено, что водород, содержащийся в экранирующем слое, диффундирует к поверхности и может компенсировать там поверхностные состояния.

При исследовании других полупроводниковых электродов на основе Ge и SiC нами было обнаружено, что они обладают не только рН-

чувствительностью, но и реакцией на изменение окислительно-восстановительного потенциала раствора. Эти свойства были широко использованы в потенциометрическом анализе гальванических растворов [9, 10]. На рис. 2 приведены кривые потенциометрического титрования с полупроводниковыми электродами из элементов четвертой группы кремния, германия, стеклоуглерода, карбида кремния, из которых видно, что чувствительность к окислительному потенциалу является общим свойством этих материалов.

Если исходить из модели связи потенциалобразования с наличием групп Si—OH и N—H, то эти свойства трудно объяснить так же, как и чувствительность электродов к ионам Cu^{2+} и Ag^+ .

Полученные результаты, а также чувствительность этих сенсоров к газам можно логично объяснить, если в основу механизма потенциалобразования ввести представление о наличии на поверхности двух основных форм водорода — хемосорбированного и ионизированного, на что указывал еще Мясников [11], обозначая между ними соотношение схемой $\text{H}_p \rightarrow \text{H}_s \rightarrow \text{H}_s^+ + e^-$, или H_s/H^+ .

Основные положения этой модели можно свести к следующему.

1. При погружении полупроводниковых структур элементов четвертой группы в водные растворы на границе диэлектрик — раствор происходит специфическая адсорбция H^+ и OH^- ионов соответственно на донорных и акцепторных центрах, соотношение свойств которых определяется наличием градиента потенциала на границе полупроводник — оксид, толщиной слоя и количеством дефектов.

2. Через пленку оксида под действием электрического поля на границе полупроводник — оксид проходит селективный перенос по транзитному механизму ионов и молекул, выступающих в качестве окислителей и определяющих анодную составляющую коррозионного тока. От поверхности полупроводника к поверхности оксида по дефектам кристаллической структуры проходит диффузия водорода, образующегося в результате электрохимического процесса на границе раздела полупроводник — оксид.

3. Водород в пленках SiO_2 , Si_3N_4 , GeO_2 , SiC , попадающий туда при синтезе или последующих технологических операциях, может находиться как в связанном состоянии, «залечивая» оборванные связи, так и в виде адсорбированных атомов, причем этот процесс может быть в равновесии, как, например, предлагается в работе [12].

Источником водорода может быть вода как в процессе синтеза, так и в последующих операциях: $\text{Si} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{SiO}_2 + 2\text{H}_2$.

В связи с этим необходимо отметить, что потенциалы систем Si/ SiO_2 — 0,86 В и Ge/ GeO_2 — 1,12 В лежат ниже области электрохимической устойчивости воды [14], поэтому на границе раздела в зависимости от барьерных свойств SiO_2 , Si_3N_4 и GeO_2 всегда возможна генерация H_2 , особенно при погружении структур в водные растворы. Для таких структур, погружаемых в растворы, не характерно понятие равновесного потенциала, так же как и для любых электродов, разлагающих воду. Можно говорить о стационарном потенциале за счет кинетических факторов.

4. Существование водорода в полупроводниковых структурах позволяет рассматривать его как водородный электрод с внутренней генерацией, при этом у донорных центров должно существовать равновесие H/H^+ , которое по мере уменьшения электроотрицательности второго элемента в бинарных соединениях кремния будет все больше определять зависимость потенциала структуры от pH.

Как и для любого водородного электрода, зависимость потенциала будет определяться уравнением (2)

$$\psi = -0,059 \lg \frac{[\text{H}^+]}{P_{\text{H}_2}^{1/2}}.$$

В этом уравнении вместо величины давления можно взять концентрацию C_{H_2} и тогда значение ψ будет зависеть от концентрации C_{H_2} в

объеме полупроводниковых структур (Si, Ge, SiC), что и подтверждается в исследованиях изменения чувствительности электродов в зависимости от концентрации водорода, введенного в структуры в условиях синтеза.

Нельзя исключить, что H^+ ионы на дефектах кристаллической структуры с атомами H могут давать молекулярный ион H_2^+ , который вступает в координацию с C-атомами.

4. При наличии на границе раздела пары H_2/H^+ такие электроды становятся очень чувствительными к ионам металлов, стоящих правее водорода в ряду напряжений металлов, так как они могут реагировать с водородом по схеме: $2H + Me^{2+} \rightarrow 2H^+ + Me$. Это подтверждается в экспериментах на Ge/GeO₂, SiC и Si/SiO₂ поверхностях. Декорирование медью показывает, что ее выделение происходит неравномерно и, по-видимому, в донорных центрах. Необходимо подчеркнуть, что спектры донорно-акцепторных пар в карбиде кремния имеются в большом количестве, хотя детальная расшифровка на основе экситонных представлений не проведена. Можно привести также косвенные данные, подтверждающие донорно-акцепторные представления, а именно, что скорость окисления на кремниевой грани приблизительно в 10 раз больше, чем на углеродной [8].

При связывании активности поверхности только с Si—OH группами данное различие в окислительно-восстановительных свойствах трудно объяснить.

Выводы

1. Структуры на основе полупроводниковых материалов из элементов четвертой группы можно использовать для изготовления мембран индикаторных электродов кислотного-основного, а также окислительно-восстановительного титрования, осадительного и комплексометрического.

2. Применение этой модели позволило нам на основе аморфного кремния создать комбинированный сенсор для потенциметрического и фотометрического титрования и определения водорода в газах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Арсеньев П. А., Попов А. И., Филиков В. А. Новые материалы в полупроводниковой электронике. — М.: Высшая школа, 1988, с. 13—22. — 2. Бейтс Р. Определение pH. — Л.: Химия, 1972. — 3. Власов Ю. Г. Ионоселективные полевые транзисторы (ИСПТ) — новый вид электродов для химического анализа и биомедицинских исследований. — Журн. прикл. химии, 1979, т. 52, № 1, с. 3—17. — 4. Власов Ю. Г., Тарантов Ю. А., Барабан А. П. О ионной чувствительности системы раствор электролита — SiO₂—Si. — Журн. прикл. химии, 1980, т. 53, № 9, с. 2345—2347. — 5. Власов Ю. Г., Тарантов Ю. А., Барабан А. П. О чувствительности системы раствор электролита — Si₃N₄—SiO₂—Si к ионам водорода. — Журн. прикл. химии, 1980, т. 53, № 10, с. 2345—2347. — 6. Власов Ю. Г., Тарантов Ю. А., Летавин В. П. и др. О влиянии водорода в пленках SiO₂ на pH-чувствительность системы раствор электролита — SiO₂—Si, применяемой в ионоселективных полевых транзисторах. — Журн. прикл. химии, 1982, т. 55, № 2, с. 459—461. — 7. Власов Ю. Г., Летавин В. П., Тарантов Ю. А. Германиевые ионоселективные полевые транзисторы. — Журн. прикл. химии, 1985, т. 58, № 11, с. 2552—2555. — 8. Карбид кремния / Ред. Г. Хениш и Р. Рой. — М.: Мир, 1972, с. 231—235. — 9. Киянский В. В., Айтюрин Т. Г. Ионоселективные электроды для анализа гальванических растворов. — Обмен опытом в радиопромышленности, 1982, № 11, с. 26—28. — 10. Киянский В. В., Айтюрин Т. Г., Ладыгин В. В. Потенциметрический анализ технологических растворов производства плат печатного монтажа. — Зав. лаб., 1989, № 1, с. 15—19. — 11. Мясников И. А. Электронные явления в процессе хемосорбции свободных атомов и радикалов на полупроводниковых адсорбентах. — В сб.: Электронные явления в адсорбции и катализе на полупроводниках. М.: Мир, 1969, с. 131—134. — 12. Нитрид кремния в электронике / Ред. А. В. Ржанов. — М.: Наука, 1982. — 13. Подлепецкий В. И., Фоменко С. В., Шальнов А. В. Исследование микроскопических первичных преобразователей концентрации ионов водорода. — М.: МИФИ, 1986. — 14. Скорчеллетти В. В. Теоретическая электрохимия. — Л.: Гостехиздат, 1963. — 15. Тарантов Ю. А. Полевые эффекты в полупроводниках на границе с электролитом. Канд. дис., Л.,

1973. — 16. Хаваш Е. Ионно- и молекулярно-селективные электроды в биологических системах. — М.: Мир, 1988. — 17. Хейванг В. Аморфные и поликристаллические полупроводники. — М.: Мир, 1987. — 18. Lundstrom J., Schivaraman M. S., Svevsson C. Appl. Phys. Lett., 1975, vol. 26, N 2, p. 55—57. — 19. Nabogu Ymadzoi. Bunschi Kagaku, 1986, vol. 28, N 8, p. 558. — 20. Raider S. J., Gregor L. V., Flitseh R. J. Electroch Soc, 1973, vol. 120, N 3, p. 425. — 21. Revesz A. G. Thin Lol. Films, 1977, vol. 43, N 2, p. 41. — 22. Revesz A. G. J. Electroch Soc. 1979, vol. 126, N 1, p. 122.

Статья поступила 13 февраля 1989 г.

SUMMARY

An explanation of ion and oxidation-reduction sensitivity of semiconducting electrodes and ionselective field transistors on the basis of silicon, germanium and silicon carbide based on the ideas about donor-acceptor centres on their surface and hydrogen in the space of semiconducting structures is suggested.