

ПРОЕКТУВАННЯ І МАТЕМАТИЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ СЕНСОРИВ

SENSORS DESIGN AND MATHEMATICAL MODELING

УДК 621.382

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ДИНАМИЧЕСКОГО КОНДЕНСАТОРА В ПОЛУПРОВОДНИКОВОЙ СЕНСОРИКЕ

Ю. С. Жарких, С. В. Лысоченко, О. В. Третьяк

Институт высоких технологий Киевского национального университета
имени Тараса Шевченко

01601 Украина, г.Киев, ул. Владимирская 64/13,
тел. +38 (044) 239 33 33, факс 044 239-33-88.

e-mail: yurzhar@gmail.com, lys@univ.kiev.ua, tov@univ.kiev.ua

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ДИНАМИЧЕСКОГО КОНДЕНСАТОРА В ПОЛУПРОВОДНИКОВОЙ СЕНСОРИКЕ

Ю. С. Жарких, С. В. Лысоченко, О. В. Третьяк

В работе рассмотрено применение метода динамического конденсатора, для определения зарядового состояния системы диэлектрик-полупроводник. Расчетным путем установлено, что измеряемая величина напряжения на конденсаторе имеет простую пропорциональную связь с зарядом, локализованным на поверхности диэлектрика. Этот расчетный вывод подтвержден в экспериментах по контролируемому осаждению заряда на структуры Si-SiO₂. Приведены примеры использования рассматриваемого метода для определения величины и знака заряда, локализуемого на поверхности диэлектрического слоя, величины поверхностной фотоэдс и условий ее возникновения, а также для исследований кинетики адсорбционно-десорбционных процессов. Показано, что метод динамического конденсатора может быть эффективно применен в исследованиях по созданию новых базовых элементов сенсорики и в разработках способов улучшения характеристик источников фотоэдс. Метод позволяет прогнозировать возможность получения необходимых характеристик приборов уже на начальных технологических этапах их создания.

Ключевые слова: полупроводник, динамический конденсатор, адсорбция, десорбция, сенсор, поверхностная фотоэдс

ЗАСТОСУВАННЯ МЕТОДУ ДИНАМІЧНОГО КОНДЕНСАТОРА В НАПІВПРОВІДНИКОВІЙ СЕНСОРИЦІ

Ю. С. Жарких, С. В. Лисоченко, О. В. Третьак

У роботі розглянуто застосування методу динамічного конденсатора, для визначення зарядового стану системи діелектрик-напівпровідник. Розрахунковим шляхом встановлено, що вимірювана величина напруги на конденсаторі має простий пропорційний зв'язок із зарядом локалізованим на поверхні діелектрика. Цей розрахунковий висновок підтверджений в експериментах по контрольованому осадженню заряду на структури Si-SiO₂. Наведено приклади використання розглянутого методу для визначення величини і знака заряду, що локалізується на поверхні діелектричного шару, величини поверхневої фотоерс та умов її виникнення, а також для досліджень кінетики адсорбційно-десорбційних процесів. Показано, що метод динамічного конденсатора може бути ефективно застосований у дослідженнях по створенню нових базових елементів сенсорики і в розробках способів поліпшення характеристик джерел фотоерс. Метод дозволяє прогнозувати можливість отримання необхідних характеристик приладів вже на початкових технологічних етапах їх створення.

Ключові слова: напівпровідник, динамічний конденсатор, адсорбція, десорбція, сенсор, поверхнева фотоерс

THE USAGE OF DYNAMIC CAPACITOR METHOD IN THE SEMICONDUCTOR SENSORS AND ACTUATORS

Y. S. Zharkikh, S. V. Lysochenko, O. V. Tretyak

The applying of dynamic capacitor method for determination of the insulator-semiconductor system charge state was considered. By calculations was found, that the measured capacitor voltage value has a simple proportional relationship with the charge localized on the dielectric surface. This conclusion was confirmed in the experiments of the controlled charge sedimentation on the Si-SiO₂ structures. Examples of the method usage are given for: - determining of the charge magnitude and sign which localized on the dielectric layer surface; - the magnitude of the surface photo-EMF and the conditions of its geneses; - studies of the adsorption-desorption processes kinetics. It is shown, that the dynamic capacitor method can be effectively applied in the researches of the new basic sensor elements and the development of the ways for improving the characteristics of the photo-EMF sources. The method allows predict the possibilities of obtaining the required devices characteristics at the early stages of the process of its creating.

Keywords: semiconductor, dynamic capacitor, adsorption, desorption, sensor, surface photo-EMF

В основе работы целого ряда полупроводниковых химических сенсоров лежит эффект возникновения заряженных состояний на поверхности твердого тела при ее взаимодействии с анализируемым веществом [1]. Этот эффект связан с пространственным перераспределением зарядов при установлении адсорбционных

связей. Поэтому при разработке датчиков, чувствительных к определенным веществам, наиболее важную информацию получают из исследований влияния адсорбируемого вещества на зарядовое состояние рабочей поверхности сенсора. В настоящей работе показано, что для этой цели может быть эффективно применен

метод динамического конденсатора. Исследования проводят на простых структурах, которые лежат в основе работы готовых приборов. Метод применим не только для целей сенсорики, но и для исследований поверхностной фотоэдс, направленных на создание приборов фотовольтаики [2,3].

1. ДИНАМИЧЕСКИЙ КОНДЕНСАТОР.

Метод динамического конденсатора нашел широкое применение в исследованиях поверхности твердого тела [2- 4]. Его измерительная схема в упрощенном виде показана на рис. 1.

Металлический электрод 2 приводится в возвратно - поступательное движение электромагнитным (пьезоэлектрическим) механизмом. При этом, на частоте колебаний электрода ω возникает переменный электрический сигнал \tilde{I}_s . Он состоит из двух компонент:

$$\tilde{I}_s = \tilde{I}_{cpd} + \tilde{I}_Q, \quad (1)$$

где \tilde{I}_{cpd} - ток, обусловленный контактной разностью потенциалов (contact potential difference) между материалами образца и электрода, а \tilde{I}_Q - ток, возникающий из-за наличия заряда в зазоре между этими материалами.

В основу метода измерений положен компенсационный принцип. При подаче на динамический конденсатор компенсирующего напряжения U_c возникает переменный ток \tilde{I}_c . Токи \tilde{I}_s и \tilde{I}_c складываясь на сопротивлении 3 (рис.1), вызывают падение напряжения, регистрируемое нуль - индикатором 6. Этот прибор отмечает выполнение условия компенсации: $\tilde{I}_s + \tilde{I}_c = 0$ при правильно подобранных полярности и величине компенсирующего напряжения U_c , измеряемого прибором 5.

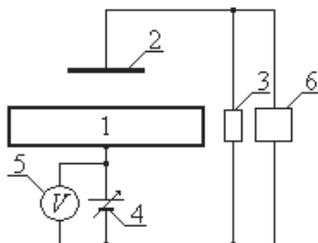


Рис.1. Схема измерений. 1 – исследуемый образец, 2 – подвижный электрод, 3 – нагрузочный резистор, 4 – источник компенсирующего напряжения, 5 – вольтметр, 6 – нуль-индикатор

Рассмотрим связь компоненты \tilde{I}_Q с величиной заряда на поверхности образца со структурой диэлектрик – полупроводник. Слоистые системы такого типа наиболее широко применяются в полупроводниковой сенсорике [1]. Расположение элементов динамического конденсатора схематически показано на рис. 2.

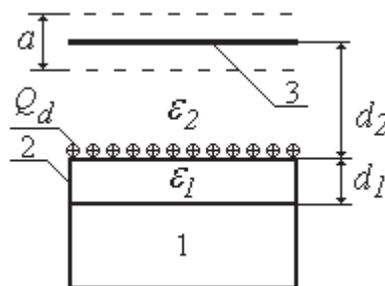


Рис.2. Динамический конденсатор. 1, 2 - исследуемый образец (1 – полупроводниковая подложка, 2 – слой диэлектрика), 3 – подвижный электрод (a - размах колебаний электрода)

Одной обкладкой конденсатора является полупроводниковый образец, покрытый слоем диэлектрика с толщиной d_1 и диэлектрической проницаемостью ϵ_1 . Будем рассматривать случай, при котором d_1 превышает толщину приповерхностной области пространственного заряда L_s . На диэлектрик нанесен заряд с поверхностной плотностью Q_d . Металлический электрод, играющий роль второй обкладки конденсатора, находится на расстоянии d_2 от поверхности диэлектрика. В общем случае это пространство может быть заполнено средой с диэлектрической проницаемостью ϵ_2 . Пунктирными линиями показан размах колебаний электрода – a . Величина зазора d_2 намного меньше диаметра электрода, поэтому такой конденсатор можно считать плоским.

В статическом состоянии заряд Q_d разделится между емкостями диэлектрика и зазора. Учитывая это и условие нейтральности заряда можно записать:

$$q_1 + q_2 = Q_d \quad (2)$$

$$\vec{E}_1 d_1 + \vec{E}_2 d_2 = 0, \quad (3)$$

где q_1 и q_2 – заряды, наведенные в полупроводнике и металлическом электроде зарядом Q_d , а \vec{E}_1 и \vec{E}_2 – напряженности электрического поля в диэлектрике и зазоре. Величины этих полей определяются зарядами q_1 и q_2 :

$$E_1 = q_1 / \varepsilon_0 \varepsilon_1, E_2 = q_2 / \varepsilon_0 \varepsilon_2, \quad (4)$$

где $\varepsilon_0 \varepsilon_0$ – электрическая постоянная.

С учетом (4) из формул (2) и (3) получаем:

$$\frac{Q_d - q_2}{\varepsilon_0 \varepsilon_1} d_1 - \frac{q_2}{\varepsilon_0 \varepsilon_2} d_2 = 0. \quad (5)$$

При включении механизма колебаний электрода, величина зазора становится переменной – $\tilde{d}_2 = d_2 + a \cos \omega t$. При этом возникает переменная составляющая заряда q_2 и, следовательно, ток плотность которого \tilde{i}_Q можно вычислить дифференцируя (5):

$$\tilde{i}_Q = \frac{dq_2}{dt} = \frac{q_2 \varepsilon_1 a \omega \sin \omega t}{d_1 \varepsilon_2 + \tilde{d}_2 \varepsilon_1}. \quad (6)$$

Из формул (2)–(4) определяем связь заряда q_2 с параметрами динамического конденсатора и зарядом на диэлектрическом слое Q_d :

$$q_2 = \frac{\varepsilon_2 d_1 Q_d}{d_1 \varepsilon_2 + \tilde{d}_2 \varepsilon_1}. \quad (7)$$

Подставляя (7) в (6) в окончательном виде получаем:

$$\tilde{i}_Q = \frac{dq_2}{dt} = \frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2 d_1 Q_d a \omega \sin \omega t}{(d_1 \varepsilon_2 + \tilde{d}_2 \varepsilon_1)^2}. \quad (8)$$

При подаче компенсирующего напряжения U_c на модулируемую емкость динамического конденсатора C возникает и переменный компенсирующий ток, плотность которого \tilde{i}_c :

$$\tilde{i}_c = \frac{dC}{dt} U_c. \quad (9)$$

Емкость C можно представить как сумму двух последовательных емкостей:

$$C = C_d C_m / (C_d + C_m). \quad (10)$$

$C_d = \varepsilon_0 \varepsilon_1 / d_1$ – емкость диэлектрического слоя, $C_m = \varepsilon_0 \varepsilon_2 / d_2$ – емкость зазора между поверхностями диэлектрика и электрода. Подставив эти выражения для емкостей в формулу (10), проведя дифференцирование и подставив dC/dt в (9) получим:

$$\tilde{i}_c = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_1^2 \varepsilon_2 a \omega \sin \omega t}{(d_1 \varepsilon_2 + \tilde{d}_2 \varepsilon_1)^2} U_c. \quad (11)$$

Исходя из того, что в момент компенсации $\tilde{i}_Q = \tilde{i}_c$ и используя формулы (8) и (11) находим:

$$U_c = \frac{Q_d d_1}{\varepsilon_0 \varepsilon_1}. \quad (12)$$

Из формулы (12) видно, что измеряемое напряжение U_c зависит только от величины заряда Q_d на поверхности диэлектрика и от параметров этого слоя (d_1 и ε_1). То, что параметры зазора динамического конденсатора (d_2 и ε_2) не влияют на величину U_c обусловлено спецификой компенсационного метода. Измеряемый и компенсирующий токи возникают вследствие колебаний одной и той же величины зазора d_2 . Поэтому от изменения d_2 и ε_2 соотношения токов $\tilde{I}_s / \tilde{I}_c$ не зависит. В тоже время от величины этих параметров зависят абсолютные значения токов, а значит чувствительность и точность измерений. Величины токов можно получить из формул (8) и (11) с учетом того, что $\tilde{I} = \tilde{i} S$ (здесь S – площадь измерительного электрода).

2. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ.

а) Определение зарядового состояния структуры Si–SiO₂.

Проверка применимости формулы (12) для интерпретации результатов экспериментальных исследований была проведена на структурах Si–SiO₂. Эти структуры получали путем термического оксидирования кремниевых пластин (КДБ 4,5), используемых в производстве интегральных схем. В эксперименте выполнялись два последовательных действия. Вначале на образец наносили заряд в установке коронного разряда, а затем определяли его величину в установке динамического конденсатора.

При первом действии пластину помещали на столик, который мог передвигаться вдоль одной координаты (рис. 3). Параллельно поверхности столика 1 на расстоянии (3-5)см был растянут проволочный электрод 3. На него подавали высокое напряжение (2-3)кВ и вокруг электрода возникал коронный разряд. Заряды из ионно-плазменной короны попадали на поверхность диэлектрического слоя. Их знак зависел от полярности напряжения между электродом и столиком. Пластины перемещали под электродом с небольшой скоростью (0,3-0,6) см/с и вся ее поверхность покрывалась слоем осевших зарядов.

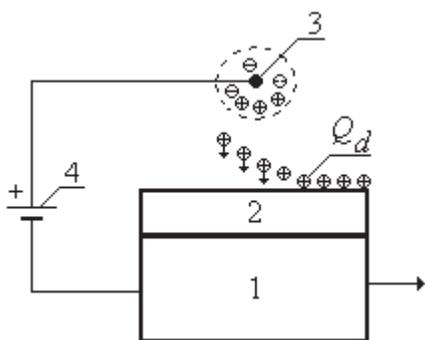


Рис. 3. Схема осадки заряда на образец. 1 – подвижный столик, 2 – образец, 3 – электрод коронного разряда, 4 – источник высоковольтного напряжения. Стрелкой показано направление движения столика

После нанесения заряда, пластину помещали на столик установки динамического конденсатора. Диаметр измерительного платинового электрода $D=500\text{мкм}$, амплитуда и частота колебаний $a \leq 100\text{мкм}$ и $f \approx 200\text{Гц}$ соответственно, среднее расстояние $d_2 = 150\text{мкм}$. Пластины перемещали вдоль диаметра и снимали массив значений компенсирующего напряжения, из которого определяли усредненную величину U_c . Все измерения и обработка результатов были автоматизированы. Измерения проводили дважды: первый раз определяли U_{cd} - сигнал без освещения пластины, а при повторном проходе измерительного электрода над пластиной ее освещали лазером (0,63мкм) и получали значения U_{cl} . Далее пластину возвращали в установку для нанесения заряда и повторяли цикл „добавление заряда Q_d - из-

мерение U_c ”. Типичные результаты измерений показаны на рис. 4.

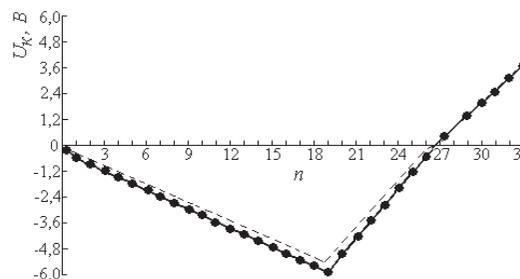


Рис. 4. Зависимость напряжения компенсации U_c от числа циклов осаждения заряда n ; • - U_{cl} , пунктир - U_{cd} . Толщина диэлектрического слоя $d_1 = 25\text{нм}$

Видно, что измеряемая величина U_c пропорциональна числу повторений процедур осаждения заряда n . Зависимость $U_c(n)$ состоит из двух прямолинейных участков. Это обусловлено тем, что при $n=19$ была изменена полярность напряжения поддерживающего коронный разряд и, значит, изменен знак осаждаемого заряда. Участки слева и справа от точки смены полярности получены при осаждении положительного и отрицательного зарядов, соответственно. Установленная линейность зависимости $U_c(n)$ свидетельствует о том, что накапливаемый на диэлектрике заряд Q_d пропорционален числу проходов n и в условиях данного эксперимента выполняется связь $U_c(Q_d)$, даваемая формулой (12). Если после одной процедуры на диэлектрический слой оседает заряд Q_{d1} , то каждому n соответствует заряд $Q_{dn} = nQ_{d1}$. Учитывая это, можно просто указать величины заряда, соответствующие каждому значению n и рассматривать данные на рис. 4, как зависимость $U_c(Q_d)$. Используя формулу (12) можно по наклону прямых определить плотность заряда, добавляемого на образец при каждом осаждении (Q_{d1}). Значения Q_{d1} , установленные по наклонам левого и правого участков на рис. 4 составили $2,6 \cdot 10^{11}$ положительных и $6,7 \cdot 10^{11}$ отрицательных элементарных зарядов на см^2 .

На рис. 4 видно, что освещение мало изменяет величину U_c (пунктирная линия). Разница между U_{cd} и U_{cl} дает величину поверх-

ностной фотоэдс U_{ph} , которая характеризует потенциал приповерхностной области пространственного заряда полупроводника Y_s [5]. Следовательно, при изменении U_c в интервале больших величин ($\pm 6B$) добавление U_s практически не влияет на вид зависимости $U_c(Q_d)$.

На рис. 5 показаны зависимости аналогичные представленным на рис. 4, но полученные при иной толщине диэлектрика. Из сравнения зависимостей $U_{cd}(n)$ и $U_{cl}(n)$ видно, что относительный вклад Y_s может возрастать при уменьшении пределов изменения U_c . Однако это существенно не сказывается на линейности зависимости $U_c(n)$. Следовательно, формула (12) применима для определения величин осаждаемого заряда Q_d и в таком случае. Плотность заряда Q_{d1} , добавляемого за один цикл осаждения и установленная по наклону прямых на рис. 5, составила $5,5 \cdot 10^{11}$ элементарных зарядов на $см^2$.

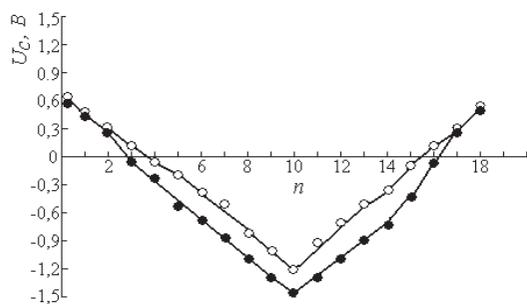


Рис. 5. Зависимость напряжения компенсации U_c от числа циклов осаждения заряда n . Точки \bullet и \circ соответствуют величинам U_{cd} и U_{cl} . Толщина диэлектрического слоя $d_1 = U_{cd} - U_{cl}$

По изменениям фотоэдс на рис.5 можно получить данные, характеризующие состояние поверхностного потенциала при осаждении заряда на образец. Специфика этой ЭДС состоит в том, что она возникает только при инверсионном изгибе зон на поверхности полупроводника [3]. Видно, что на исходном образце ($n=0$) фотоэдс не возникает $U_{ph} = U_{cd} - U_{cl} = 0$. Значит, на поверхности полупроводника имеется слой аккумуляции. Он сформирован основными носителями заряда (дырками) с плотностью Γ_p . При осаждении на диэлектрик положительного заряда Q_d поверхностный изгиб зон уменьшается и сначала становится равным нулю (при $n=2$ и

$Q_d = \Gamma_p = 1,1 \cdot 10^{12}$ элементарных зарядов на $см^2$, а затем переходит в область инверсии. Это следует из того, что при $n \geq 2$ образец становится фоточувствительным ($U_{cd} - U_{cl} \neq 0$). Видно, что максимально достижимые значения фотоэдс не превышают 0,3В. Такие данные важны для оценки возможности использования структуры Si-SiO₂ в качестве основы для создания фотовольтаического элемента.

б) *Исследования адсорбционно – десорбционных процессов.*

Работа сенсоров многоазового применения основывается на воспроизводимом повторении адсорбционно – десорбционных циклов. Это условие сравнительно легко реализовать для физической формы адсорбции [5]. Десорбционная очистка поверхности сенсора может быть проведена простым нагревом образца. Возможности применения метода динамического конденсатора для исследования кинетики термодесорбционных эффектов иллюстрируют данные, представленные на рис. 6.

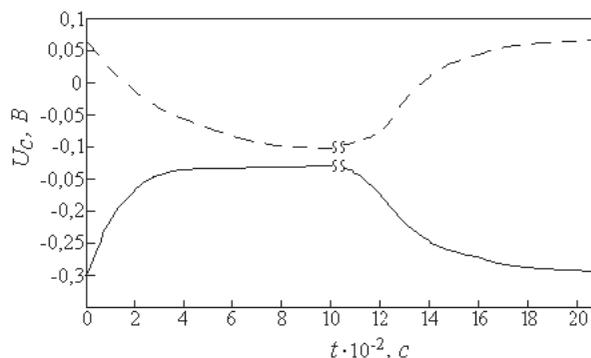


Рис. 6. Кинетика величин компенсирующего напряжения U_c на поверхности кремния. Сплошными и пунктирными кривыми показаны соответственно зависимости U_{cd} и U_{cl} от времени t

Исследуемыми образцами были пластины кремния (КДБ 20). После стандартной отмывки они имели остаточный оксид толщиной $d_1 \approx 1$ нм. Пластины помещали на электронагреватель в установке динамического конденсатора и наблюдали за изменениями U_{cd} и U_{cl} во времени t при выдерживании образца в нагретом и охлажденном состояниях. Кривые рис. 6 в диапазоне $0 < t \leq 1000$ с получены при

температуре образца $T \approx 500\text{K}$. После выключения нагревателя пластина остывала до комнатной температуры за время $\approx 60\text{с}$ (показано разрывом графика на рис. 6). Соответственно, кривые в правой части рисунка ($t \geq 1060\text{с}$) получены при температуре образца $T \approx 300\text{K}$. Определенные из зависимостей $U_{cd}(t)$ характеристические времена τ процессов роста и спада составили 85 и 115 секунд соответственно. Наблюдаемая кинетика $U_{cd}(t)$ обусловлена изменениями заряда Q_d на поверхности образца. Маловероятно, что она связана с простой перезарядкой поверхностных центров. В литературе [6] нет указаний на обнаружение энергетических состояний с такими большими временами τ на свежеработанных поверхностях кремния с тонким остаточным оксидом.

Наиболее реалистичной представляется связь наблюдаемых изменений $U_c(t)$ с эффектами, которые должны обязательно проявляться в условиях данного эксперимента: испарением адсорбата с нагретого образца, а затем восстановлением адсорбционного покрытия при комнатной температуре [7]. Видно, что в исходном состоянии ($t=0$) величина $U_{ph} = U_{cd} - U_{cl}$ принимает наибольшее значение. Следовательно, на свежееотмытой поверхности имеется инверсионный слой, который наведен положительным зарядом адсорбата. При термодесорбции плотность этого заряда уменьшается и соответственно изменяются U_{cd} и U_{cl} . На остывшем образце адсорбционное покрытие и сопровождающий его заряд Q_d постепенно возвращаются к своим исходным значениям. Таким образом, метод динамического конденсатора позволяет не только обнаружить адсорбционно-десорбционные процессы, но и установить их кинетические параметры.

3. ЗАКЛЮЧЕНИЕ.

В заключение кратко сформулируем основные результаты и выводы.

1. Показано, что метод динамического конденсатора, обычно применяемый для измерения контактной разности потенциалов (КРП), может быть использован для определения зарядового состояния системы диэлектрик-полупроводник.
2. Выполнен расчет зависимости величины измеряемого напряжения U_c от плотности заряда Q_d в зазоре конденсатора. Установлено, что $U_c(Q_d)$ характеризуется простой пропорциональной связью в случае локализации заряда на поверхности диэлектрика. Этот вывод расчета подтвержден в экспериментах по контролируемому осаждению заряда на структуры Si-SiO₂.
Контактная разность потенциалов может сдвигать зависимости $U_c(Q_d)$ по оси ординат, но не приводит к заметному искажению их линейности. Поэтому вклад КРП не влияет на величины заряда, определяемого по наклону линейных зависимостей $U_c(Q_d)$.
3. Приведены примеры использования рассматриваемого метода для:
 - определения величины и знака заряда, локализуемого на поверхности диэлектрического слоя;
 - установления условий возникновения и определения величины поверхностной фотоэдс;
 - исследований кинетики адсорбционно-десорбционных процессов.
4. Показано, что метод динамического конденсатора может быть эффективно применен в исследовательских работах по созданию новых базовых элементов для целей сенсорики и в разработках способов улучшения характеристик источников фотоэдс. Важным достоинством метода является возможность использования в качестве образцов исходных структур, на базе которых создаются готовые приборы по технологии интегральной электроники.

ЛИТЕРАТУРА

- [1]. V. A. Skryshevskii. Fizychni osnovy napiv-providnykovykh himichnykh sensoriv. VPC Kyivskiy universytet. Kyiv. 190 s. (2006).
- [2]. Yu. S. Zharkikh, A. D. Evdokymov, Yu. G. Poltavcev. Ob ispolzovanii metoda KRP dlya issledovaniya poverhnosti poluprovodnika// Elektronnaya tehnika, Seriya 6, Materialy. №9 (182), pp.67-71 (1983).
- [3]. L. Kronik, Y. Shapira. Surface photovoltage phenomena: theory, experiment and applica-

- tion // Surface Science Reports, 37, pp.1-206 (1999).
- [4]. D. K. Schroder. Contact surface charge semiconductor characterization // Materials Science and Engineering, B 91–92, pp.196–210 (2002).
- [5]. F. F. Volkenshtein. Fiziko-himiya poverhnosti poluprovodnikov. Nauka, M. 400 s. (1973).
- [6]. V. G. Lytovchenko, A. P. Gorban. Osnovy fiziki mykroelektronnykh system metal – dielectric – poluprovodnik. Naukova dumka. Kyiv. 325 s. (1978).
- [7]. Yu .S. Zharkikh, V. V. Piatnitsky, O. V. Tretiak. Effect of the weak form of adsorption on the Si surface charge // Applied Surface Science, 134, pp.263–266 (1998).