

Изменение электрофизических свойств кремниевых МОП-структур с наноразмерным окислом кремния под воздействием паров воды

© П.П. Фастыковский[†], М.А. Глауберман

Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова,
65082 Одесса, Украина

(Получена 21 марта 2013 г. Принята к печати 29 апреля 2013 г.)

Исследованы зависимости поверхностного потенциала и плотности поверхностных состояний кремниевых МОП-структур с наноразмерным окислом кремния от влажности окружающей газовой среды. На основании модели влажочувствительности таких структур, находящихся в режимах обеднения и слабой инверсии, получена аналитическая зависимость поверхностного потенциала от влажности и определены критерии ее линейности. Справедливость аналитической зависимости подтверждена экспериментально.

1. Введение

Ранее выполненные исследования влажочувствительности кремниевых МОП-структур (металл–окисел–полупроводник) с термическим окислом кремния толщиной до 15 нм показали, что наибольшим изменениям в электрических параметрах структур при воздействии паров воды подвержена емкость и что данные структуры могут с успехом использоваться для создания емкостных сенсоров влажности газовых сред [1,2]. Было также показано, что на чувствительность емкости структур к влажности воздуха не влияет род (каталитичность) металла верхнего электрода, а наиболее существенное значение имеет его пористость (если он сплошной) и пористость окисла. Наибольшая чувствительность наблюдалась в структурах с окисным слоем толщиной от 5 до 8 нм, имеющего наибольшую пористость. Исследования вольт-фарадных характеристик (ВФХ), дисперсии емкости, температурных и инерционных характеристик совместно с анализом эквивалентных схем структур позволили установить механизмы влажочувствительности таких структур [3]. В общем случае увеличение измеряемой емкости структур при увеличении влажности воздуха связано с адсорбцией молекул воды тонким пористым окисным слоем, что, с одной стороны, приводит к увеличению диэлектрической проницаемости этого слоя (при конденсации в микропорах), а с другой — к увеличению плотности поверхностных состояний границы раздела кремний–окисел. Влияние первого механизма влажочувствительности превалирует при напряжениях, близких к напряжению плоских зон структуры, когда емкость окисла все в большей мере определяет общую измеряемую емкость структур, а второго — при напряжениях, когда реализуются режимы обеднения и слабой инверсии.

Так как важнейшими электрофизическими параметрами таких структур, в значительной мере определяющими их емкостные свойства, являются поверхностный потенциал и плотность поверхностных состояний границы

раздела окисел–кремний, необходимо было провести дополнительные исследования для установления и объяснения зависимостей этих параметров от влажности окружающей газовой среды. Результаты таких исследований приведены в данной статье.

2. Образцы для исследований и методика эксперимента

Образцы для исследований представляли собой структуры Mo–SiO₂–nn⁺Si(111) с концентрацией доноров в *n*-слое кремния $N_d = 5 \cdot 10^{21} \text{ м}^{-3}$. Окисел толщиной ~ 5 нм создавался окислением на воздухе исходных кремниевых эпитаксиальных пластин при температуре 973 К, а верхний металлический электрод структур — вакуумным нанесением пленок Mo в виде тонких (10–15 нм) пористых слоев. Толщина окисла определялась с помощью лазерного эллипсометра. Полученные с помощью фотолитографии мезаструктуры с диаметром верхнего электрода 1.5 мм после скрайбирования пластин монтировались в транзисторные корпуса с перфорированной крышкой для доступа к структурам паров воды.

Измерение емкости образцов выполнялось с помощью промышленного моста переменного тока на частоте 1 МГц. При этом предусматривалась возможность подачи постоянного электрического смещения на образец. При проведении исследований образцы размещались в лабораторной влагокамере, в которой можно было менять относительную влажность воздуха ϕ от 10 до 98%. Калибровка влажности в камере выполнялась по методике, использующей известные значения давления насыщенного пара над насыщенными растворами некоторых солей. Температура, при которой проводились измерения, составляла 24–25 °С.

3. Экспериментальные результаты

Для определения поверхностного потенциала структур Ψ_s , плотности поверхностных состояний границы

[†] E-mail: fpp@tc.net.ua

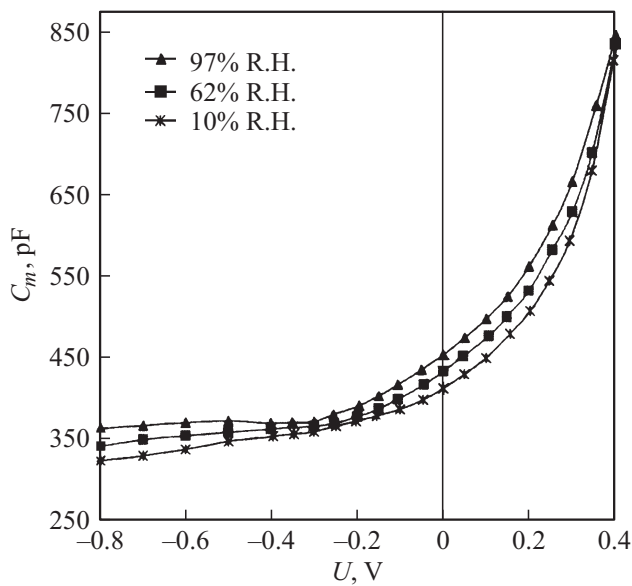


Рис. 1. ВФХ (1 МГц) характерной исследованной структуры при трех значениях относительной влажности (R.H.) воздуха.

раздела кремний–окисел D_{ss} [$\text{В}^{-1}\text{м}^{-2}$] и их зависимостей от влажности воздуха измерялись ВФХ структур на частоте измерительного сигнала 1 МГц при пяти значениях φ : 10, 35, 62, 75 и 97%. На рис. 1 представлены ВФХ одной из характерных исследованных структур при трех значениях φ : 10, 62 и 97%. Из рисунка видно, что при обратных смещениях более 0.3 В зависимость емкости структуры от напряжения смещения значительно уменьшается, что связано с наступлением режима сильной инверсии. Рассчитанное значение емкости инверсии структуры [4] составляет 400 пФ, что примерно соответствует экспериментальным результатам. При напряжениях более 0.5–0.6 В накопившиеся в приповерхностной области кремния неосновные носители (дырки) вследствие значительного увеличения проводимости тонкого окисла уходят в металл. Это снимает экранирование объема полупроводника от внешнего поля, и структура переходит в режим глубокого обеднения [5].

При прямых смещениях более 0.4 В ВФХ не измерялись вследствие протекания значительных токов утечки через структуру, затрудняющих корректное измерение емкости.

По измеренным ВФХ исследованной структуры рассчитывались по известной методике [4] зависимости поверхностного потенциала структуры от напряжения смещения U при различных значениях относительной влажности воздуха. Затем определялись зависимости: поверхностного потенциала от влажности при фиксированных смещениях, плотности поверхностных состояний от поверхностного потенциала при различных φ и плотности поверхностных состояний от влажности при различных Ψ_s . С учетом вышеприведенных особенностей ВФХ расчет Ψ_s и D_{ss} проводился в диапазоне

напряжений от +0.3 В до –0.25 В, что соответствовало изменению поверхностного потенциала от 0.2 до 0.6 В, т.е. режимам обеднения и слабой инверсии на исследованной структуре.

На рис. 2 представлены зависимости плотности поверхностных состояний границы раздела кремний–окисел от поверхностного потенциала структуры при различных значениях относительной влажности воздуха. Как видно из рисунка, плотность поверхностных состояний увеличивается при увеличении влажности и слабо зависит от поверхностного потенциала, т.е. распределение этой плотности по ширине запрещенной зоны кремния в исследованном диапазоне близко к равномерному. При этом повышение относительной влажности воздуха от 10 до 97% ведет почти к двухкратному росту плотности поверхностных состояний.

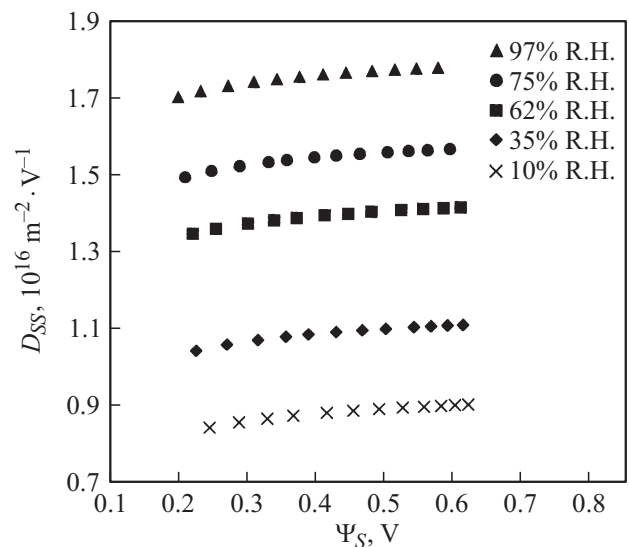


Рис. 2. Зависимости плотности поверхностных состояний границы раздела кремний–окисел от поверхностного потенциала структуры при различных значениях относительной влажности воздуха.

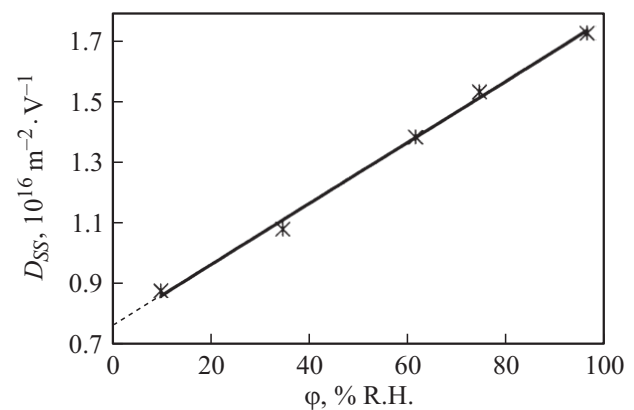


Рис. 3. Зависимость плотности поверхностных состояний границы раздела кремний–окисел от относительной влажности воздуха при $\Psi_s = 0.4$ В.

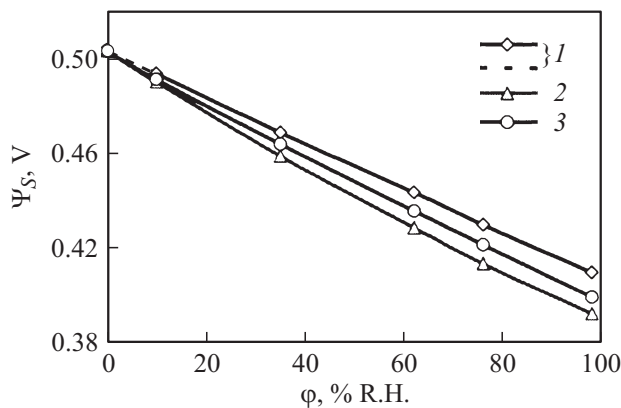


Рис. 4. Зависимости поверхностного потенциала исследованной структуры от относительной влажности воздуха при $U = 0$: 1 — рассчитанная по экспериментальным ВФХ; 1' — экстраполяция зависимости 1 до значения $\varphi = 0$; 2, 3 — рассчитанные по выражению (11) при толщинах окисла 5 и 4.5 нм соответственно.

На рис. 3 представлена зависимость плотности поверхностных состояний границы раздела кремний–окисел от относительной влажности воздуха при $\Psi_s = 0.4$ В. Линейный ход этой зависимости согласуется с ранее полученными результатами для аналогичных структур с толщиной окисла 6 нм [3] и, вероятно, связан с особенностями адсорбции паров воды в наноразмерных оксидах.

Зависимость поверхностного потенциала исследованной структуры от относительной влажности воздуха при $U = 0$ представлена зависимостью 1 на рис. 4. Видно, что поверхностный потенциал практически линейно уменьшается при увеличении относительной влажности во всем диапазоне изменения влажности.

4. Аналитическая зависимость $\Psi_s(\varphi)$

Для объяснения линейного хода зависимости $\Psi_s(\varphi)$ в исследованных структурах необходимо получить аналитическое выражение для этой зависимости и определить критерии ее линейности. Для решения этих задач нужно рассмотреть зонную диаграмму структуры, воспользоваться приведенной выше моделью влажочувствительности структур и учесть результаты экспериментальных исследований.

На рис. 5 представлена потенциальная зонная диаграмма МОП-структуры для кремния n -типа в отсутствие напряжения смещения. Из зонной диаграммы следует, что поверхностный потенциал Ψ_s можно определить как

$$\Psi_s = \Phi_m - X_s - \xi - V_i. \tag{1}$$

Согласно теореме Гаусса падение контактной разности потенциалов V_i на слое окисла при пренебрежении

пространственным зарядом в тонком слое окисла

$$V_i = \delta(Q_{sc} + Q_{ss})/\epsilon_i, \tag{2}$$

где Q_{sc} — поверхностная плотность заряда обедненного слоя кремния, Q_{ss} — плотность заряда поверхностных состояний, ϵ_i — абсолютная диэлектрическая проницаемость окисла, δ — толщина окисла.

В режимах обеднения и слабой инверсии плотность заряда Q_{sc} в структурах металл–окисел–полупроводник связана с поверхностным потенциалом соотношением [4]

$$Q_{sc} = [2q\epsilon_s N_d(\Psi_s - kT/q)]^{0.5}, \tag{3}$$

где ϵ_s — абсолютная диэлектрическая проницаемость полупроводника (кремния), q — заряд электрона, k — постоянная Больцмана, T — температура Кельвина.

Плотность заряда поверхностных состояний границы раздела кремний–окисел в исследованных структурах в общем случае определится как

$$Q_{ss} = Q_{ss}^A + Q_{ss}^D + Q_{ss}^D(\varphi), \tag{4}$$

где Q_{ss}^D и Q_{ss}^A — плотности зарядов „биографических“ поверхностных состояний донорного и акцепторного типов соответственно, а $Q_{ss}^D(\varphi)$ — плотность заряда поверхностных состояний, которые генерируются адсорбированными молекулами воды. Согласно экспериментальным исследованиям, на окисленной поверхности

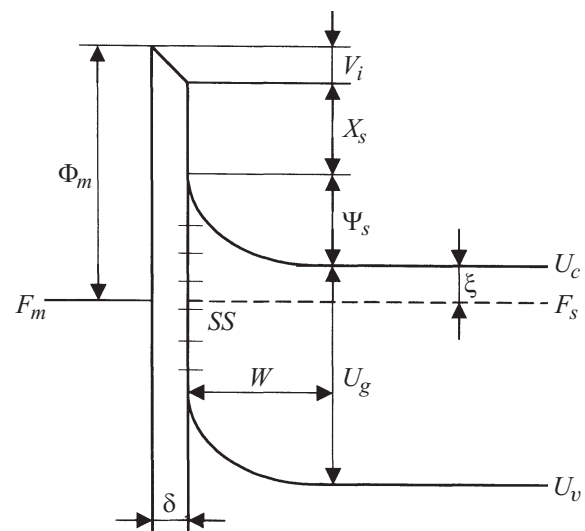


Рис. 5. Потенциальная зонная диаграмма МОП-структуры для кремния n -типа в отсутствие напряжения смещения: Φ_m , F_m — работа выхода и уровень Ферми металла; X_s , F_s , Ψ_s , U_g , W — электронное сродство, уровень Ферми, поверхностный потенциал, ширина запрещенной зоны и толщина слоя объемного заряда кремния; ξ — расстояние от уровня Ферми F_s до дна зоны проводимости кремния U_c в нейтральной области; δ , V_i — толщина окисного слоя и падение потенциала на нем; SS — поверхностные состояния границы раздела окисел–кремний.

кремния этот заряд всегда положителен [6,7], т.е. адсорбированные молекулы воды генерируют поверхностные состояния донорного типа.

Если поверхностные состояния распределены по ширине запрещенной зоны кремния равномерно, с плотностью акцепторов D_{ss}^A и доноров D_{ss}^D , то с использованием зонной диаграммы плотность суммарного заряда поверхностных состояний можно записать в таком виде:

$$Q_{ss} = q \left\{ -[U_g - \Psi_s(\varphi) - \xi] D_{ss}^A + [\Psi_s(\varphi) + \xi] D_{ss}^D + [\Psi_s(\varphi) + \xi] D_{ss}^D(\varphi) \right\}. \quad (5)$$

Так как величины Φ_m , X_s , ξ , δ не зависят от влажности φ , а зависимостью $\varepsilon_i(\varphi)$ (т.е. вкладом конденсации в микропорах окисла) в режимах обеднения и слабой инверсии, когда измеряемая высокочастотная емкость структуры вследствие малости δ в основном определяется емкостью обедненного слоя кремния, можно пренебречь, то из выражений (1) и (2) можно получить

$$\frac{d\Psi_s}{d\varphi} = -\frac{\delta}{\varepsilon} \frac{d(Q_{sc} + Q_{ss})}{d\varphi}. \quad (6)$$

После дифференцирования выражений (3) и (5) по влажности φ выражение (6) приобретет следующий вид:

$$\frac{d\Psi_s(\varphi)}{d\varphi} = -\frac{q[\Psi_s(\varphi) + \xi] dD_{ss}^D(\varphi)/d\varphi}{\varepsilon_i/\delta + q[D_{ss}^D + D_{ss}^A + D_{ss}^D(\varphi)] + (q\varepsilon_s N_d/2)^{0.5} [\Psi_s(\varphi) - kT/q]^{-0.5}}. \quad (7)$$

Выражение (7) представляет собой нелинейное дифференциальное уравнение 1-порядка. Его решение с начальным условием: $\varphi = 0 \rightarrow \Psi_s(\varphi) = \Psi_s(0)$ и с учетом обнаруженной экспериментально линейности зависимости плотности генерированных поверхностных состояний от влажности, т.е. $D_{ss}^D(\varphi) = [dD_{ss}^D(\varphi)/d\varphi] \varphi$, имеет следующий вид:

$$\begin{aligned} & \Psi_s(\varphi) \left\{ \varepsilon_i/\delta + q(D_{ss}^D + D_{ss}^A) + q[dD_{ss}^D(\varphi)/d\varphi] \varphi \right\} \\ & + q[dD_{ss}^D(\varphi)/d\varphi] \varphi \xi + (2q\varepsilon_s N_d)^{0.5} [\Psi_s(\varphi) - kT/q]^{0.5} \\ & = \Psi_s(0) [\varepsilon_i/\delta + q(D_{ss}^D + D_{ss}^A)] \\ & + (2q\varepsilon_s N_d)^{0.5} [\Psi_s(0) - kT/q]^{0.5}. \end{aligned} \quad (8)$$

Чтобы из уравнения (8) получить явный вид зависимости $\Psi_s(\varphi)$, удобный для анализа и расчетов, нужно преобразовать функцию $[\Psi_s(\varphi) - kT/q]^{0.5}$ в вид, подходящий для разложения в ряд:

$$\begin{aligned} [\Psi_s(\varphi) - kT/q]^{0.5} &= [\Psi_s(0) - kT/q]^{0.5} \\ &\times \left[1 - \frac{\Psi_s(0) - \Psi_s(\varphi)}{\Psi_s(0) - kT/q} \right]^{0.5}. \end{aligned} \quad (9)$$

Так как $\Psi_s(\varphi) > kT/q$, то дробь в квадратных скобках второго множителя выражения (9) всегда меньше

единицы. Поэтому этот множитель можно разложить в биномиальный ряд. Если ограничиться только двумя первыми членами такого разложения, то после преобразования функцию $[\Psi_s(\varphi) - kT/q]^{0.5}$ можно записать в следующем виде:

$$\begin{aligned} [\Psi_s(\varphi) - kT/q]^{0.5} &\approx 0.5[\Psi_s(0) - kT/q]^{0.5} \\ &\times \left[1 + \frac{\Psi_s(\varphi) - kT/q}{\Psi_s(0) - kT/q} \right]. \end{aligned} \quad (10)$$

При $\Psi_s(\varphi)/\Psi_s(0) > 0.7$, что соответствует экспериментальным результатам во всем диапазоне влажностей, относительная погрешность вычисления функции по выражению (10) составит менее 2%.

С учетом (10) из уравнения (8) можно получить

$$\begin{aligned} \Psi_s(\varphi) &\approx [\Psi_s(0) + \xi] \\ &\times \left\{ 1 + \frac{q[dD_{ss}^D(\varphi)/d\varphi] \varphi}{\varepsilon_i/\delta + q(D_{ss}^D + D_{ss}^A) + (0.5q\varepsilon_s N_d)^{0.5} [\Psi_s(0) - kT/q]^{-0.5}} \right\}^{-1} - \xi. \end{aligned} \quad (11)$$

Из выражения (11) следует, что изменение поверхностного потенциала кремниевых МОП-структур с наноразмерным пористым окислом в режимах обеднения и слабой инверсии от влажности окружающей газовой среды в общем случае происходит по гиперболической зависимости. Однако для структур с высокой плотностью „биографических“ поверхностных состояний эта зависимость может быть линейной. Диапазон этой линейности тем больше, чем тоньше окисел и больше плотность поверхностных состояний и концентрация доноров в кремнии. Действительно, так как для таких структур величина дроби в фигурных скобках выражения (11) даже при максимальных φ обычно меньше единицы, можно второй множитель этого выражения разложить в биномиальный ряд. Чем меньше единицы величина дроби, тем с большей точностью можно учесть только первых два члена разложения в ряд. Тогда выражение (11) запишется в виде, из которого следует линейная зависимость уменьшения поверхностного потенциала структур от влажности окружающей газовой среды:

$$\begin{aligned} \Psi_s(\varphi) &\approx \Psi_s(0) \\ &- \frac{q[\Psi_s(0) + \xi] [dD_{ss}^D(\varphi)/d\varphi] \varphi}{\varepsilon_i/\delta + q[D_{ss}^D + D_{ss}^A] + (0.5q\varepsilon_s N_d)^{0.5} [\Psi_s(0) - kT/q]^{-0.5}}. \end{aligned} \quad (12)$$

5. Сравнение аналитической зависимости $\Psi_s(\varphi)$ с экспериментальной и выводы

Зависимость 2 на рис. 4 является расчетной по выражению (11) зависимостью $\Psi_s(\varphi)$. Для расчета исполь-

зовались следующие параметры структуры: $\delta = 5$ нм; $\epsilon_i = 3.4 \cdot 10^{-11}$ Ф/м; $N_d = 5 \cdot 10^{21}$ м⁻³, $\xi = 0.21$ В; $\epsilon_s = 10^{-10}$ Ф/м. Величина $\Psi_s(0)$ определялась путем экстраполяции полученной из экспериментальных ВФХ зависимости $\Psi_s(\varphi)$ (рис. 4, зависимость 1) до значения $\varphi = 0$: $\Psi_s(0) = 0.5$ В, а величины $dD_{ss}^D(\varphi)/d\varphi$ и $D_{ss}^A + D_{ss}^D$ из зависимости $D_{ss}(\varphi)$ (рис. 3) и ее экстраполяции до значения $\varphi = 0$: $dD_{ss}^D(\varphi)/d\varphi = 10^{14}$ В⁻¹м⁻²/о.тн.вл., $D_{ss}^A + D_{ss}^D = 7.7 \cdot 10^{15}$ В⁻¹м⁻².

Из зависимости 1 на рис. 4 следует, что минимальное значение отношения $\Psi_s(\varphi)/\Psi_s(0)$ составляет 0.82. Это соответствует достаточно высокой точности расчета $\Psi_s(\varphi)$ по выражению (11). Расчетная зависимость 2 имеет нелинейный характер и, кроме того, характеризуется заниженными значениями поверхностного потенциала. Согласно выражению (11), это может быть связано с завышенным по отношению к реальному значением толщины окисла. Так, если использовать в расчете толщину окисла 4.5 нм (что вполне оправдано из-за погрешностей измерения толщины окисла), то отклонение такой расчетной зависимости (рис. 4, зависимость 3) от зависимости 1 заметно уменьшается, а сама расчетная зависимость становится практически линейной.

Экспериментальные исследования структур металл–наноразмерный окисел кремния–кремний *n*-типа с различной толщиной окисла показывают, что отношение $\Psi_s(\varphi)/\Psi_s(0)$ составляет, как правило, не менее 0.7. Поэтому выражение (11) с достаточно высокой точностью может быть использовано для расчета зависимости поверхностного потенциала от влажности в таких структурах. Линейность этой зависимости будет определяться величиной $dD_{ss}^D(\varphi)/d\varphi$, плотностью „биографических“ поверхностных состояний, параметрами окисла и кремния.

Сравнение расчетной по выражению (11) и полученной из экспериментальных результатов зависимостей $\Psi_s(\varphi)$ (рис. 4) позволяет сделать вывод об адекватности физической модели влажочувствительности структур металл–наноразмерный окисел кремния–кремний и полученной на основе этой модели аналитической зависимости поверхностного потенциала таких структур от влажности окружающей газовой среды. В общем случае уменьшение поверхностного потенциала структур, находящихся в режимах обеднения и слабой инверсии, происходит по гиперболической зависимости. Однако в структурах с высокой плотностью „биографических“ поверхностных состояний и минимальной толщиной окисла эта зависимость может быть линейной.

Список литературы

- [1] P.P. Fastyskovsky, A.A. Mogilnitsky. *Sensors&Actuators*, В 57, 51 (1999).
- [2] П.П. Фастыковский, М.А. Глауберман. Тр. 8-й Междунар. конф. „Современные информационные и электронные технологии“ (Одесса, Украина, 2007) с. 324.

- [3] П.П. Фастыковский, А.А. Могильницкий, М.А. Глауберман, Н.Н. Майко. *Фотоэлектроника*, № 9, 133 (2000).
- [4] С. Зи. *Физика полупроводниковых приборов* (М., Мир, 1984) кн. I, гл. 7.
- [5] P.K. Dubey, V.A. Filikov, J.G. Simmons. *Thin Sol. Films*, 33, 49 (1976).
- [6] В.Ф. Киселев, О.В. Крылов. *Электронные явления в адсорбции и катализе на полупроводниках и диэлектриках* (М., Наука, 1979) гл. 5.
- [7] F. Uchikawa, K. Shimamoto. *American Ceramic Soc. Bull.*, 64 (8), 1137 (1985).

Редактор Т.А. Полянская

Variations of electrophysical properties of silicon MOS structures with nanodimensional silicon oxide under the water vapors effect

P.P. Fastyskovsky, M.A. Glauberman

Odessa Mechnikov national university,
65082 Odessa, Ukraine

Abstract The dependences of the surface potential and the surface states density of silicon MOS structures with nanodimensional silicon oxide on the environment gas humidity have been investigated. On the basis of the moisture sensitivity's model of such structures, being in modes of depletion and weak inversion, the analytical dependence of the surface potential on the humidity has been received and criteria of its linearity has been defined. Correctness of the analytical dependence has been confirmed experimentally.