

Влияние монооксида углерода на вольт-фарадные характеристики МОП диодов Pd—SiO₂—Si

© В.М. Калыгина[†], В.Ю. Грицык

Сибирский физико-технический институт им. В.Д. Кузнецова
Томского государственного университета,
634050 Томск, Россия

(Получена 7 июля 2008 г. Принята к печати 2 сентября 2008 г.)

Исследовано влияние монооксида углерода на вольт-фарадные характеристики МОП диодов Pd—SiO₂—*n*-Si и временные зависимости изменений емкости при фиксированных смещениях на диоде. В отличие от других восстановительных газов, изменение емкости в газовой смеси CO/воздух имеет немонотонный характер. Во время экспозиции в газовой атмосфере вольт-фарадные характеристики сначала смещаются в область более высоких положительных напряжений, а затем они возвращаются и движутся вдоль оси напряжений в более низкие смещения. Резкий спад емкости в течение первых нескольких секунд газового импульса сменяется более медленным ростом емкости до нового стационарного значения, которое зависит от концентрации монооксида углерода. Результаты объясняются с учетом мостиковой и линейной форм адсорбции CO на поверхности SiO₂.

PACS: 73.40.Qv, 81.65.Mq, 82.65.+g, 85.30.Tv

При воздействии восстановительных газов (аммиак, арсин, водород, оксид углерода, метан и др.) на структуры металл—диэлектрик—полупроводник (МДП) изменяются их электрические характеристики. В структурах с толщиной диэлектрика, равной нескольким десяткам нм, наблюдается параллельный сдвиг вольт-фарадных характеристик (ВФХ) [1] и вольт-сименсных характеристик вдоль оси напряжений. Аналогичные эффекты имеют место в МДП структурах с толщиной диэлектрика *d*, не превышающей единиц нм (МДП диоды), но помимо емкости (*C*) и проводимости (*G*) изменяются прямые и обратные токи диодов. Величина и знак отклика определяются типом полупроводника, материалом полевого электрода, его конструкцией и структурой, рабочими режимами (напряжение *U*, температура *T*_{оп}) и концентрацией газа. При воздействии аммиака и водорода на структуры Pd—*n*-Si и Pd—*n*-GaAs с туннельно-тонким слоем оксида SiO₂ между металлом и полупроводником (МОП диоды) наблюдался монотонный рост емкости, активной проводимости, прямых и обратных токов [2–5].

По сравнению с NH₃ и H₂ отклик кремниевых МОП диодов в газовой смеси CO/воздух имеет более сложный характер: в начальные моменты после подачи газа емкость и проводимость резко снижаются, а затем медленно возрастают. Двойной знак отклика в атмосфере монооксида углерода, а также появление колебаний в определенных интервалах температур и концентраций наблюдается для резистивных сенсоров на основе пленок SnO₂, легированных атомами Pt (Pd) и редкоземельных элементов [6,7].

Предварительные данные по влиянию CO на кремниевые МОП диоды приведены в работе [8]. В данном сообщении представлены результаты более детальных исследований влияния оксида углерода на диоды Pd—SiO₂—*n*-Si.

Эксперимент проводился на структурах, технология изготовления которых описана в работе [2]. Для исследованных диодов толщина SiO₂ составляла 4 нм. После изготовления диоды отжигали в течение 10 мин при температуре 300°C, которая значительно превышала интервал используемых рабочих температур при последующих измерениях. На вставке к рис. 1 показана фотография поверхности палладиевого электрода, полученная с помощью атомно-силового микроскопа, после отжига при указанных условиях.

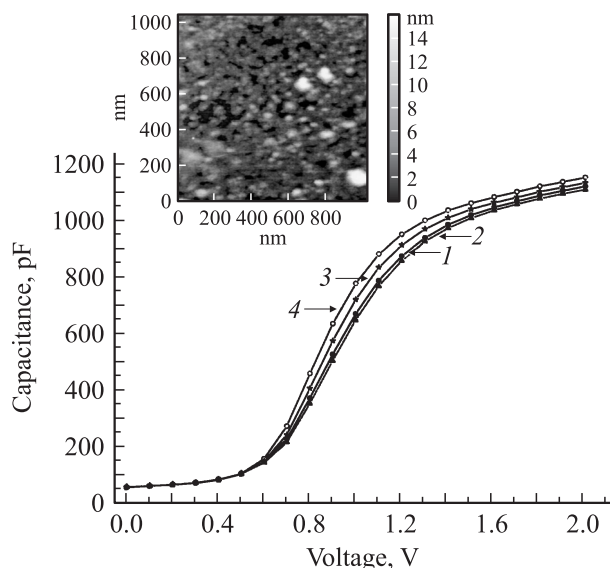


Рис. 1. Вольт-фарадные характеристики, измеренные в воздушной среде (1) и в среде, содержащей 3.5 об% CO (2–4). 2–4 — интервалы времени соответственно $t_2 < t_3 < t_4$. $T_{\text{оп}} = 99^\circ\text{C}$. На вставке — фотография поверхности палладиевого электрода, полученная с помощью атомно-силового микроскопа, после отжига при температуре 300°C в течение 10 мин.

[†] E-mail: kalygina@ngs.ru

Вольт-фарадные характеристики и временные зависимости изменений емкости при фиксированном напряжении на диоде измеряли на частоте 1 МГц при использовании автоматизированного комплекса. Часть измерений проведена на образцах с толщиной слоя SiO₂, равной 370 нм (МОП конденсаторы).

Структуры металл-оксид-полупроводник с толщиной пленки SiO₂ $d = 370$ нм не обнаруживают отклик на CO (концентрация монооксида углерода $N_{CO} = 3.5$ об%) при 293 К независимо от смещения на образце. В то же время эти структуры чувствительны к водороду даже при много меньших концентрациях H₂ ($1 \cdot 10^{-2}$ об%).

В отличие от влияния аммиака и водорода после подачи CO в измерительную камеру ВФХ диодов вначале смещаются в область более высоких положительных напряжений (рис. 1, кривые 1, 2), а затем по мере нахождения образцов в газовой смеси CO/воздух — в сторону меньших значений напряжения (рис. 1, кривые 3, 4). Такое поведение кривых связано с неоднозначной временной зависимостью емкости диодов. В начальные моменты под влиянием CO емкость диодов снижается и достигает некоторого минимального значения C_{min} (отрицательный отклик — $|\Delta C_-| = C - C_{min}$), а затем постепенно растет до нового стационарного значения C_{st} , превышающего исходную емкость диода C (положительный отклик — $|\Delta C_+| = C_{st} - C$) (рис. 2). После прекращения действия газовой смеси емкость снижается до начального значения, которое было до воздействия CO. Величины отрицательного и положительного откликов и характер переходных процессов установления стационарного значения емкости в газе и возвращения к исходному значению зависят от рабочей температуры, напряжения на диоде и концентрации оксида углерода.

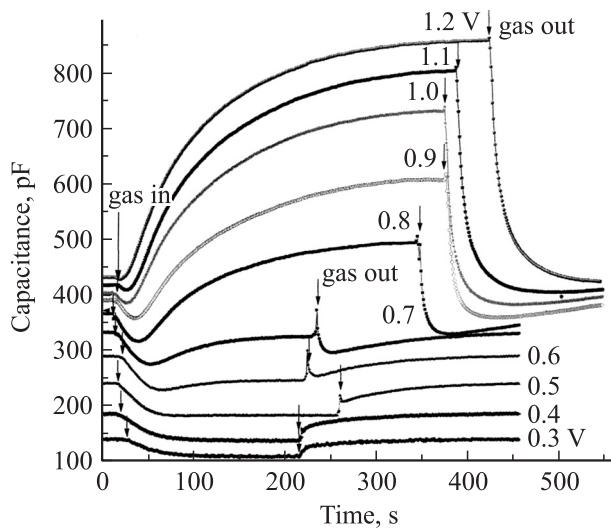


Рис. 2. Временные зависимости изменений емкости при включении газового импульса (3.5 об% CO) и удалении CO с помощью побудителя. Напряжение на диоде 0.3–1.2 В указано около кривых. $T_{op} = 134^\circ\text{C}$.

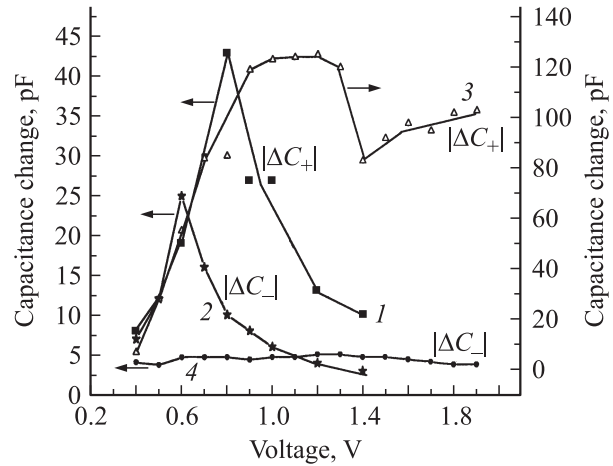


Рис. 3. Зависимости от напряжения положительного ($|\Delta C_+$) и отрицательного ($|\Delta C_-$) откликов диода при температурах 74 (1, 2) и 103°C (3, 4). $N_{CO} = 3.5$ об%.

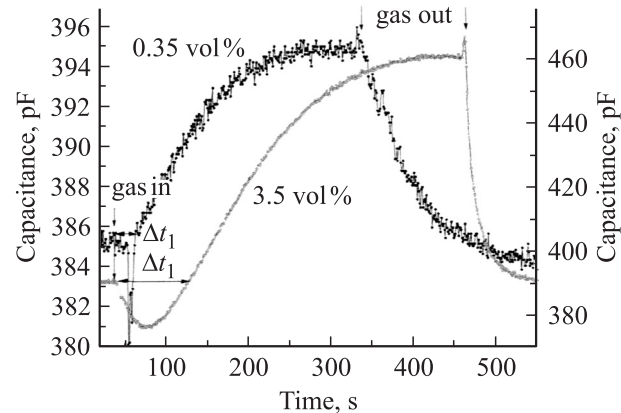


Рис. 4. Зависимости от времени изменений емкости при двух концентрациях CO. $U = 1$ В, $T_{op} = 99^\circ\text{C}$.

В отличие от влияния водорода в интервале $T_{op} = 290-310$ К, отклик на 3.5 об% CO практически отсутствует при потенциалах на МОП диоде $U \lesssim 0.1-0.4$ В, соответствующих сильному обеднению, и появляется при $U > 0.4$ В, определяющих режимы слабого обеднения и обогащения. С повышением рабочей температуры снижается напряжение, начиная с которого появляется отклик.

По аналогии с воздействием водорода и аммиака [2,3,5] зависимость отклика емкости от напряжения при постоянной рабочей температуре описывается кривой с максимумом как для положительных, так и для отрицательных изменений C (рис. 3). При небольших напряжениях на диоде (примерно до 0.6 В) и сравнительно низких рабочих температурах $|\Delta C_-|$ может быть больше $|\Delta C_+|$. С увеличением рабочей температуры и положительного смещения на диоде отрицательный отклик становится много меньше положительного (рис. 2 и рис. 3, кривые 3 и 4).

При постоянной T_{op} с повышением концентрации CO величина $|\Delta C_-|$ возрастает по линейному закону с

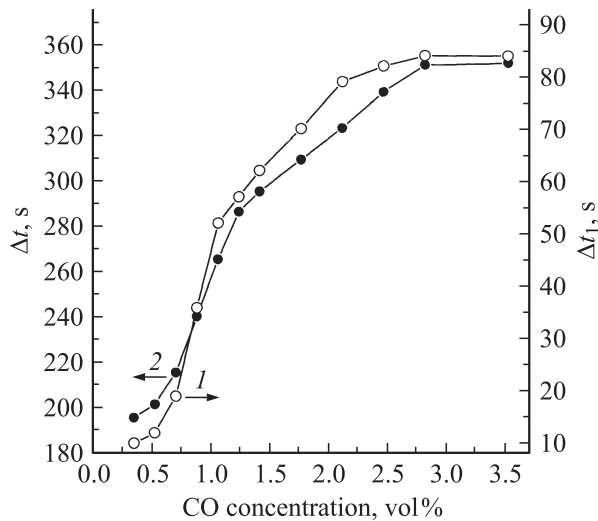


Рис. 5. Зависимость временных интервалов изменений емкости от концентрации СО при $U = 1$ В, $T_{\text{оп}} = 99^\circ\text{C}$. 1 — время выхода емкости на исходное значение после снижения (Δt_1); 2 — время установления стационарного значения емкости в газовой смеси (Δt_2).

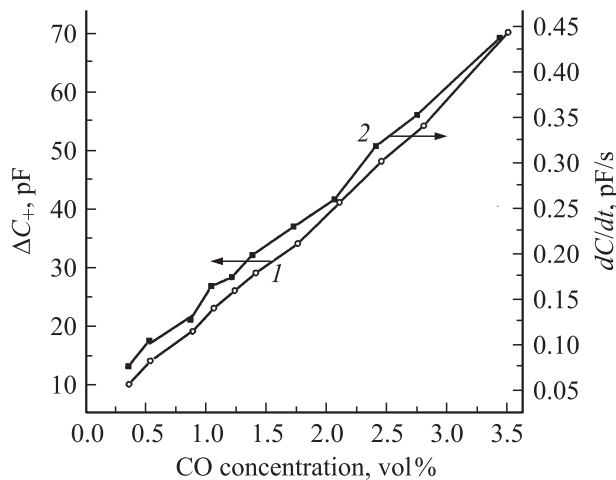


Рис. 6. Зависимость положительного отклика емкости ΔC_+ (1) и темпа изменения емкости dC/dt (2) от концентрации СО при $U = 1$ В, $T_{\text{оп}} = 99^\circ\text{C}$.

коэффициентом пропорциональности $\alpha = 4.75$ пФ/об%. Одновременно наблюдается затягивание во времени отрицательного отклика: при $N_{\text{CO}} = 0.35$ об% емкость снижается за 1–2 с, тогда как при $N_{\text{CO}} = 3.5$ об% этот процесс занимает несколько десятков секунд (рис. 4). В результате увеличивается интервал времени Δt_1 , за который после снижения емкость диодов достигает исходного значения C (рис. 5, кривая 1).

Подобно влиянию других восстановительных газов при увеличении концентрации СО возрастает положительный отклик (рис. 6, кривая 1). Однако в отличие от концентрационной зависимости отклика при воздействии водорода, в смеси СО/воздух ΔC_+ растет с увеличением концентрации углерода по линейному закону с

коэффициентом пропорциональности $\alpha = 18.5$ пФ/об%. Темп изменения емкости dC/dt для положительной части отклика, как и в среде $\text{H}_2/\text{воздух}$, возрастает с повышением концентрации СО (рис. 6, кривая 2). В отличие от водорода увеличение концентрации СО в целом при прочих равных условиях приводит к затягиванию всего процесса установления (Δt) стационарной емкости диода в газовой смеси СО/воздух (см. рис. 4 и рис. 5, кривая 2). Из сопоставления кривых 1 и 2 на рис. 5 следует, что этот эффект связан с большими длительностями отрицательного отклика (Δt_1) при высоких концентрациях СО.

Для всех исследованных диодов наибольшее влияние на кинетику переходных процессов установления стационарных значений емкости оказывает напряжение на диоде, а при одинаковом напряжении — концентрация газа. При обедняющих потенциалах на полевом электроде ($U < 0.6\text{--}0.7$ В) длительность отрицательного отклика составляет десятки и сотни секунд и сокращается до $\lesssim 10$ с при потенциалах, соответствующих обогащению (рис. 7).

Наблюдаемые эффекты зависят от морфологии палладиевого электрода. При пористой поверхности пленки Pd процесс установления стационарного значения отклика происходит в несколько раз быстрее, чем в структурах со сплошным и гладким электродом [9]. Неоднородность поверхности, а также наличие пор и трещин в палладиевом электроде (см. вставку на рис. 1) можно получить с помощью термической обработки [2]. В результате молекулы СО могут адсорбироваться непосредственно на поверхности оксида кремния, увеличивая отклик МОП диодов в атмосфере СО.

Изменение электрических характеристик полупроводниковых структур в газовой среде, содержащей монооксид углерода, в большинстве опубликованных работ объясняется реакцией молекул СО с адсорбированным на поверхности кислородом. В результате образуется CO_2 , а поверхность полупроводника становится менее отрицательно заряженной, что в случае полупроводника

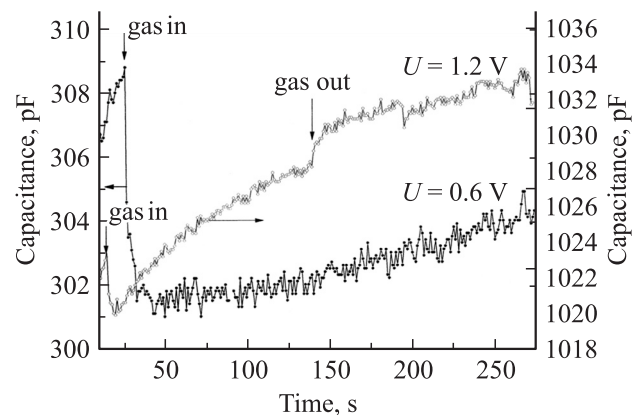


Рис. 7. Временные зависимости изменения емкости при включении газового импульса и удалении СО при напряжениях на диоде 0.6 и 1.2 В. $N_{\text{CO}} = 0.7$ об%, $T_{\text{оп}} = 45^\circ\text{C}$.

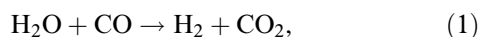
с n -типом проводимости приводит к снижению сопротивления сенсоров резистивного типа [10,11] и увеличению прямых и обратных токов в структурах с барьерами металл–полупроводник [12,13]. Однако предложенная модель не может объяснить появление колебаний в резистивных сенсорах на основе пленок SnO₂:Pt(Pd) и снижение емкости при воздействии СО на кремниевые МОП диоды Pd–SiO₂– n -Si.

Неоднозначное поведение ВФХ и сложный характер переходного процесса установления стационарной емкости диодов Pd–SiO₂– n -Si при воздействии оксида углерода объясняется двумя формами адсорбции молекул СО на поверхности металла и диэлектрика [14]. В отличие от водорода и других восстановительных газов, оксид углерода адсорбируется не диссоциативно. При малых степенях покрытия поверхности ($\theta < 0.3$) металла (или оксида) и сравнительно низких температурах преобладает мостиковая форма адсорбции с затягиванием электрона металла на молекулу СО и образованием комплекса $M \rightarrow CO$ [14–16]. В результате на поверхности образуется слой отрицательно заряженных частиц. Этот процесс сопровождается увеличением работы выхода электронов из металла, что приводит к повышению напряжения плоских зон (U_{fb}) и сдвигу ВФХ в область более высоких положительных напряжений для диодов на основе n -Si (рис. 1, кривые 1 и 2). В работе [14] отмечается, что при адсорбции СО на Pd изменение работы выхода $\Delta\phi$ составляет +0.6 эВ.

При более высоких степенях покрытия ($\theta > 0.3$) и температурах $\gtrsim 350$ К появляется линейная форма адсорбции СО, при которой образуются связи $CO \rightarrow M$ [14,15]. Электрон с молекулы СО частично переходит на металл, и на поверхности создается положительный заряд. Работа выхода электронов из Pd снижается и, как следствие, уменьшается U_{fb} , а кривые $C-U$ смещаются в область меньших напряжений (рис. 1, кривые 3 и 4). Таким образом, двойной знак отклика объясняется наличием двух конкурирующих процессов, один из которых преобладает в начальные моменты воздействия газа, а другой — при более длительных интервалах времени.

В работе [13] на основе анализа изменений ВАХ и сопротивления растекания R_s диодов Шоттки ITO– n -GaAs под влиянием 1000 ppm монооксида углерода высказано предположение о возможной диффузии молекул СО через металлическую пленку ITO (SnO₂ + In₂O₃) к GaAs с последующей адсорбцией на поверхности полупроводника. В результате в ~ 4 раза снижается R_s за счет уменьшения ширины области пространственного заряда, снижается высота потенциального барьера и, как следствие, возрастают прямые и обратные токи диода.

В основе другой модели, способной объяснить влияние СО на ВФХ и временные зависимости емкости, лежат реакции на поверхности затвора и диэлектрика [17]:



В результате взаимодействия оксида углерода с молекулами воды уменьшается плотность адсорбированного положительного заряда на поверхности диэлектрика, что приводит к снижению емкости МОП диодов на основе n -Si. Образовавшийся в результате реакции (2) атомарный водород (H_a) адсорбируется на границе раздела Pd–SiO₂ с образованием дипольного слоя. Часть атомов H_a диффундирует к границе SiO₂– n -Si, что, как показано в работе [18], приводит к росту емкости диодов.

С другой стороны, согласно [17], СО может взаимодействовать с кислородом, адсорбированным на поверхности SiO₂:



Однако вышеприведенные реакции описывают только положительный отклик, т.е. увеличение емкости МОП диодов на основе полупроводников с n -типом проводимости, и не объясняют уменьшение C и особенности зависимостей $C(t)$ в начальные моменты действия газа.

Полученные на данный момент результаты не позволяют сделать однозначный выбор в пользу какой-либо одной модели влияния оксида углерода на ВФХ и временные зависимости емкости диодов Pd–SiO₂– n -Si.

Список литературы

- [1] A. Salomonsson, M. Eriksson, H. Dannetun. J. Appl. Phys., **98**, 014 505 (2005).
- [2] В.И. Балюба, В.Ю. Грицык, Т.А. Давыдова, В.М. Калыгина, С.С. Назаров, А.В. Панин, Л.С. Хлудкова. ФТП, **40**, 1470 (2006).
- [3] В.И. Балюба, В.Ю. Грицык, Т.А. Давыдова, В.М. Калыгина, С.С. Назаров, Л.С. Хлудкова. ФТП, **39**, 285 (2005).
- [4] В.И. Гаман, М.О. Дученко, В.М. Калыгина. Изв. вузов. Физика, № 1, 67 (1998).
- [5] В.И. Гаман, В.И. Балюба, Т.А. Давыдова, В.Ю. Грицык, В.М. Калыгина, Л.С. Хлудкова. Изв. вузов. Физика, № 11, 3 (2001).
- [6] L. Li, W. Wlodarski, S. Ippolito. Sens. Actuators B, **111–112**, 130 (2005).
- [7] L. Li, W. Wlodarski, K. Galatsis, D.A. Powell. Sens. Actuators B, **96**, 610 (2003).
- [8] В.И. Балюба, Т.А. Давыдова, В.М. Калыгина, Л.С. Хлудкова. Сб. тр. V Межд. конф. „Актуальные проблемы электронного приборостроения“ (АПЭП-2000) (Новосибирск, 2000) т. II, с. 129.
- [9] J. RaviPrakash, A.H. McDaniel, M. Horn, L. Pilione, P. Sunal, R. Messier, R.T. McGrath, F.K. Schweighardt. Sens. Actuators B, **120**, 439 (2007).
- [10] I.J. Kim, S.D. Han, I. Singh, H.D. Lee, J.S. Wang. Sens. Actuators B, **107**, 825 (2005).
- [11] L.L. Li, W. Wlodarski, K. Galatsis, D.A. Powell. Sens. Actuators B, **96**, 610 (2003).
- [12] A. Salehi, D.J. Kalantari. Sens. Actuators B, **122**, 69 (2007).
- [13] A. Salehi, A. Nikfarjam. Sens. Actuators B, **101**, 394 (2004).
- [14] О.В. Крылов, В.Ф. Киселев. Адсорбция и катализ на переходных металлах и оксидах (М., Химия, 1981) гл. 2, 6.
- [15] Н.М. Попова, Л.В. Бабенкова, Г.А. Савельева. Адсорбция и взаимодействие простейших газов с металлами восьмой группы (СО, H₂, O₂) (Алма-Ата, Наука, 1979).

- [16] Н.М. Попова. *Влияние носителя и структуры металлов на адсорбцию газов* (Алма-Ата, Наука, 1980) с. 56.
- [17] G.F. Maclay, K.W. Jelley, S. Nowroozi-Esfahani, M. Formosa. *Sens. Actuators*, **14**, 331 (1988).
- [18] В.И. Гаман, В.И. Балюба, Т.А. Давыдова, В.Ю. Грицык, В.М. Калыгина. *ФТП*, **41**, 341 (2008).

Редактор Л.В. Шаронова

The influence of carbon monoxide on capacitance–voltage characteristics of Pd–SiO₂–*n*-Si MOS diodes

V.M. Kalygina, V.Ju. Gricyk

Siberian Physicotechnical Institute
at Tomsk State University,
634050 Tomsk, Russia

Abstract The influence of carbon monoxide on capacitance–voltage characteristics of Pd–SiO₂–*n*-Si MOS diodes and time dependences of capacitance at fixed biases were studied. Contrast to other reducing gases, capacitance change in CO/air gas mixture has nonmonotonic character. During exposition to gas atmosphere capacitance–voltage characteristics shift to higher voltages at first then return and shift to more low biases along the voltage axis. Abrupt capacitance reduction during the first some seconds of gas impulse is replaced by slower capacitance increase to new constant value which depends on carbon monoxide concentration. The results are explained by two adsorption forms of carbon monoxide on SiO₂ surface: linear CO and bridged CO.