

ХІМІЧНІ СЕНСОРИ

CHEMICAL SENSORS

PACS: 73.20.At, 73.40.Qv
УДК: 621.317.39.084.2

ПРО ЛІНІЙНІСТЬ РОБОЧОЇ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЄМНІСНИХ СЕНСОРІВ ВОЛОГОСТІ ГАЗОВИХ СЕРЕДОВИЩ НА ОСНОВІ КРЕМНІЄВИХ МОН – СТРУКТУР З НАНОРОЗМІРНИМ ОКСИДНИМ ШАРОМ

П. П. Фастиковський, М. А. Глауберман

Навчально-науково-виробничий центр Одеського національного університету імені
І. І. Мечникова, Україна, м. Одеса, 65009, вул. Маршала Говорова, 4. Тел./факс: 7760790,
fpp@te.net.ua, mag@farlep.net

ПРО ЛІНІЙНІСТЬ РОБОЧОЇ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЄМНІСНИХ СЕНСОРІВ ВОЛОГОСТІ ГАЗОВИХ СЕРЕДОВИЩ НА ОСНОВІ КРЕМНІЄВИХ МОН – СТРУКТУР З НАНОРОЗМІРНИМ ОКСИДНИМ ШАРОМ

П. П. Фастиковський, М. А. Глауберман

Анотація. Спостережувана експериментально лінійність робочої характеристики ємнісних сенсорів вологості газових середовищ на основі кремнієвих МОН – структур з нанорозмірним оксидним шаром, що знаходяться в режимах збіднення або слабкої інверсії, обґрунтована теоретично. Отриманий вираз для розрахунку робочої характеристики адекватно описує експериментальні залежності. Показано, що лінійність робочої характеристики обумовлена лінійністю зміни поверхневого потенціалу структури від вологості, а лінійність поверхневого потенціалу визначається параметрами структури та лінійністю зміни щільності поверхневих станів на межі розділу кремній – оксид.

Ключові слова: сенсор вологості, робоча характеристика, лінійність, ємність, МОН – структура

ABOUT PERFORMANCE LINEARITY OF THE ENVIRONMENT GAS HUMIDITY CAPACITIVE SENSORS BASED ON SILICON MOS STRUCTURES WITH A NANODIMENSIONAL SILICON OXIDE

P. P. Fastikovsky, M. A. Glauberman

Abstract. Experimentally observed performance linearity of the environment gas humidity capacitive sensors based on silicon MOS structures with a nanodimensional silicon oxide being in depletion or weak inversion modes, is theoretically grounded. The obtained expression for the

performance calculation adequately describes the experimental dependences. It is demonstrated that the performance linearity is caused by the linearity of the structure's surface potential change on humidity, while the linearity of the surface potential change is determined by the structure's parameters and the linearity of the surface states density change at the silicon – oxide interface.

Keywords: humidity sensor, performance, linearity, capacitance, MOS structure

О ЛИНЕЙНОСТИ РАБОЧЕЙ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЕМКОСТНЫХ СЕНСОРОВ ВЛАЖНОСТИ ГАЗОВЫХ СРЕД НА ОСНОВЕ КРЕМНИЕВЫХ МОП – СТРУКТУР С НАНОРАЗМЕРНЫМ ОКИСНЫМ СЛОЕМ

П. П. Фастыковский, М. А. Глауберман

Аннотация. Наблюдаемая экспериментально линейность рабочей характеристики емкостных сенсоров влажности газовых сред на основе кремниевых МОП – структур с наноразмерным окисным слоем, находящихся в режимах обеднения или слабой инверсии, обоснована теоретически. Полученное выражение для расчета рабочей характеристики адекватно описывает экспериментальные зависимости. Показано, что линейность рабочей характеристики обусловлена линейностью изменения поверхностного потенциала структуры от влажности, а линейность изменения поверхностного потенциала определяется параметрами структуры и линейностью изменения плотности поверхностных состояний на границе раздела кремний – окисел.

Ключевые слова: сенсор влажности, рабочая характеристика, линейность, емкость, МОП – структура

Вступ

Ємнісні сенсори вологості завдяки широкому діапазону вимірювання, високої точності та температурній стабільності отримали найбільше розповсюдження як для виміру вологості оточуючого повітря, так і для контролю вологості в різних технологічних процесах. Одними з найбільш ефективних і технологічних сучасних сенсорів вологості газових середовищ є ємнісні сенсори на основі кремнієвих МДН-структур (метал – діелектрик – напівпровідник). У якості адсорбуючого шару в них використовують або високопористі полімерні плівки, або пористий кремній [1, 2]. Застосування полімерних плівок призводить, проте, до зростання деградаційних процесів у структурах і ускладнює технологію. Сенсори на пористому кремнії мають високу чутливість, але у той же час мають значні гістерезис і час відгуку, нелінійність робочої характеристики [3]. Для створення сенсорів вологості газових середовищ значний інтерес представляють також кремнієві МОН – структури (метал – оксид – напівпровідник) з нано-

розмірним власним оксидним шаром на монокристалічному кремнії, так як нанорозмірні оксиди структур в залежності від технології їх виготовлення можуть мати значну пористість [4,5], а стан межі розділу кремній - оксид, що змінюється при адсорбції молекул води, набагато сильніше впливає на електричні характеристики таких структур, чим в традиційних МОН – структурах [5]. Раніше було встановлено, що при дії пари води найбільших змін знає ємність структур, причому її залежність від вологості має лінійний характер [6, 7]. Проте причини такої лінійності встановлені не були. Для реалізації сенсорів вологості на основі таких структур найбільш підходить високочастотний режим виміру ємності, головним чином, із-за значно менших температурної похибки та інерційності сенсорів [7]. Тому, найбільший інтерес представляє встановлення причин лінійності залежності високочастотної ємності структур від вологості, тобто робочої характеристики створюваних на основі цих структур ємнісних сенсорів вологості газових середовищ.

Зразки та методика експерименту

Зразки сенсорів для досліджень виготовлялись на основі вологочутливих структур $\text{Mo-SiO}_2\text{-NN}^+\text{Si}(111)$ з концентрацією донорів в N-шарі кремнію $N_d = 2 \cdot 10^{21} \text{ м}^{-3}$. Пористий оксид завтовшки $\sim 5 \text{ нм}$ створювався швидким окисленням на повітрі кремнієвої епітаксильної пластини при температурі 973 К , а його товщина визначалася за допомогою лазерного еліпсометра. Верхній металевий електрод структур створювався вакуумним нанесенням у визначеному режимі плівок Mo у вигляді тонких (10-15 нм) пористих шарів. Отримані за допомогою фотолітографії меза-структури з площею верхнього електроду $2,3 \text{ мм}^2$ після розрізання пластини монтувалися у корпуси з перфорованою кришкою. Вимір ємності зразків виконувався за допомогою високочастотного промислового моста змінного струму на частоті 1 МГц . При проведенні досліджень структури розміщувалися в лабораторній камері вологості, в якій можна було змінювати відносну вологість повітря від 10 до 100 %. Температура, при якій проводилися виміри, складала $21\text{-}22 \text{ }^\circ\text{C}$.

Розрахунок робочої характеристики сенсорів вологості, порівняння з експериментом та висновки

На рис. 1 (залеж. 1) представлена робоча характеристика одного з характерних зразків сенсорів вологості при відсутності зміщення ($U=0$). Для пояснення лінійного ходу цієї залежності необхідно розглянути еквівалентну схему використаних для виготовлення сенсорів структур, визначити зв'язок вимірюваної ємності з параметрами структури і зв'язок цих параметрів з відносною вологістю φ .

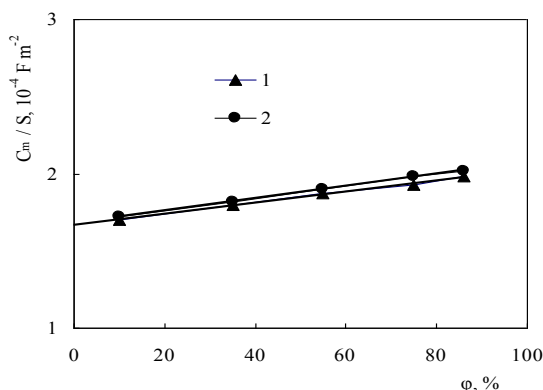


Рис. 1. Експериментальна (1) і розрахункова (2) за виразом (9) робоча характеристика сенсора вологості на основі структури $\text{Mo-SiO}_2\text{-NN}^+\text{Si}(111)$ з товщиною оксиду 5 нм .

У роботі [8] на основі аналізу еквівалентних схем таких структур було показано, що вимірювана високочастотна ємність MOH -структур з нанорозмірним оксидним шаром в режимах збіднення і слабкої інверсії визначається також як і ємність традиційних MOH -структур ємністю області просторового заряду напівпровідника C_w і ємністю оксиду C_i :

$$C_m = C_i C_w / (C_i + C_w) \quad (1)$$

Розрахунок з використанням параметрів досліджених структур показує, що при поверхневому потенціалі структури $\Psi_s \geq 0,2 \text{ В}$, $C_w \leq 0,1 C_i$. Тобто у режимах збіднення і слабкої інверсії:

$$C_m \approx C_w \quad (2)$$

Питому ємність C_w згідно [9] можна записати:

$$C_w(\varphi) = (0,5q\varepsilon_s N_d)^{0,5} [\Psi_s(\varphi) - kT/q]^{-0,5}, \quad (3)$$

де ε_s , N_d – абсолютна діелектрична проникність кремнію та концентрація донорів у N-шарі, відповідно; інші позначення – загальноприйняті.

Функцію $[\Psi_s(\varphi) - kT/q]^{-0,5}$ можна перетворити у вид, відповідний для розкладання в ряд:

$$[\Psi_s(\varphi) - kT/q]^{-0,5} = [\Psi_s(0) - kT/q]^{-0,5} \left[1 - \frac{\Psi_s(0) - \Psi_s(\varphi)}{\Psi_s(0) - kT/q} \right]^{-0,5} \quad (4)$$

Оскільки $\Psi_s(\varphi) > kT/q$, то дріб в квадратних дужках другого співмножника виразу (4) завжди менше одиниці. Тому, цей співмножник можна розкласти у біномний ряд. Якщо обмежитися тільки двома першими членами такого розкладання, то після перетворень функцію $[\Psi_s(\varphi) - kT/q]^{-0,5}$ можна записати з достатньою точністю в наступному виді:

$$[\Psi_s(\varphi) - kT/q]^{-0,5} \approx 0,5 [\Psi_s(0) - kT/q]^{-0,5} \left[3 - \frac{\Psi_s(\varphi) - kT/q}{\Psi_s(0) - kT/q} \right] \quad (5)$$

З урахуванням (5) вираз (3) запишеться як

$$C_w(\varphi) \approx 0,5 (0,5q\varepsilon_s N_d)^{0,5} [\Psi_s(0) - kT/q]^{-0,5} \times \quad (6)$$

$$\times \left[3 - \frac{\Psi_s(\varphi) - kT/q}{\Psi_s(0) - kT/q} \right] \approx 0,5 C_w(0) \left[3 - \frac{\Psi_s(\varphi) - kT/q}{\Psi_s(0) - kT/q} \right]$$

Такий же вид з урахуванням (2) матиме і ємність C_m :

$$C_m(\varphi) \approx 0,5 C_m(0) \left[3 - \frac{\Psi_s(\varphi) - kT/q}{\Psi_s(0) - kT/q} \right]. \quad (7)$$

Таким чином, залежність вимірної високочастотної ємності використаних у сенсорах структур від вологості визначатиметься залежністю від вологості поверхневого потенціалу цих структур. У роботі [10] було показано, що зміна поверхневого потенціалу кремнієвих МОН - структур з нанорозмірним пористим оксидом в режимах збіднення і слабкої інверсії від вологості газового середовища в загальному випадку відбувається за гіперболічною залежністю. Проте, для структур з високою щільністю поверхневих станів ця залежність може бути лінійною. Діапазон цієї лінійності тим більше, чим тонше оксид і більше щільність поверхневих станів і концентрація донорів у кремнії. Для таких структур [10]:

$$\Psi_s(\varphi) \approx \Psi_s(0) - \frac{q[\Psi_s(0) + \xi][dD_{ss}(\varphi)/d\varphi] \varphi}{\varepsilon_i / \delta + q[D_{ss}(0) + (0.5 q \varepsilon_s N_d)^{0.5} [\Psi_s(0) - kT/q]^{-0.5}}, \quad (8)$$

де $\varepsilon_i \delta$ - абсолютна діелектрична проникність і товщина окисного шару, відповідно; ξ - відстань від рівня Фермі до дна зони провідності кремнію в нейтральній області; $D_{ss}(0)$ - щільність поверхневих станів на межі розділу кремній - оксид при $\varphi = 0$.

Зміна щільності поверхневих станів, які пов'язані з адсорбованими в тонкому пористому оксидному шарі молекулами води, як показали попередні дослідження [7,10], носить лінійний характер. Тому $dD_{ss}(\varphi) / d\varphi = \text{const}$, що і визначає, як видно з виразу (8), лінійність залежності: $\Psi_s(\varphi): \Psi_s(\varphi) \approx \Psi_s(0) - \gamma\varphi$, де γ - постійний коефіцієнт при φ , який визначається з виразу (8). Тоді вираз (7) перетвориться до виду:

$$C_m(\varphi) \approx C_m(0) \left\{ 1 + \frac{\gamma \varphi}{2[\Psi_s(0) - kT/q]} \right\}. \quad (9)$$

Згідно з виразом (9) вимірjana високочастотна питома ємність використаних у сенсорах структур повинна лінійно збільшуватися при збільшенні вологості газового середовища. Експериментальна робоча характеристика цих сенсорів (рис. 1, залеж. 1) підтверджує цей висновок.

На рис.1 наведена також розрахована за виразом (9) робоча характеристика сенсора вологості (залеж. 2). У розрахунку використовувались такі параметри структури: $\delta = 5$ нм; $\varepsilon_i = 3.4 \cdot 10^{-11}$ Ф/м; $N_d = 2 \cdot 10^{21}$ м⁻³, $\xi = 0.24$ В; $\varepsilon_s = 10^{-10}$ Ф/м. Величина $\Psi_s(0)$ визначалася аналогічно [10] шляхом екстраполяції отриманої з експериментальних високочастотних вольт - фарадних характеристик структури (ВФХ) залежності $\Psi_s(\varphi)$ (рис. 2) до значення $\varphi = 0$: $\Psi_s(0) = 0.57$ В, а величини $dD_{ss}(\varphi) / d\varphi$ і $D_{ss}(0)$ - з отриманої з ВФХ залежності $D_{ss}(\varphi)$ (рис. 3) та її екстраполяції до значення $\varphi = 0$: $dD_{ss}(\varphi) / d\varphi = 1,4 \cdot 10^{14}$ В⁻¹ м⁻² / % відн. вол., $D_{ss}(0) = 10^{15}$ В⁻¹ м⁻².

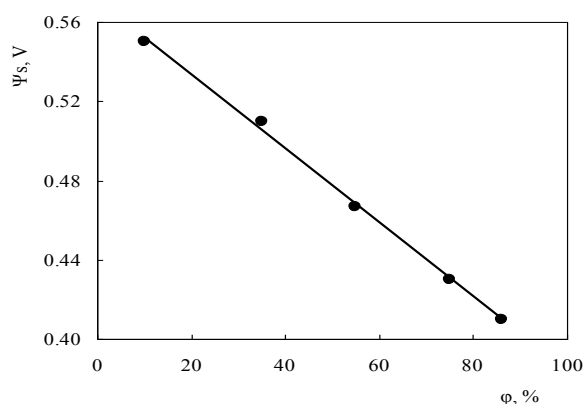


Рис. 2. Залежність поверхневого потенціалу МОН – структури дослідженого сенсора від відносної вологості повітря.

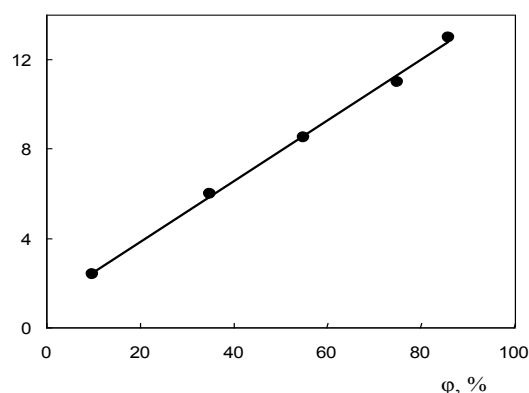


Рис. 3. Залежність щільності поверхневих станів межі розділу кремній – оксид МОН - структури дослідженого сенсора від відносної вологості повітря.

Порівняння експериментальної і розрахованої робочих характеристик сенсора вологості, які представлені на рис. 1, дозволяє зробити

висновок про застосовність отриманого виразу (9) для розрахунку робочих характеристик сенсорів вологості на основі кремнієвих МОН - структур з нанорозмірним оксидним шаром, що знаходяться в режимі збіднення або слабкої інверсії. Спостережувана лінійність робочої характеристики обумовлена лінійністю зменшення поверхневого потенціалу структури, а лінійність поверхневого потенціалу визначається параметрами структури та лінійністю збільшення щільності поверхневих станів, індукованих молекулами води на межі розділу кремній – оксид.

Список використаної літератури

- [1]. E. A. Tutov, E. N. Bormontov, M. N. Pavlenko et al. MDP структура s poliamidnym dielektrikom v usloviyah sorbtzii parov vody // *Jurnal tehnicheckoi fiziki*, 75(8), pp. 85-89 (2005).
- [2]. Kim Seong-Jeen, Park Jae-Yoon, Lee Sang-Hoon, Yi Seung-Hwan. Humidity sensors using porous silicon layer with mesa structure // *Journal of Physics D: Applied Physics*, 33(15), pp. 1781-1784 (2000).
- [3]. G. Korotcenkov, B. K. Cho. Porous semiconductors: advanced material for gas sensor applications // *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 35(1), pp. 1-37 (2010).
- [4]. P. P. Fastikovskii, N. N. Mayko. Issledovaniye poristosti tonkih okisnyh sloyov kremniya // *Tezisy dokladov III Vsesoyuznoy konferentsii "Fizicheskiye osnovy nadyejnosti i degradatsii*

poluprovodnikovyh priborov", Kishinyov, SSSR, 2, p. 65 (1991).

- [5]. P. P. Fastikovskiy, N. N. Maiko, M. A. Glauberman. Investigation of moisture sensitivity properties of MOS tunnel structures // *Techn. Dig. 1-st Workshop Sensors Springtime in Odessa* .- Odessa, Ukraine.- 1999.- P. 31-32.
- [6]. P. P. Fastikovskiy, A. A. Mogilnitsky, M. A. Glauberman. Realization conditions of the moisture-sensitivity mechanisms of MOS tunnel structures // *Proc. Conf. Eurosensors XII*, Southampton, UK, 1, pp. 163 – 166 (1998).
- [7]. P. P. Fastikovskii, A. A. Mogilnitskii, M. A. Glauberman, N.N.Mayko. Issledovanie ianania parov vody na elektrofizicheskie svoystva metal - tunnelniy okisel – kremniy // *Fotoelektronika*, 9, pp. 133-137 (2000).
- [8]. P. P. Fastikovskiy, A. A. Mogilnitsky. Effect of air humidity on the MOS tunnel structures capacitance // *Sensors & Actuators*, B57, pp. 51 – 55 (1999).
- [9]. S. M. Sze. *Fizika poluprovodnikovyh priborov*. Kniga 1. Mir, M. 456 s. (1984).
- [10]. P. P. Fastikovskii, M. A. Glauberman. Izmeneniye electrofizicheskikh svoystv kremnievykh MOP – struktur s nanorazmernym okislom kremniya pod vozdeystviyem parov vody // *Fizika i tehnika poluprovodnikov*, 48(8), pp. 1070 – 1074 (2014).

Стаття надійшла до редакції 12.11.2015 р.

PACS: 73.20.At, 73.40.Qv.

**ABOUT PERFORMANCE LINEARITY OF THE ENVIRONMENT GAS HUMIDITY
CAPACITIVE SENSORS BASED ON SILICON MOS STRUCTURES WITH A
NANODIMENSIONAL SILICON OXIDE**

P. P. Fastykovsky, M. A. Glauberman

Mechnikov National University of Odessa. Training, Scientific and Production Centre

Summary

The purpose of this work is to establish the reason for the performance linearity of the environment gas humidity capacitive sensors, based on silicon MOS structures with a nanodimensional silicon oxide being in depletion or weak inversion modes. Sensor's samples to be studied were made on the base of humidity sensitive Mo-SiO₂-NN⁺Si(111) structures with a donor concentration of $N_d = 2 \cdot 10^{21} \text{ m}^{-3}$ in the N-type silicon layer. An oxide with a thickness of $\sim 5 \text{ nm}$ was formed by oxidation of the initial silicon epitaxial wafer in air. The capacitance of the samples was measured using a commercial alternating – current bridge at a frequency of 1MHz. During the course of studies, the samples were located in a laboratory humidity chamber, in which it was possible to vary the relative air humidity from 10 to 100 %. Based on the analytically established connection between the measured capacity and the structure parameters, as well as the connection between these parameters and the relative environmental gas humidity, the experimentally observed performance linearity is theoretically grounded. The obtained expression for the performance calculation adequately describes the experimental dependences. It is demonstrated that the performance linearity is caused by the linearity of the structure's surface potential change on humidity, while the linearity of the surface potential change is determined by both, the structure parameters and the linearity of the change in surface states density, induced by water molecules near the silicon – oxide interface.

Keywords: humidity sensor, performance, linearity, capacitance, MOS structure

УДК: 621.317.39.084.2

**ПРО ЛІНІЙНІСТЬ РОБОЧОЇ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЄМНІСНИХ СЕНСОРІВ
ВОЛОГОСТІ ГАЗОВИХ СЕРЕДОВИЩ НА ОСНОВІ КРЕМНІЄВИХ МОН –
СТРУКТУР З НАНОРОЗМІРНИМ ОКСИДНИМ ШАРОМ**

П. П. Фастиковський, М. А. Глауберман

Навчально-науково-виробничий центр Одеського національного університету
імені І. І. Мечникова

Реферат

Метою роботи є встановлення причини лінійності робочої характеристики ємнісних сенсорів вологості газових середовищ на основі кремнієвих МОН – структур з нанорозмірним оксидним шаром, що знаходяться у режимах збіднення або слабкої інверсії. Зразки сенсорів для досліджень виготовлялись на основі вологочутливих структур Mo-SiO₂-NN⁺Si(111) з кон-

центрацією донорів у N - шарі кремнію $N_d = 2 \cdot 10^{21} \text{ м}^{-3}$. Оксид завтовшки ~ 5 нм створювався окисненням початкової кремнієвої епітаксiальної пластини на повітрі. Вимір ємності зразків виконувався за допомогою високочастотного промислового моста змінного струму на частоті 1 МГц. При проведенні досліджень структури розміщувалися в лабораторній камері вологості, в якій можна було міняти відносну вологість повітря від 10 до 100 %. На основі встановлення аналітичного зв'язку між вимірюваною ємністю і параметрами структури та зв'язку між цими параметрами і відотною вологістю газового середовища спостережувана експериментально лінійність робочої характеристики обґрунтована теоретично. Отриманий вираз для розрахунку робочої характеристики адекватно описує експериментальні залежності. Показано, що лінійність робочої характеристики обумовлена лінійністю зміни поверхневого потенціалу структури від вологості, а лінійність зміни поверхневого потенціалу визначається параметрами структури та лінійністю зміни щільності поверхневих станів, індукованих молекулами води поблизу межі розділу кремній – оксид.

Ключові слова: сенсор вологості, робоча характеристика, лінійність, ємність, МОН – структура