

Использование поперечного акустоэлектрического эффекта для исследования заряжения поверхности кремния при адсорбции воды

© В.Л. Громашевский, Н.П. Татьянаенко, Б.А. Снопок[†]

Институт физики полупроводников им. В.Е. Лашкарева Национальной академии наук Украины, 03028 Киев, Украина

(Получена 9 июня 2012 г. Принята к печати 21 июня 2012 г.)

Адсорбция воды на поверхности кремния в слоистой структуре Si–LiNbO₃ с воздушным зазором изучена с помощью поперечного акустоэлектрического эффекта на поверхностных акустических волнах. Обобщенный анализ данных измерений поперечного акустоэлектрического эффекта позволил устанавливать начальный изгиб зон поверхности Si, его изменения в процессе газовых циклов и соответственно знак и кинетику заряжения Si при адсорбции H₂O. В зависимости от свойств дефектов на поверхности полупроводника наблюдался как донорный, так и акцепторный характер взаимодействия H₂O с Si. На образцах с термическим окислом имело место взаимодействие донорного типа, а на образцах с реальным окислом — оба типа взаимодействия. На основе принятой физической модели заряжения окисла под действием адсорбата предложен комплексный методический подход, позволяющий целенаправленно разрабатывать акустоэлектронные структуры для сенсорных применений.

1. Введение

Среди различных современных сенсорных систем акустические преобразователи занимают одну из доминирующих позиций. Наибольшее распространение в настоящее время получили акустические преобразователи на основе объемных [1,2] и поверхностных [3,4] акустических волн. Среди преобразователей на поверхностных акустических волнах (ПАВ) безусловный интерес вызывают акустоэлектронные структуры пьезодиэлектрик–полупроводник с воздушным зазором (АСППВЗ). В таких структурах наиболее широко используется поперечный акустоэлектрический эффект (ПАЭ) [5,6] с поперечным съемом сигнальной информации [7].

Акустоэлектронные преобразователи на основе АСППВЗ представляют собой перспективный тип чувствительных элементов для использования в качестве базовых элементов мультипараметрических систем газового анализа [2,8,9]. В таких системах модификация полупроводникового компонента АСППВЗ позволяет создавать сенсорные элементы с заданным профилем селективности. Так, например, вследствие прозрачности пьезодиэлектрической подложки, в АСППВЗ возможно целенаправленно управлять адсорбционными процессами посредством фотоиндуцированного заряжения поверхности. Однако уже на первоначальном этапе исследований АСППВЗ выяснился сложный характер взаимодействия адсорбируемых паров с поверхностью полупроводника [7], что, безусловно, требует более глубокого физического анализа происходящих процессов.

Как показано в работе [7], пары спирта, воды и других адсорбатов взаимодействовали с поверхностью Si, использованного в АСППВЗ в качестве чувствительного слоя, приводя к изменению поверхностного изгиба

зон (y_s) и амплитуды (V) ПАЭ. Были сделаны выводы о связи полученных экспериментальных результатов с процессами заряжения, которые вызывались адсорбцией паров на поверхности Si. Использование ПАЭ при изучении структур АСППВЗ, предназначенных для газового анализа, важно также тем, что с помощью ПАЭ можно получать данные о параметрах поверхности полупроводников [10–15]. Такие поверхности в АСППВЗ, как правило, не пассивированы и не имеют металлических контактов. Поэтому в отличие от обычных приборных структур, используемых в электронике, которые успешно исследуются традиционными методами (вольт-амперных характеристик, $C-V$ и др.), к полупроводниковым компонентам АСППВЗ уже в процессе газовых циклов подобные методы мало применимы.

В данной работе изучался ПАЭ при адсорбции паров воды на Si и развиты представления о процессе адсорбции паров на его поверхности, используя все характеризующие ПАЭ параметры, которые могут быть полезными для разработки физических основ газового анализа. В частности, детально изучались амплитуда (V) (как в [7]), а также и другие параметры ПАЭ: ловушечная (V_t) и концентрационная (V_n) компоненты, соотношение компонент (V_t/V_n) и время полуспада (τ) ловушечной компоненты. Исследование указанных параметров позволяет прежде всего оценивать величину y_s [13,14], что важно для анализа процессов заряжения поверхности Si в газовых циклах [7]. Оценка же y_s по амплитуде ПАЭ V может быть весьма приближенной из-за сильной зависимости V от величины зазора в АСППВЗ, т. е. от имеющихся в воздухе взвешенных микрочастиц. Вместе с тем сборка АСППВЗ в обеспыленной атмосфере с оптическим контролем зазора позволяет снизить риски и получать воспроизводимые параметры акустоэлектронных структур.

Отметим, что привлекательность акустоэлектронной методики состоит в простой процедуре замены полу-

[†] E-mail: snopok@isp.kiev.ua

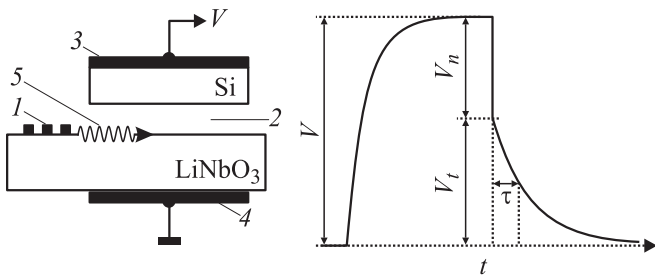


Рис. 1. Схема измерений и параметры сигнала ПАЭ. 1 — ВШП; 2 — воздушный зазор; 3, 4 — металлические электроды; 5 — импульс ПАВ. V , V_t , V_n — амплитуды ПАЭ, ловушечной и концентрационной компонент ПАЭ соответственно; τ — время полуспада ловушечной компоненты ПАЭ.

проводниковых компонентов, отсутствии на них электрических контактов и емкостном способе съема сигналов ПАЭ.

2. Методика эксперимента

Для измерений ПАЭ (рис. 1) использовался yz -LiNbO₃, в z -направлении которого с помощью встречно-штыревого преобразователя (ВШП) возбуждалась ПАВ на частоте 37 МГц, длительностью 1.5 мс и апертурой 1.8 мм. Величина зазора между полупроводником и пьезодиэлектриком в АСППВЗ обеспечивалась системой опор на LiNbO₃ и составляла 0.2 мкм. Опоры создавались травлением пьезодиэлектрика ионным пучком [7].

При подаче на ВШП АСППВЗ высокочастотного импульса, приводящего к возбуждению ПАВ, поперек структуры Si–LiNbO₃ регистрируется сигнал ПАЭ, вид которого и характеризующие его параметры показаны на рис. 1.

Использовались образцы Si размером $5 \times 1.5 \times 0.3$ мм с удельным сопротивлением $\rho = 4.5\text{--}20 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ n - и p -типа проводимости с реальной поверхностью (после химико-механической полировки) или с термическим окислом толщиной 750 Å. До измерений пластины Si длительное время хранились в боксах, а непосредственно перед измерениями из них вырезались образцы указанного размера и устанавливались в АСППВЗ. Все действия с образцами проводились в условиях атмосферного воздуха. Такие образцы с реальной поверхностью имели естественный тонкий слой окисла в несколько десятков Å. Поэтому под зарядением поверхности Si с реальной поверхностью и, естественно, с термическим окислом будем понимать зарядение слоя окисла на поверхности образца Si, обращенной к пьезодиэлектрику. Условимся также понимать использованные в тексте выражения „образец в области обогащения, обеднения, инверсии“ как состояние границы раздела той же стороны образца кремния.

Пары дистиллированной воды для подачи в АСППВЗ получали методом барботирования — посредством пропускания воздуха через емкость с водой с постоянной

скоростью 0.3 л/мин, которая обеспечивалась микрокомпрессором Atman CR-20R.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Адекватный газовый анализ с использованием акустоэлектронных преобразователей возможен только на основе ясных физических представлений с однозначным соответствием между измеряемыми параметрами отклика (для ПАЭ это — V , V_t , V_n , τ) и характеристиками полупроводникового компонента преобразователя (в данном случае это y_s).

На рис. 2 изображены зависимости V , V_t/V_n и τ от y_s , полученные нами с помощью полевых измерений на термически окисленных образцах p -Si с $\rho = 20 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ [13,14], а также характерный вид сигнала ПАЭ в различных областях y_s [7,15]. Эти области выделены на рисунке: обогащение — A_1 , обеднение — D_1 и D_2 , инверсия — I_1 и I_2 .

Рассмотрим обозначенные области y_s с точки зрения использования ПАЭ в газовом анализе и соответственно выбора подходящих для этого кремниевых компонентов акустоэлектронных преобразователей. Как видно из рисунка, в области инверсии (I_1 – I_2) наблюдается наибольшая амплитуда V , а также характерный максимум $V(y_s)$ (кривая 1). Из-за высокой крутизны склонов в окрестности максимума изменения y_s , вызванные „+“ зарядением поверхности Si (находящейся в состоянии инверсии), при адсорбции паров донорного типа приводят к наибольшим изменениям амплитуды ПАЭ: $\Delta V = V - V_0$,

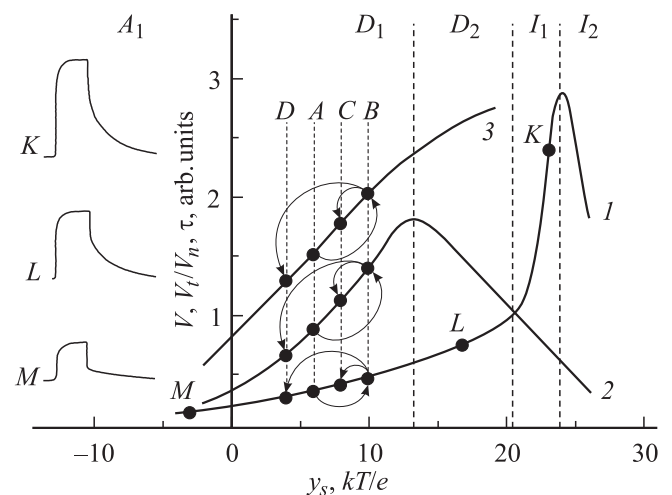


Рис. 2. Зависимости амплитуды ПАЭ (1), времени полуспада ловушечной компоненты ПАЭ (2) и соотношения ловушечной и концентрационной компонент ПАЭ (3) от поверхностного изгиба зон для образца p -Si с термическим окислом. $\rho = 20 \text{ Ом} \cdot \text{см}$. Области y_s : A_1 — обогащения; D_1 , D_2 — обеднения; I_1 , I_2 — инверсии. Вид сигнала ПАЭ: M — обогащение, L — обеднение, K — инверсия. Точки, обозначенные буквами A , B , C , D , иллюстрируют возможные изменения параметров ПАЭ в газовых циклах.

где V_0 — величина ПАЭ в начале измерений. Именно такой эффект наблюдался в [7] в случае паров воды. Образцы Si, находящиеся в области инверсии, подбираются по отсутствию четкого разделения V на V_t и V_n (форма K сигнала ПАЭ, рис. 2) и подавляющему вкладу в V величины V_t . Ввиду знакопеременности изменений ПАЭ ΔV на разных склонах $V(y_s)$ относительно максимума и лишь оценочном знании величины y_s , при неизвестном типе воздействующего адсорбата (донорном или акцепторном) на изучаемую поверхность, анализ результатов измерений может вызвать существенные трудности. Задача интерпретации результатов измерений еще более усложняется, если в предшествующих газовых циклах происходят процессы остаточного накопления заряда [7].

В связи с вышесказанным в данной работе использовались образцы Si, находящиеся в состоянии слабого обогащения (область A_1) или обеднения (область D_1), которые при параллельном измерении V и τ в газовом цикле (подача пробы—подача воздуха) демонстрировали вначале рост во времени, а затем спад в соответствии с ходом кривых 1, 2 на рис. 2. Образцы, которые показывали рост $V(t)$, но насыщение или спад $\tau(t)$ и, следовательно, находящиеся в области D_2 (рис. 2), нами в этой работе не использовались.

Свидетельством того, что поверхность образца находится в области обеднения, является четкое разделение компонент ПАЭ при относительно большой амплитуде V (форма L сигнала ПАЭ, рис. 2). Степень обеднения (больше или меньше y_s образца) оценивалась по величине V_t/V_n : чем больше величина V_t/V_n , тем больше y_s (рис. 2, кривая 3).

Для образцов в состоянии обогащения поверхности характерна форма M сигнала ПАЭ (рис. 2) и соизмеримость величин V_n и V_t . Причем чем больше V_n , тем сильнее обогащена поверхность.

Таким образом, с помощью анализа формы сигнала ПАЭ и величин его ловушечной и концентрационной компонент можно, не прибегая к помощи других методов исследований, оценивать величины y_s и целенаправленно формировать оптимальные кремнивые структуры для чувствительных акустоэлектронных преобразователей.

Временные зависимости параметров ПАЭ на образце Si с термическим окислом в газовом цикле представлены на рис. 3. Как видно, кривые $V(t)$, $V_t(t)$, $V_t/V_n = f(t)$ и $\tau(t)$ синхронно изменяются во времени: вначале их рост — при напуске паров воды, а далее спад — при подаче воздуха. Подобная синхронность в поведении параметров ПАЭ в газовом цикле свидетельствует о зависимости их от y_s и нахождении образца в области A_1 – D_1 изгибов зон (рис. 2). Очевидно [7], что в газовом цикле происходит „+“ заряджение поверхности SiO₂ парами воды (донорный тип взаимодействия) и далее — разрядка SiO₂ на воздухе. Ясно также, что заряджение SiO₂ носит поверхностный характер, поскольку диффузия молекул H₂O в глубь термического окисла при комнатной температуре и выбранных

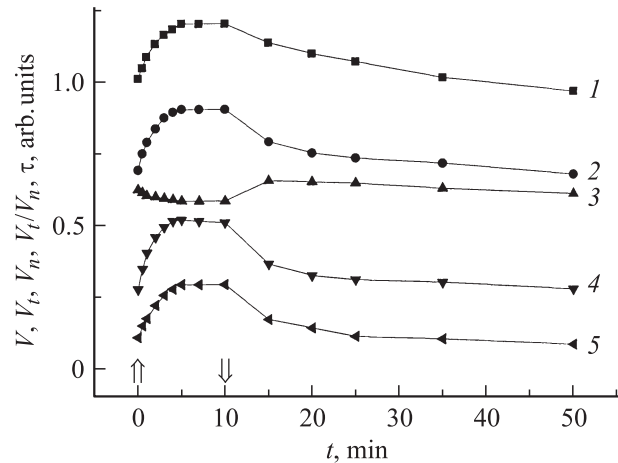


Рис. 3. Зависимости параметров ПАЭ от времени в газовом цикле для образца p -Si с термическим окислом ($\rho = 20 \text{ Ом} \cdot \text{см}$): 1 — V , 2 — V_t , 3 — V_n , 4 — V_t/V_n , 5 — τ . Стрелками $\uparrow\downarrow$ обозначены выпуск и впуск паров воды соответственно.

временах подачи паров воды — несущественна [16]. Поэтому можно считать, что заряджение окисла кремния является основным процессом, протекающим в нашем эксперименте при подаче паров воды и их адсорбции на Si. Дополнительный к первоначально имеющемуся в окисле заряду (появляющемуся в процессе изготовления образцов Si–SiO₂), адсорбционный заряд, естественно, меньше того, который индуцировался электрическим полем при полевых измерениях параметров ПАЭ (рис. 2). Поэтому для иллюстрации хода изменений параметров ПАЭ в газовом цикле, в частности $V(t)$, $V_t/V_n = f(t)$ и $\tau(t)$ рис. 3, служат точки на кривых 1–3 рис. 2, обозначенные буквами A , B , C , D и занимающие часть кривых 1–3 в области A_1 – D_1 . Точками A обозначено состояние поверхности в начале измерений. По окончании подачи паров воды достигаются точки B . Им отвечают максимальные значения на кривых $V(t)$, $V_t/V_n = f(t)$ и $\tau(t)$ рис. 3. Обратный процесс на воздухе завершается в точке D , поскольку, как видно из данных на рис. 3, происходит небольшое остаточное „–“ заряджение окисла образца Si–SiO₂. Последнее можно рассматривать как разницу между значениями V (или V_t) в начале газового цикла и в его конце (ΔV^e и ΔV_t^e). В данном случае (рис. 3) ΔV_t^e равно -5 мВ . При таком подходе можно определять не только тип („+“ или „–“) остаточного заряджения, но и сравнивать величины остаточных заряджений между циклами (для трех последовательных газовых циклов рис. 4 ΔV_t^e соответственно равно: -10 , -20 , -20 мВ). Отметим, что приведенные здесь величины ΔV_t^e (относящиеся к данным рис. 3, 4) носят чисто иллюстративный характер, так как при сравнении ΔV_t^e на разных образцах нужно учитывать ρ образцов, состояние их поверхности, а также процедуру измерений (см. далее). Очевидно, сравнение остаточных заряджений различных образцов, происходящих в газовых циклах, следует проводить с помощью

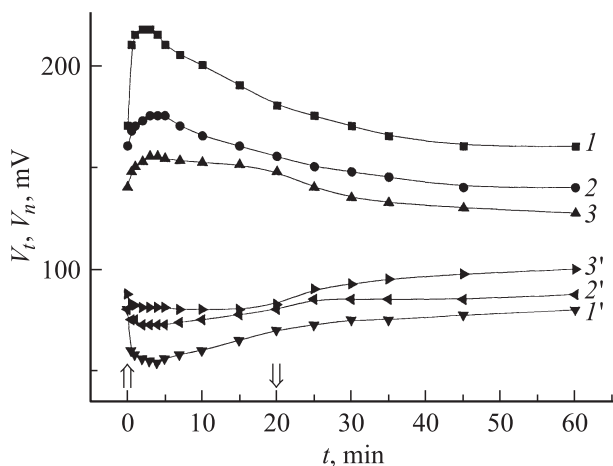


Рис. 4. Зависимости ловушечной (1–3) и концентрационной (1'–3') компонент ПАЭ от времени для трех последовательных газовых циклов для образца *p*-Si с реальным окислом ($\rho = 7.5 \text{ Ом} \cdot \text{см}$). Стрелками $\uparrow\downarrow$ обозначены впуск и выпуск паров воды соответственно.

величин $\Delta V^e/V_0$ или $\Delta V_t^e/V_{t0}$. Так, $\Delta V_t^e/V_{t0}$ для образцов с термическим (рис. 3) и реальным окислом (рис. 4) составляют соответственно 0.067 и 0.059 (около 6–7%) и в данном случае весьма близки по величине. Следует подчеркнуть, что использование V и V_t в сравнительном анализе экспериментальных результатов данной работы является одинаково правомерным, поскольку V_t , как правило, вносит основной вклад в величину V , а оба параметра во времени в газовых циклах ведут себя подобным образом (рис. 3).

Отметим, что возврат состояния поверхности к точке *A* означал бы полную обратимость происходящих при адсорбции зарядовых процессов в SiO_2 и восстановление начального значения y_s исследуемого образца Si.

Точками *C* и *D* обозначены достигаемые в эксперименте значения y_s на разных образцах Si в зависимости от их предыстории и продолжительности циклов. В частности, соответствующее точке *C* остаточное „+“ заряджение поверхности наблюдается при малых временах продувки воздухом после достаточно продолжительного (несколько минут) впуска паров воды. Наоборот, при продолжительной в газовом цикле подаче воздуха (~ 40 мин и более) происходило остаточное „–“ заряджение. Оно имело место как на термически окисленной (кривая 1 рис. 3), так и на реальной (кривые 1, 2, 3 рис. 4) поверхности кремния.

В процессе газовых циклов изменения величин V и V_t , определяемые как разность между максимальным в цикле V^m (V_t^m) и начальным V_0 (V_{t0}) значением (ΔV^m и ΔV_t^m), можно рассматривать в качестве критерия реакционной способности поверхности. Как видно из рис. 4, судя по уменьшению ΔV_t^m между циклами, реакционная способность поверхности, касающаяся ее заряджения, в последующих циклах после первого заметно снизилась (ΔV_t^m : –50, –15, –15 мВ).

Заряджение поверхности Si отрицательным зарядом происходило не только в газовых циклах, но и при пребывании на воздухе образцов Si с термически окисленной и реальной поверхностью. Подобное „–“ заряджение SiO_2 хорошо известно в литературе [16] и объясняется продолжительным во времени взаимодействием находящихся в воздухе газов (прежде всего паров воды) с дефектами SiO_2 . Такого рода заряджение SiO_2 наблюдалось и в наших экспериментах, о чем свидетельствовали изменения параметров ПАЭ с течением времени, если они измерялись на образцах при пребывании их на воздухе непосредственно перед измерениями в газовых циклах. Например, в образцах *n*-типа величины V , V_t , τ и V_t/V_n возрастали, что свидетельствовало о сдвиге поверхности в сторону обеднения. Максимальное соотношение компонент V_t/V_n обнаружено на *n*-Si ($\rho = 4.5 \text{ Ом} \cdot \text{см}$) с реальной поверхностью и составило ~ 40. В этих образцах величина V_n в газовых циклах сохранялась по величине, компоненты V_t и V_n четко разделялись, что в совокупности с относительно большой величиной V однозначно свидетельствовало о состоянии обеднения поверхности этой группы образцов в полном соответствии с расчетом [17].

Заряджение на воздухе отрицательным зарядом образцов *p*-типа приводило, наоборот (по сравнению с *n*-Si), к падению во времени величин V , V_t , V_t/V_n и τ , что соответствует сдвигу поверхности к обогащению. Такой сдвиг y_s на рис. 2 иллюстрируется переходом от точки *A* к точке *D* и далее.

При существенном „–“ заряджении поверхности образцов остаточным в циклах зарядом или после длительного пребывания образцов на воздухе определение знака заряджения поверхности Si по зависимости $V(t)$ на некоторых из образцов оказывалось возможным только при более детальном анализе $V(t)$ вместе с его компонентами $V_t(t)$ и $V_n(t)$. Это демонстрируют данные

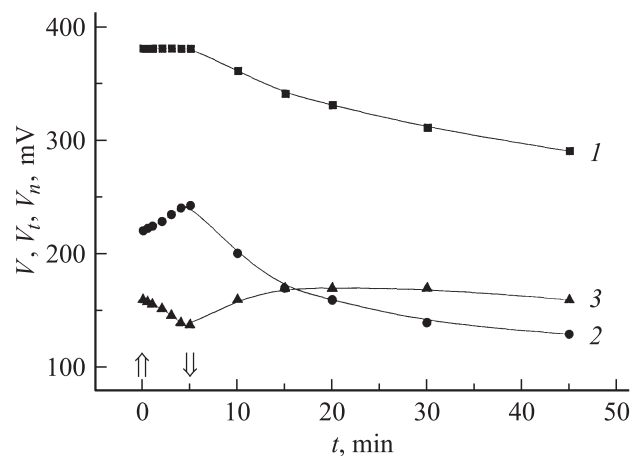


Рис. 5. Зависимости амплитуды ПАЭ (1), ловушечной (2) и концентрационной (3) компонент ПАЭ от времени в газовом цикле для образца *p*-Si с термическим окислом ($\rho = 20 \text{ Ом} \cdot \text{см}$). Стрелками $\uparrow\downarrow$ обозначены впуск и выпуск паров воды соответственно.

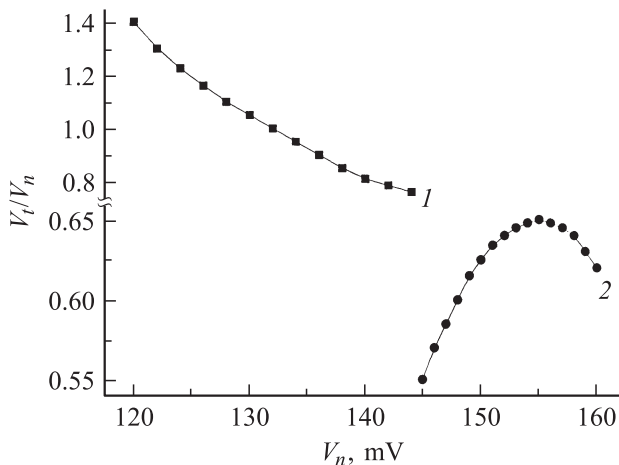


Рис. 6. Зависимости соотношения ловушечной и концентрационной компонент ПАЭ от величины концентрационной компоненты для образцов p -Si ($\rho = 20 \text{ Ом} \cdot \text{см}$) с реальным (1) и термическим (2) ($N_{ss} > 10^{12} \text{ эВ}^{-1} \text{см}^{-2}$) окислом.

рис. 5, полученные на образце с термическим окислом, на котором при впуске паров воды величина V (кривая 1) не изменялась. Однако о процессе „+“ заряжения поверхности в этом случае свидетельствовали рост ловушечной компоненты V_t (кривая 2) после подачи паров воды и спад величин V и V_t (кривые 1, 2) на воздухе. Как видно из рис. 5, поведение V определяется, во-первых, близостью величин V_t и V_n и, во-вторых, их „антикорреляционным“ ходом в газовом цикле (росту V_t отвечает спад V_n и наоборот).

Подобный антикорреляционный характер изменений V_t и V_n наблюдается на подавляющем большинстве исследованных образцов (см. рис. 3–5), как с реальным, так и с термическим окислом. Вместе с тем необходимо отметить, что антикорреляция (например, при глубоком обеднении поверхности) может полностью отсутствовать или быть выраженной незначительно — в виде небольших амплитудных изменений, проявляясь, например, лишь при подаче паров воды. Наконец, она может присутствовать только в течение части цикла подачи паров воды, а при подаче воздуха отсутствовать. Если данные рис. 4 демонстрируют антикорреляцию V_t и V_n на всех этапах газового цикла, то на рис. 3 она наблюдается только при впуске паров воды и в начале подачи воздуха.

Рассмотрим антикорреляцию параметров V_t и V_n на основе теоретических расчетов работ [17,18]. Из работы [17] известно, что в малосигнальном случае в области обогащающих изгибов зон величина $V_t \propto \exp(-3y_s/2)$, а $V_n \propto \exp(-y_s)$, т.е. убывание V_t при обогащении происходит более быстро, чем V_n , однако при донорном заряжении поверхности и обратной релаксации должно быть подобие в ходе параметров V_t и V_n от y_s , а не их антикорреляция. В то же время сложная взаимосвязь величин V_t и V_n показана теоретически в работе [18] для y_s , соответствующих области слабого обогащения–слабого

обеднения при произвольных амплитудах ПАВ и при высокой плотности поверхностных электронных состояний (ПЭС). Сопоставление полученных нами экспериментальных зависимостей V_t/V_n от V_n (рис. 6) для имеющихся в нашем распоряжении образцов с высокой плотностью ПЭС ($N_{ss} > 10^{12} \text{ эВ}^{-1} \text{см}^{-2}$) с данными расчета [18] показало, что кривой 1 рис. 6 соответствует $y_s \approx -(3-5)kT/e$, а кривой 2 — $y_s \approx +3kT/e$. Качественно соотношение изгибов зон между этими образцами подтверждается сравнением величин V_t/V_n этих образцов с зависимостью 3 рис. 2: большему обогащению отвечает меньшая величина V_t/V_n . Следовательно, антикорреляционный характер изменений V_t и V_n , ранее не обнаруженный в работах по исследованию ПАЭ, проявляется вблизи слабого обеднения–слабого обогащения и соответствует расчету [18]. Необходимо отметить, что представленный подход для количественной оценки изгиба зон поверхности Si, в том числе реальной, в процессе газовых циклов представляет безусловный интерес, поскольку на его основе можно определять тот заряд, который при адсорбции паров воды образуется в SiO₂. Такой адсорбционный заряд, вводимый в SiO₂, суммируется с „биографическим“ зарядом и определяет изменение структуры области пространственного заряда. Суммарный заряд в SiO₂ Q пространственно отделен от границы раздела Si–SiO₂, на которой формируется сам ПАЭ, и влияет на его параметры в силу зависимости $y_s(Q)$. На основе теоретических подходов по расчету зависимостей $V(y_s)$, развитых в работах [17,18] и с учетом связи $y_s(Q)$, величина заряда Q в окисле может быть при необходимости точно вычислена.

При определении типа заряжения („+“ или „–“) поверхности Si под действием паров воды по временным зависимостям амплитуды ПАЭ в газовых циклах на образцах с термическим окислом получались однозначные и воспроизводимые экспериментальные результаты. Так, на таких образцах практически всегда наблюдалось „+“ заряжение поверхности, о чем четко свидетельствовал рост V при подаче паров воды в газовом цикле (рис. 3). Исключения составляют образцы, поведение которых представлено на рис. 5 и подробно обсуждалось выше. На образцах же с реальной поверхностью тип заряжения поверхности и кинетика процесса под действием воды были более разнообразными, что проявлялось в характерном, но более сложном (по сравнению с образцами с термическим окислом), виде кривых $V(t)$. На рис. 7, в частности, представлены зависимости $V(t)$ для образцов, отличающихся обработкой поверхности. Кривые 1 и 2 отвечали финишной и промежуточной стадиям химико-механической полировки поверхности образцов (отличающихся, таким образом, друг от друга качеством обработки поверхности).

Анализ представленных кривых 1 и 2 рис. 7 свидетельствует о наличии в одних образцах — обоих типов заряжения: „+“ и „–“ (кривая 1), а в других — только „–“ заряжения (кривая 2). Действительно, небольшой по амплитуде начальный рост V (кривая 1) означает „+“

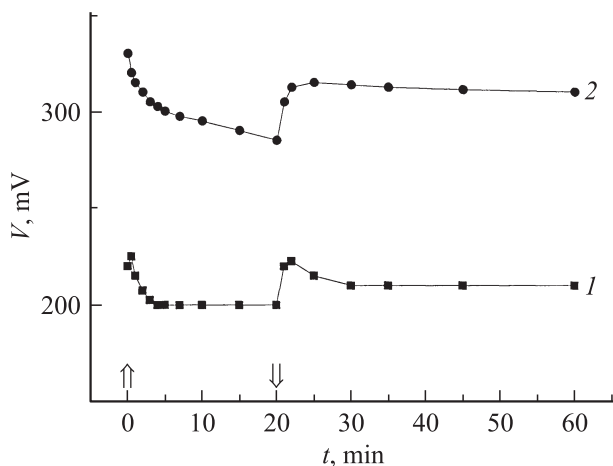


Рис. 7. Зависимости амплитуды ПАЭ от времени для образцов p -Si ($\rho = 20 \text{ Ом} \cdot \text{см}$) с финишной (1) и промежуточной (2) стадиями химико-механической полировки поверхности. Стрелками $\uparrow\downarrow$ обозначены впуск и выпуск паров воды соответственно.

заряжение поверхности (как и в образцах с термическим окислом), которое сменяется доминирующим „–“ зарядом (спад $V(t)$ после положительного пика) и быстрой обратной релаксацией накопленного „–“ заряда при впуске воздуха. Максимум на кривой 1 после впуска воздуха обусловлен более медленным уходом положительного адсорбированного заряда, чем отрицательного. Подробно исследование связи зарядовой адсорбции со способами подготовки поверхности Si будет рассматриваться в отдельной публикации. Здесь же мы лишь отметим, что амфотерное поведение воды, хорошо известное в литературе (см., например, [19]), связано в нашем эксперименте со свойствами комплексообразования и заряжения дефектов окисла на поверхности Si при их взаимодействии с парами воды.

Отметим, что представленный в данной работе анализ экспериментальных результатов по исследованию временных зависимостей V и его компонент V_i и V_n в газовых циклах (рис. 3–5, 7) обосновывает адекватность и уникальность акустоэлектронного подхода для изучения зарядовых процессов на поверхности Si, в том числе типа и кинетики заряжения поверхности. При этом возможно разделение вклада донорных и акцепторных взаимодействий амфотерных молекул воды с адсорбционными центрами различной природы в окисле кремния при их одновременном присутствии на поверхности.

На основании результатов данной работы можно констатировать, что изложенные выше возможности использования ПАЭ в газовом анализе в целом несут комплексный характер и позволяют проводить:

- 1) оценку y_s и его сдвигов в процессах заряжения поверхности;
- 2) определение типа заряжения поверхности;
- 3) установление наличия, типа и оценка (по ΔV^e или ΔV_i^e) остаточного в газовых циклах заряжения поверхности;

4) определение знака встраиваемого в SiO_2 заряда при пребывании в воздушной среде (или в какой-либо иной, но газовой);

5) мониторинг динамического развития (*in situ*) зарядовых процессов на поверхности;

6) определение наличия одновременно донорной и акцепторной составляющих процесса заряжения и их выявление;

7) оценку реакционной способности (по ΔV^m или ΔV_i^m) поверхности, касающуюся ее заряжения.

Несмотря на то, что некоторые из перечисленных процедур измерений и обработки данных дают результаты оценочного характера, тем не менее предлагаемый акустоэлектронный метод исследования позволяет проводить целенаправленную разработку полупроводниковых компонентов с необходимыми свойствами поверхности для акустоэлектронных сенсорных структур.

4. Заключение

Исходя из условий квазистатического приближения [17] применимость ПАЭ для исследования полупроводников при использованных нами акустических параметрах АСППВЗ ограничивается величинами удельного сопротивления $\rho \approx 0.5\text{--}500 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ (здесь не идет речь об исследовании полупроводников, в том числе более высокоомных, при их освещении [10–12]). С учетом этого, а также возможностей определения поверхностного изгиба зон y_s с помощью ПАЭ [13–15, 17, 18] и данных [7] можно полагать, что использование ПАЭ в газовом анализе представляет собой важный базис для исследования широкого круга пар адсорбент–адсорбат.

Данные по адсорбционному заряжению окисла в свою очередь могут использоваться для разработки физико-химических моделей процессов взаимодействия молекул газа с поверхностью полупроводника, содержащей, как правило, центры различной природы.

С точки зрения создания мультипараметрических систем для газового анализа экспрессность и простота методического подхода с использованием ПАЭ могут позволить проводить разработки таких систем с высокой степенью эффективности.

Авторы выражают благодарность Л.Н. Вишевник и Ю.З. Бубнову за предоставленные акустические структуры, а С.В. Свечникову за интерес к данной работе и плодотворную дискуссию.

Список литературы

- [1] J.F. Alder, J.J. McCallum. *Analyst*, **108**, 1169 (1983).
- [2] Ю.В. Бурлаченко, Б.А. Снопок. *Журн. аналит. химии*, **63**, 610 (2008).
- [3] H. Wohltjen, R.E. Dessy. *Anal. Chem.*, **51**, 1458 (1979).
- [4] H. Wohltjen. *Sensors Actuators*, **5**, 307 (1984).
- [5] Ю.В. Гуляев, А.М. Кмита, А.В. Медведь, В.П. Плесский, Н.Н. Шибанова, В.Н. Федоренко. *ФТТ*, **17** (12), 3505 (1975).

- [6] В.С. Бондаренко, В.Л. Громашевский, А.Г. Кундзич, Е.Г. Миселюк, Б.В. Соболев, А.Ф. Шаров. *ФТТ*, **22** (5), 1566 (1980).
- [7] N.P. Tatyanyenko, V.L. Gromashevskii, B.A. Snopok. *Sens. Lett.*, **8** (4), 554 (2010).
- [8] B.A. Snopok, I.V. Kruglenko. *Thin Sol. Films*, **418**, 21 (2002).
- [9] B.A. Snopok, I.V. Kruglenko. *Sensors Actuators B: Chem.*, **106**, 101 (2005).
- [10] H. Gilboa, P.K. Das. *Surf. Sci.*, **62** (2), 536 (1977).
- [11] H. Estrada-Vazques, R.T. Webster, P. Das. *J. Appl. Phys.*, **50** (7), 4942 (1979).
- [12] P. Das, M.K. Roy, R.T. Webster, K. Varahramyan. *Proc. IEEE Ultrasonic's Symp.* (New Orleans, USA, 1979) p. 278.
- [13] Т.Я. Горбач, В.Л. Громашевский, Н.В. Котова, А.Г. Кундзич, С.В. Свечников, Н.П. Татьянаенко. *Оптоэлектрон. и полупроводн. техн.*, **27**, 98 (1994).
- [14] А.П. Горбань, В.Л. Громашевский, О.П. Иваницкий, А.Г. Кундзич, Н.П. Татьянаенко. *Микроэлектроника*, **17** (1), 59 (1988).
- [15] В.Л. Громашевский, А.Г. Кундзич, Н.П. Татьянаенко. *Докл. 3-й конф. „Акустоэлектроника — 87“* (Варна, Болгария, 1987) т. 1, с. 326.
- [16] А.П. Барабан, В.В. Булавинов, П.П. Коноров. *Электроника слоев SiO₂ на кремнии* (Л., Изд-во Ленингр. ун-та, 1988) гл. 5, с. 173.
- [17] В.Л. Громашевский, А.Г. Кундзич. *УФЖ*, **29** (4), 561 (1984).
- [18] В.Л. Громашевский, А.Г. Кундзич, Н.П. Татьянаенко, В.В. Яцик. *Оптоэлектрон. и полупроводн. техн.*, **20**, 40 (1991).
- [19] В.Ф. Киселев. *Поверхностные явления в полупроводниках и диэлектриках* (М., Наука, 1970) с. 306.

Редактор Т.А. Полянская

Application of the transverse acoustoelectric effect to the study of silicon surface charging upon water adsorption

V.L. Gromashevskii, N.P. Tatyanyenko, B.A. Snopok

Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics,
National Academy of Sciences,
03028 Kiev, Ukraine

Abstract Water adsorption on the silicon surface in the layered Si–LiNbO₃ structure with an air gap is studied using the transverse acoustoelectric effect on surface acoustic waves. A generalized analysis of the transverse acoustoelectric effect measurements makes it possible to determine the initial Si surface band bending, its changes during gas cycles, hence, the sign and Si charging kinetics upon H₂O adsorption. Depending on the properties of semiconductor surface defects, both donor and acceptor nature of the interaction of H₂O with Si is observed. For samples with thermal oxide, the donor-type interaction occurs; for samples with natural oxide, both interaction types take place. Based on the used physical model of oxide charging upon exposure to adsorbate, a comprehensive methodical approach is proposed, which allows intentional development of acoustoelectronic structures for sensor applications.