

# Механизм формирования отклика газового сенсора водорода на основе кремниевого МОП диода

© В.И. Гаман, В.И. Балюба, В.Ю. Грицык, Т.А. Давыдова, В.М. Калыгина<sup>¶</sup>

Сибирский физико-технический институт им. В.Д. Кузнецова Томского государственного университета, 634034 Томск, Россия

(Получена 14 мая 2007 г. Принята к печати 18 июня 2007 г.)

Обсуждаются экспериментальные данные по зависимости напряжения плоских зон и времени релаксации емкости области пространственного заряда МОП диода ( $\text{Pd-SiO}_2-n\text{-Si}$ ) от концентрации водорода в газовой смеси водород/воздух. Предполагается, что в МОП структуре с толщиной слоя  $\text{SiO}_2$   $d = 369$  нм изменение напряжения плоских зон  $U_{fb}$  при воздействии газовой смеси водород/воздух можно объяснить образованием диполей в зазоре  $\text{Pd-SiO}_2$  за счет поляризации атомов водорода ( $\text{H}_a$ ). Получено аналитическое выражение, описывающее зависимость изменения напряжения плоских зон  $\Delta U_{fb}$  от концентрации водорода  $n_{\text{H}_2}$ . В МОП структурах с  $d \leq 4$  нм (или МОП диодах)  $\Delta U_{fb}$  в основном обусловлено процессом пассивации атомами водорода центров, ответственных за наличие на границе  $\text{SiO}_2-n\text{-Si}$  поверхностных состояний акцепторного типа. Получены аналитические выражения, описывающие зависимости  $\Delta U_{fb}$  и времени релаксации емкости области пространственного заряда от  $n_{\text{H}_2}$ . Приводятся значения плотности центров адсорбции и теплоты адсорбции атомов водорода на границах раздела  $\text{Pd-SiO}_2$  и  $\text{SiO}_2-n\text{-Si}$ .

PACS: 73.20.Nb, 73.40.Qv, 82.65.+r

## 1. Введение

В работах по исследованию влияния молекулярного водорода на вольт-фарадные характеристики (ВФХ) структур металл-окисел-полупроводник (МОП)  $\text{Pd-SiO}_2-n\text{-Si}$  с большой толщиной слоя  $\text{SiO}_2$  ( $d \geq 100$  нм) предполагается, что на Pd-электроде молекулы  $\text{H}_2$  диссоциируют на атомы ( $\text{H}_a$ ), которые затем за счет диффузии достигают границы раздела  $\text{Pd-SiO}_2$  [1]. На этой границе за счет поляризации атомов  $\text{H}_a$  образуется дипольный слой, электрическое поле которого уменьшает контактную разность потенциалов ( $U_c$ ) между Pd и  $n\text{-Si}$ . В результате уменьшается напряжение плоских зон ( $U_{fb}$ ), и ВФХ МОП структуры смещается вдоль оси напряжений. В итоге при фиксированном напряжении наблюдается изменение емкости МОП структуры.

В работах, посвященных МОП структурам с тонким слоем  $\text{SiO}_2$  ( $d \leq 4$  нм) [2,3], существенная роль в формировании отклика на воздействие водорода отводится электронным процессам на границе раздела  $\text{SiO}_2-n\text{-Si}$ . В работе [3] показано, что время релаксации, характеризующее изменение емкости структуры  $\text{Pd-SiO}_2-n\text{-Si}$  при воздействии водорода, совпадает с временем релаксации процесса диффузии атомов водорода от Pd-электрода до границы раздела  $\text{SiO}_2-n\text{-Si}$ . При этом одновременно наблюдается уменьшение энергетической плотности быстрых поверхностных состояний (ПС).

На основе этих данных утверждается, что на границе раздела  $\text{SiO}_2-n\text{-Si}$  осуществляется пассивация атомами водорода дефектов, ответственных за наличие быстрых ПС акцепторного типа. Возможные механизмы пассивации подробно обсуждаются, например, в работе [4].

Существует также возможность внедрения атомов  $\text{H}_a$  в приповерхностный слой  $n\text{-Si}$  с последующей пассивацией донорной примеси [4,5]. Однако пассивирующая активность водорода в  $n\text{-Si}$  при комнатной температуре довольно низкая. Заметный эффект наблюдается при температуре  $T = 413$  К [6].

В данном сообщении приводятся результаты исследований, в которых ставилась задача отдельно оценить вклад электронных процессов на границах раздела  $\text{Pd-SiO}_2$  и  $\text{SiO}_2-n\text{-Si}$  в изменение  $U_{fb}$  при воздействии водорода на МОП структуры с туннельно-тонким слоем  $\text{SiO}_2$  ( $d \leq 4$  нм). В дальнейшем такие структуры будем называть МОП диодами.

Для решения поставленной задачи были изготовлены МОП структуры с  $d=369$  нм и МОП диоды на одной и той же подложке из  $n\text{-Si}$ . Образцы, изготавливались примерно по той же технологии, которая описана в работе [7].

Измерения ВФХ и временных зависимостей емкости  $C(t)$  МОП диодов и МОП структур в газовой смеси  $\text{H}_2/\text{воздух}$  проводились с помощью автоматизированного комплекса на частоте 1 мГц. Зависимость  $\Delta U_{fb}$  от концентрации водорода  $n_{\text{H}_2}$  исследовалась в интервале концентраций от 450 до  $12 \cdot 10^3$  ppm, а временная зависимость емкости МОП диода — от 450 до 22 500 ppm.

## 2. Зависимость напряжения плоских зон МОП структуры от концентрации водорода

Напряжение плоских зон МОП структуры описывается выражением [3]

$$U_{fb} = -[Q_t(\varphi_s = 0) + Q_d]/C_d - U_c, \quad (1)$$

где  $Q_t(\varphi_s = 0)$  — поверхностная плотность заряда электронов, захваченных на акцепторные ПС при плоских зо-

<sup>¶</sup> E-mail: vmk@elefot.tsu.ru

нах, когда поверхностный потенциал на границе раздела  $\text{SiO}_2$ - $n$ - $\text{Si}$   $\varphi_s = 0$ ,  $Q_d$  — поверхностная плотность заряда в диэлектрике,  $C_d = \varepsilon_d \varepsilon_0 / d$  — удельная емкость слоя  $\text{SiO}_2$ ,  $\varepsilon_d = 3.9$  — относительная диэлектрическая проницаемость  $\text{SiO}_2$ ,  $\varepsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12}$  Ф/м — электрическая постоянная;  $U_c = -(\chi_{\text{Pb}} - \chi_{\text{Si}})/e$ ,  $\chi_{\text{Pb}}$  и  $\chi_{\text{Si}}$  — термодинамические работы выхода Pd и Si соответственно,  $e$  — заряд электрона. В газовой смеси  $\text{H}_2$ /воздух напряжение плоских зон уменьшается, и его можно записать в виде

$$U_{fbg} = -[Q_t(\varphi_s = 0) + Q_d + \Delta Q]/C_d - U_{cg}, \quad (2)$$

где  $\Delta Q > 0$  — изменение плотности заряда на границе раздела  $\text{SiO}_2$ - $n$ - $\text{Si}$  за счет нейтрализации отрицательно заряженных акцепторных ПС атомами водорода,  $U_{cg}$  — контактная разность потенциалов в газовой смеси. Вычитая из выражения (1) выражение (2), получим

$$\Delta U_{fb} = \Delta Q/C_d + \Delta|U_c|, \quad (3)$$

где  $\Delta U_{fb} = U_{fb} - U_{fbg}$ ,  $\Delta|U_c| = |U_c| - |U_{cg}|$ .

В соответствии с литературными данными коэффициент диффузии атомов водорода  $D_{\text{H}}$  в палладии составляет  $10^{-7}$  см<sup>2</sup>/с [8], а в  $\text{SiO}_2$  —  $1.9 \cdot 10^{-15}$  см<sup>2</sup>/с [2] при  $T = 297$  К. При толщине слоя палладия  $d_{\text{Pd}} = 300$  нм время диффузии атомов  $\text{H}_a$  равно примерно  $10^{-2}$  с. Время диффузии через слой  $\text{SiO}_2$  в МОП структуре —  $7 \cdot 10^5$  с. Эксперимент показал, что при воздействии водорода с  $n_{\text{H}_2} = 10^3$ – $10^4$  ppm стационарное значение емкости МОП структуры устанавливается за 30–40 с. Выше приведенные оценки свидетельствуют о том, что граница раздела  $\text{SiO}_2$ - $n$ - $\text{Si}$  не играет заметной роли в формировании отклика МОП структуры, а диффузия атомов  $\text{H}_a$  через слой Pd не является процессом, лимитирующим изменение  $U_{fb}$ . Тогда изменение  $U_{fb}$  может быть полностью обусловлено адсорбцией и поляризацией атомов  $\text{H}_a$  на первой границе раздела (Pd– $\text{SiO}_2$ ) [1] и  $\Delta U_{fb} = \Delta|U_c|$ .

В атоме водорода реализуется достаточно сильная связь между электроном и ядром. Поэтому можно считать, что при поляризации атома орбита электрона смещается от равновесного положения на расстояние  $\Delta r$ , значительно меньшее радиуса орбиты. При этом образуется диполь с моментом  $\mu_d = e\Delta r$ . Предполагая, что слой диполей располагается в воздушном зазоре между палладием и  $\text{SiO}_2$ , и используя теорему Остроградского–Гаусса, получим

$$\Delta|U_c| = \mu_d N_{a1} / \varepsilon_0, \quad (4)$$

где  $N_{a1}$  — поверхностная плотность атомов  $\text{H}_a$ , адсорбированных на первой границе раздела. В соответствии с решением кинетического уравнения для активированной адсорбции в стационарном случае [9]

$$N_{a1} = N_{01} \eta_1 n_{\text{H}_2} / (1 + \eta_1 n_{\text{H}_2}), \quad (5)$$

где  $N_{01}$  — поверхностная плотность центров адсорбции атомов  $\text{H}_a$  на первой границе,  $\eta_1 = \eta_{01} \exp(-\Delta E_1/kT)$ ,

$\eta_{01}$  — некоторая константа,  $\Delta E_1 = E_{a1} - E_{d1}$ ,  $E_{a1}$  и  $E_{d1}$  — энергии активации процессов адсорбции и десорбции атомов (параметр  $E_{d1}$  также называют дифференциальной теплотой адсорбции);  $k$  — постоянная Больцмана,  $T$  — абсолютная температура. При записи выражения (5) учтено, что концентрация атомов водорода  $n_{\text{H}} \sim n_{\text{H}_2}$ . Из выражений (4) и (5) получим

$$\Delta|U_c| = \mu_d N_{01} \eta_1 n_{\text{H}_2} / [\varepsilon_0 (1 + \eta_1 n_{\text{H}_2})]. \quad (6)$$

Зависимость  $\Delta|U_c|$  от  $n_{\text{H}_2}$ , полученная экспериментально, хорошо описывается выражением (6) при  $\mu_d N_{01} / \varepsilon_0 = 0.686$  В и  $\eta_1 = 9.56 \cdot 10^{-5}$  ppm<sup>-1</sup> (рис. 1, кривая 1). Используя значение  $N_{01} = 6 \cdot 10^{13}$  см<sup>-2</sup>, приведенное в работе [1], получим  $\mu_d = 10^{-27}$  Кл·см. Такой величине  $\mu_d$  соответствует  $\Delta r = 6.25 \cdot 10^{-9}$  см, что сравнимо с радиусом орбиты электрона в атоме водорода ( $r_0 = 5.29 \cdot 10^{-9}$  см). Этот результат позволяет предположить, что  $N_{01}$  примерно на порядок превышает указанное выше значение. При  $N_{01} = 6 \cdot 10^{14}$  см<sup>-2</sup>  $\mu_d = 10^{-28}$  Кл·см и  $\Delta r = 6.25 \cdot 10^{-10}$  см  $\ll r_0$ . Это значение  $\mu_d$  примерно соответствует оценке его величины в работе [1].

### 3. Зависимость напряжения плоских зон МОП диода от концентрации водорода

В МОП диоде время диффузии атомов водорода до второй границы при  $d = 4$  нм равно 84 с. Время установления стационарных значений емкости МОП диода и  $\Delta U_{fb}$  в зависимости от величины  $n_{\text{H}_2}$  составляет  $\sim (120$ – $300)$  с. Отсюда следует, что в МОП диоде отклик на воздействие водорода формируется за счет адсорбции атомов  $\text{H}_a$  на обеих границах раздела (Pd– $\text{SiO}_2$  и  $\text{SiO}_2$ - $n$ - $\text{Si}$ ). Следовательно, оба члена в правой части выражения (3) могут играть заметную роль в определении концентрационной зависимости  $\Delta U_{fb}$ .

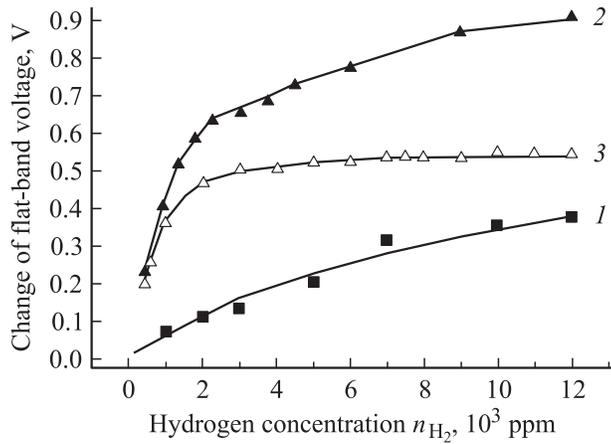
Так как материалы полевого электрода и подложки в МОП структуре и МОП диоде идентичны, значения  $\Delta|U_c|$  для этих приборов должны совпадать и иметь одинаковую зависимость от  $n_{\text{H}_2}$ . С учетом этого задача сводится к анализу концентрационной зависимости  $\Delta U_{fb}^* = \Delta U_{fb} - \Delta|U_c| = \Delta Q/C_d$ . На рис. 1 показаны экспериментальные зависимости  $\Delta U_{fb}$  (кривая 2) и  $\Delta U_{fb}^*$  (кривая 3) от  $n_{\text{H}_2}$ . Будем считать, что все атомы водорода, адсорбированные на границе раздела  $\text{SiO}_2$ - $n$ - $\text{Si}$ , дают вклад в изменение  $U_{fb}$ . Тогда

$$\Delta U_{fb}^* = e N_{a2} / C_d, \quad (7)$$

где  $N_{a2}$  — плотность атомов, адсорбированных на второй границе. Для описания  $N_{a2}$  воспользуемся выражением (5), заменив индекс 1 на 2. После подстановки выражения для  $N_{a2}$  в (7) получим

$$\Delta U_{fb}^* = \frac{e N_{02} \eta_2 n_{\text{H}_2}}{C_d (1 + \eta_2 n_{\text{H}_2})}, \quad (8)$$

где  $N_{02}$  — плотность центров адсорбции на второй границе;  $\eta_2$  и  $\Delta E_2$  имеют тот же смысл, что  $\eta_1$



**Рис. 1.** Зависимость изменения напряжения плоских зон от концентрации водорода: 1 —  $\Delta U_{fb} = \Delta|U_c|$  МОП структуры (точки — эксперимент, линия — расчет); 2 —  $\Delta U_{fb}$  МОП диода (эксперимент); 3 —  $\Delta U_{fb}^* = \Delta U_{fb} - \Delta|U_c|$  (точки — результат вычитания их кривой 2 кривой 1, линия — расчет).

и  $\Delta E_1$ , но для второй границы. В результате численного моделирования установлено, что при  $n_{H_2} \leq 4 \cdot 10^3$  ppm зависимость  $\Delta U_{fb}^*$  от  $n_{H_2}$  описывается формулой (8) при  $eN_{O_2}/C_d = 0.66$  В и  $\eta_2 = 1.03 \cdot 10^{-3}$  ppm<sup>-1</sup>. При  $n_{H_2} \geq 4 \cdot 10^3$  ppm  $\eta_2 n_{H_2}$  становится величиной постоянной:  $\eta_2 n_{H_2} = 4$ .

На рис. 1 приведены данные для МОП диода с  $d \approx 3.7$  нм и  $C_d = 9.3 \cdot 10^{-7}$  Ф/см<sup>2</sup>. С учетом этого из равенства  $eN_{O_2}/C_d = 0.66$  В следует  $N_{O_2} = 3.8 \cdot 10^{12}$  см<sup>-2</sup>. Таким образом, плотность центров адсорбции на границе раздела SiO<sub>2</sub>-n-Si примерно на 2 порядка меньше, чем на границе Pd-SiO<sub>2</sub>.

Выход  $\Delta U_{fb}^*$  на насыщение при  $n_{H_2} \geq 4 \cdot 10^3$  ppm, вероятно, обусловлен тем, что в области таких концентраций водорода становится заметным уменьшение  $E_{d2}$  по мере увеличения степени заполнения центров адсорбции  $\theta = N_{a2}/N_{O_2}$  [1]. При этом  $E_{d2}$  снижается с увеличением  $\theta$  таким образом, что произведение  $[\exp(-\Delta E_2/kT)] n_{H_2}$  остается постоянной величиной. Из полученных экспериментальных данных следует, что при  $n_{H_2} \geq 4 \cdot 10^3$  ppm  $\theta = \eta_2 n_{H_2} / [1 + \eta_2 n_{H_2}] = 0.8$ . На границе раздела Pd-SiO<sub>2</sub> рассмотренный эффект не проявился. Зависимость  $\Delta|U_c|$  от  $n_{H_2}$  не выходит на насыщение вплоть до  $n_{H_2} = 12 \cdot 10^3$  ppm. Это объясняется тем, что  $N_{O_1} \gg N_{O_2}$  и при  $n_{H_2} = 12 \cdot 10^3$  ppm  $N_{a1}/N_{O_1} \approx 0.5$ .

#### 4. Временная зависимость емкости МОП диода при воздействии водорода

При быстрой подаче водорода в измерительную камеру наблюдается переходный процесс установления стационарных значений  $U_{fbg}(t)$  и емкости области пространственного заряда (ОПЗ) МОП диода  $C_g(t)$ . Для МОП диода, находящегося в режиме обеднения, зависи-

мость емкости ОПЗ от  $U_{fbg}(t)$  описывается выражением, приведенным в работе [3]. Если учесть сравнительно слабую зависимость от времени  $t$  производной  $d(C_g^{-2})/dU$ , то это выражение можно записать в следующем виде:

$$C_g^{-2}(t) - C_{gst}^{-2} = 2[U_{fbg}(t) - U_{fbg}^0]/[K_0 S^2 \epsilon_r \epsilon_0 N_d b], \quad (9)$$

где  $C_g(t)$  и  $C_{gst}$  — емкости ОПЗ в газовой смеси в момент времени  $t$  и при  $t \rightarrow \infty$ ,  $U_{fbg}^0$  — стационарное значение  $U_{fbg}$ ,  $K_0$  — некоторая константа,  $S$  — площадь Pd-электрода,  $\epsilon_r$  — относительная диэлектрическая проницаемость кремния,  $N_d$  — концентрация донорной примеси в Si,  $b = 1 + e^2 N_t / C_d$ ,  $N_t$  — энергетическая плотность акцепторных отрицательно заряженных ПС. Подставляя в выражения (4) и (7) вместо  $N_{a1}$  и  $N_{a2}$  результат решения нестационарного кинетического уравнения для адсорбции [9], получим временную зависимость изменения  $U_{fb}$  при воздействии газовой смеси:

$$\Delta U_{fb}(t) = U_{fb} - U_{fbg}(t) = \Delta|U_c| [1 - \exp(-t/\tau_{a1})] + \Delta U_{fb}^* [1 - \exp(-t/\tau_{a2})], \quad (10)$$

где

$$\tau_{a1} = \frac{\exp(E_{d1}/kT)}{\nu(1 + \eta_1 n_{H_2})}, \quad (11)$$

$$\tau_{a2} = \frac{\exp(E_{d2}/kT)}{\nu(1 + \eta_2 n_{H_2})}, \quad (12)$$

— времена релаксации адсорбции атомов H<sub>a</sub> на первой и второй границах раздела,  $\nu$  — частота тепловых колебаний адсорбированных атомов. Из выражения (10) следует

$$U_{fbg}(t) - U_{fbg}^0 = \Delta|U_c| \exp(-t/\tau_{a1}) + \Delta U_{fb}^* \exp(-t/\tau_{a2}). \quad (13)$$

После подстановки выражения (13) в (9) будем иметь

$$C_g^{-2}(t) - C_{gst}^{-2} = M[\Delta|U_c| \exp(-t/\tau_{a1}) + \Delta U_{fb}^* \exp(-t/\tau_{a2})], \quad (14)$$

где

$$M = 2[K_0 S^2 \epsilon_r \epsilon_0 e N_d b]^{-1}. \quad (15)$$

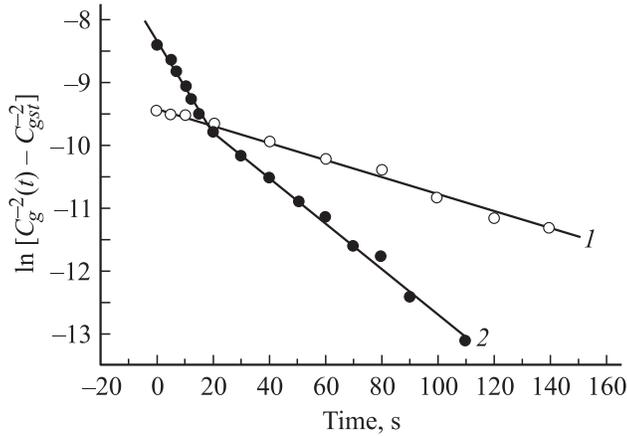
Для МОП структуры  $\Delta U_{fb}^* = 0$  и

$$\ln[C_g^{-2}(t) - C_{gst}^{-2}] = \ln(M\Delta|U_c|) - t/\tau_{a1}. \quad (16)$$

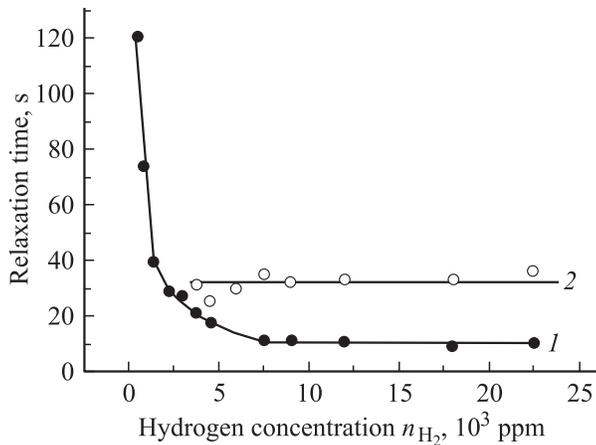
Экспериментальные данные, полученные при  $n_{H_2} = 10^3$  ppm и  $T = 297$  К, подтверждают линейную зависимость  $\ln[C_g^{-2}(t) - C_{gst}^{-2}]$  от  $t$ . При этом  $\tau_{a1} = 7.4$  с.

Полагая в выражении (11)  $\nu = 10^{13}$  с<sup>-1</sup>, при  $T = 297$  К получим  $E_{d1} = 0.82$  эВ, что практически совпадает с величиной теплоты адсорбции при  $\theta \ll 1$  для границы раздела Pd-SiO<sub>2</sub>, приведенной в работе [1].

Более сложным является анализ экспериментальных данных для МОП диода. При записи выражения (14) не учтен процесс диффузии атомов водорода через слой



**Рис. 2.** Зависимости  $\ln[C_g^{-2}(t) - C_{gst}^{-2}]$  от времени при концентрациях водорода  $n_{H_2}$ , ppm: 1 — 900, 2 —  $9 \cdot 10^3$ . Точки — эксперимент, прямые — расчет.



**Рис. 3.** Зависимости времен релаксации емкости ОПЗ МОП диода  $\tau_1$  (1) и  $\tau_2$  (2) от концентрации водорода  $n_{H_2}$ .

$SiO_2$ . Концентрация атомов водорода на границе раздела  $SiO_2-n-Si$  увеличивается при  $t \geq 10$  с после начала действия газовой смеси в соответствии с выражением [3]

$$n_H(d, t) \approx n_H(0)[1 - \exp(-t/\tau_d)], \quad (17)$$

где  $n_H(0)$  — концентрация атомов на границе  $Pd-SiO_2$ ,

$$\tau_d = 4d^2/(\pi^2 D_H). \quad (18)$$

Для МОП диода, для которого зависимость  $\Delta U_{fb}$  от  $n_{H_2}$  представлена на рис. 1, расчетное значение  $\tau_d \approx 33$  с.

Из экспериментальных данных для МОП диода следует, что в интервале значений  $n_{H_2}$  от 450 до  $3 \cdot 10^3$  ppm разность  $C_g^{-2}(t) - C_{gst}^{-2}$  имеет экспоненциальную зависимость от времени  $t$  (рис. 2, кривая 1). Однако при  $n_{H_2} = 450$  ppm время релаксации  $C_g(t)$  в 4 раза превышает  $\tau_d$ . Этот факт свидетельствует о том, что временная зависимость  $C_g$  в области малых значений  $n_{H_2}$  определяется не диффузией атомов водорода через слой  $SiO_2$ ,

а процессом их адсорбции (захвата) на границе раздела  $SiO_2-n-Si$  и время релаксации равно  $\tau_{a2}$ . Зависимость  $\tau_{a2}$  от концентрации водорода при  $n_{H_2} < 10^3$  ppm можно описать выражением (12), если учесть, что

$$E_{d2}(\theta) = E_{d2}(0) - \kappa\theta, \quad (19)$$

где  $E_{d2}(0)$  — энергия активации при  $\theta \ll 1$ ,  $\kappa = dE_{d2}/d\theta$ . Экспериментальным данным для  $\tau_{a2}$  при 450 и 900 ppm соответствуют следующие значения параметров выражения (19):  $E_{d2}(0) = 0.91$  эВ,  $\kappa = 0.0368$  эВ.

При  $n_{H_2} > 3 \cdot 10^3$  ppm на зависимости  $\ln[C_g^{-2}(t) - C_{gst}^{-2}]$  от  $t$  наблюдаются два линейных участка (см. рис. 2, кривая 2). Время релаксации  $\tau_1$ , соответствующее первому участку кривой, уменьшается примерно до 10–11 с при  $n_{H_2} = 7500$  ppm и остается величиной постоянной вплоть до 22 500 ppm (рис. 3, кривая 1). Время релаксации  $\tau_2$ , соответствующее второму участку кривой, от  $n_{H_2}$  не зависит и в среднем составляет 33 с (см. рис. 3, кривая 2), что совпадает с  $\tau_d$ . Можно было бы предположить, что  $\tau_1 = \tau_{a2}$ . Однако как раз при малых  $t$  адсорбция атомов водорода на границе раздела  $SiO_2-n-Si$  должна лимитироваться процессом диффузии через слой  $SiO_2$ .

Адекватное описание экспериментальной кривой 2 на рис. 2 можно получить, предполагая, что при  $n_{H_2} \geq 7.5 \cdot 10^3$  ppm процесс адсорбции полностью контролируется диффузией атомов  $H_a$  через слой  $SiO_2$ , так как  $\tau_{a1}$  и  $\tau_{a2}$  в несколько раз меньше  $\tau_d$ . С учетом этого можно считать, что адсорбция протекает квазистационарно. В любой момент времени сохраняется равенство между количествами  $H_a$ , адсорбированных и десорбированных на границе раздела  $SiO_2-n-Si$ . Записывая это равенство с учетом выражения (17), получим

$$\Delta U_{fb}^*(t) = \frac{eN_{02}\eta_2 n_{H_2} [1 - \exp(-t/\tau_d)]}{C_d \{1 + \eta_2 n_{H_2} [1 - \exp(-t/\tau_d)]\}} \quad (20)$$

и

$$C_g^{-2}(t) - C_{gst}^{-2} = M \Delta U_{fb}^* \frac{\exp(-t/\tau_d)}{1 + \eta_2 n_{H_2} [1 - \exp(-t/\tau_d)]}, \quad (21)$$

где  $\Delta U_{fb}^*$  описывается формулой (8).

Результаты расчета с использованием выражения (21) при  $n_{H_2} \geq 9 \cdot 10^3$  ppm хорошо описывают экспериментальную кривую, начиная с  $t \approx 5$  с (см. рис. 2, кривая 2). В интервале значений  $n_{H_2}$  от  $10^3$  до 7500 ppm по мере уменьшения  $\tau_{a2}$  совершается переход от главной роли адсорбции в определении зависимости  $C_g(t)$  к преобладанию процесса диффузии атомов водорода через слой  $SiO_2$ .

## 5. Заключение

В результате выполненных исследований установлено, что при воздействии водорода на МОП структуры с толстым слоем  $SiO_2$  (369 нм) уменьшение напряжения

плоских зон  $U_{fb}$  можно объяснить (в соответствии с широко распространенной в литературе гипотезой) образованием дипольного слоя на границе раздела Pd–SiO<sub>2</sub> за счет поляризации атомов водорода. При этом поверхностная плотность поляризованных атомов H<sub>a</sub> должна быть  $\sim 6 \cdot 10^{14}$  см<sup>-2</sup>, а электрический момент диполя равен 10<sup>-28</sup> Кл·см. Скорость установления стационарного значения емкости МОП структуры в газовой смеси H<sub>2</sub>/воздух характеризуется временем релаксации процесса адсорбции атомов H<sub>a</sub> на границе Pd–SiO<sub>2</sub> и составляет 7 с.

В МОП структурах с тонким слоем SiO<sub>2</sub> ( $d \leq 4$  нм) или МОП диодах изменение  $U_{fb}$  в основном обусловлено процессом пассивации атомами водорода центров, ответственных за наличие на границе раздела SiO<sub>2</sub>–n-Si быстрых ПС акцепторного типа. Поверхностная плотность таких центров составляет  $3.8 \cdot 10^{12}$  см<sup>-2</sup>. Временная зависимость емкости МОП диода при концентрациях водорода  $n_{H_2} \geq 4 \cdot 10^3$  ppm определяется процессом диффузии атомов водорода от Pd-электрода до границы раздела SiO<sub>2</sub>–n-Si. В области малых концентраций водорода установление стационарных значений емкости затягивается за счет больших значений времени релаксации процесса адсорбции (захвата) атомов водорода на границе раздела SiO<sub>2</sub>–n-Si.

Работа поддержана грантом Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 05-08-33555-А).

## Список литературы

- [1] J. Fogelberg, M. Eriksson, H. Dannelun, L.-G. Peterson. *J. Appl. Phys.*, **78** (2), 988 (1995).
- [2] A. Diligenti, M. Stagi, V. Ciuti. *Sol. St. Commun.*, **45**, 347 (1983).
- [3] В.И. Гаман, В.М. Калыгина. *Изв. вузов. Физика*, **46** (4), 3 (2003).
- [4] В.С. Вавилов, В.Ф. Киселев, Б.Н. Мукашев. *Дефекты в кремнии и на его поверхности* (М., Наука, 1990).
- [5] J. Chevallier, M. Auconturier. *Ann. Rev. Mater. Sci.*, **18**, 219 (1988).
- [6] Э.М. Омеляновский, Ф.Я. Полякова. *Высококачественные вещества*, № 5, 5 (1988).
- [7] В.И. Гаман, М.О. Дученко, В.М. Калыгина. *Изв. вузов. Физика*, **42** (9), 3 (1999).
- [8] L.-G. Peterson, H.M. Dannelun, J. Fogelberg, I. Lundström. *J. Appl. Phys.*, **58** (1), 404 (1985).
- [9] И.Ф. Мясников, В.Я. Сухарев, Л.Ю. Куприянов. *Полупроводниковые сенсоры в физико-химических исследованиях* (М., Наука, 1991).

Редактор Л.В. Шаронова

## Mechanism of formation of Si-based MOS diode gas sensor response to hydrogen

V.I. Gaman, V.I. Baljuba\*, V.Y. Grisyk, T.A. Davidova\*, V.M. Kalygina

Siberian Physicotechnical Institute  
at Tomsk State University,  
634034 Tomsk, Russia

**Abstract** Experimental data on dependences of flat-band voltage and space charge region capacitance relaxation time of MOS diode (Pd–SiO<sub>2</sub>–n-Si) on hydrogen concentration in gas mixture hydrogen/air are discussed. It is supposed that decrease of flat-band voltage of MOS structure with 369 nm SiO<sub>2</sub> layer during exposition in gas mixture can be explained by dipole formation due to polarization of hydrogen atoms (H<sub>a</sub>) in the gap Pd–SiO<sub>2</sub>. An analytical relation which describes the dependence of flat-band voltage change  $\Delta U_{fb}$  on hydrogen concentration  $n_{H_2}$  was received. In MOS diodes with SiO<sub>2</sub> layer thickness  $d \leq 4$  nm  $\Delta U_{fb}$  is caused by hydrogen passivation of sites which are responsible for acceptor surface state at the SiO<sub>2</sub>–n-Si interface. Analytical relations were received describing dependence of  $\Delta U_{fb}$  and relaxation time of space charge region capacitance on hydrogen concentration. The values of adsorption centers density and adsorption heat of hydrogen atoms at the interfaces Pd–SiO<sub>2</sub> and SiO<sub>2</sub>–n-Si are presented.