



Б. И. Подлепецкий, С. В. Фоменко,
А. В. Шальнов

006-86

ЗН 3290
УФН

ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОЭЛЕКТРОННЫХ
ПЕРВИЧНЫХ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЕЙ
КОНЦЕНТРАЦИИ ИОНОВ ВОДОРОДА

МОСКВА 1986

Министерство высшего и среднего специального
образования СССР

Московский ордена Трудового Красного Знамени
инженерно-физический институт

Б.И. Подлепецкий, С.В. Фоменко, А.В. Шальнов

ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОЭЛЕКТРОННЫХ ПЕРВИЧНЫХ
ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЕЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ИОНОВ ВОДОРОДА

Препринт 006-86

Утверждено

редсоветом института

Москва 1986

УДК 615.47.621.3.049.77

Подлепецкий Б.И., Фоменко С.В., Шальнов А.В. Исследование микроэлектронных первичных преобразователей концентрации ионов водорода: Препринт/МИФИ. - М., 1986. - 36 с.

Исследуется физико-химический механизм работы микроэлектронных первичных преобразователей концентрации ионов водорода. Приводятся результаты экспериментального исследования и даются рекомендации по конструкции и технологии изготовления приборов данного типа.

Интенсивное развитие микроэлектроники в последние два десятилетия привело к тому, что ее изделия находят все более широкое применение практически во всех отраслях науки и техники. В настоящее время процесс комплексной микроминиатюризации измерительной аппаратуры определяется прогрессом в создании средств съема информации – первичных преобразователей. С этой точки зрения значительным событием в сенсорной электронике следует считать появление полностью твердотельных ионочувствительных микропреобразователей (ИЧМП), для изготовления которых используются достаточно хорошо отработанные методы микроэлектронной технологии [1]. Эти приборы кроме хороших весогабаритных показателей и меньшей стоимости при массовом производстве могут превзойти обычные ионоселективные электроды (стеклянные, жидкостные и др.) по ряду метрологических характеристик, таких как быстродействие, предел обнаружения, помехоустойчивость, а также предвещают появление в недалеком будущем однокристалльных аналитических устройств, объединяющих в себе многофункциональные чувствительные элементы и схемы первичной обработки сигнала. Работам в данной области посвящен целый ряд обзоров [2-4]. В большинстве работ рассматриваются вопросы конструирования, технологии изготовления и экспериментального исследования метрологических характеристик ИЧМП (чувствительность, селективность, переходные характеристики). Значительно меньше работ связано с теоретическими основами работы ИЧМП, в частности, с изучением физико-химических процессов в структуре раствор электролита-диэлектрик-полупроводник, которая в конечном счете определяет метрологические характеристики ИЧМП. Здесь следует выделить работы [5-7], в которых рассматривается механизм образования зарядов в упомянутых структурах. Структуру границы раздела электролит-диэлектрик изучают также специалисты в области коллоидной химии [8-10]. Следует отметить, что в пере-

численных выше работах представлены результаты исследования различных типов окислов, в том числе и двуокиси кремния, которая наиболее широко используется в качестве диэлектрического материала в микроэлектронной технологии. Вместе с тем, во многих работах отмечается, что SiO_2 в качестве ионочувствительного и селективного материала оказывается малопригодным, так как имеет относительно низкую чувствительность, недостаточную селективность и плохую временную стабильность. Существенно лучшие характеристики pH-чувствительных микропреобразователей были получены на структурах $Si_3N_4 - SiO_2 - Si$ [II-III], которые в настоящее время рассматриваются как наиболее перспективные. Однако физический механизм влияния концентрации ионов на электрофизические параметры этой структуры мало изучен, что тормозит изготовление ИЧМП с заранее заданными характеристиками.

Цель настоящей статьи - исследовать теоретически и экспериментально границу раздела раствор электролита - Si_3N_4 , разработать физическую модель работы ионочувствительного микропреобразователя с учетом влияния перераспределения заряда в слое нитрида кремния и выработать рекомендации по совершенствованию структуры и технологических режимов изготовления таких микропреобразователей.

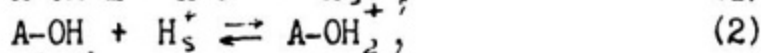
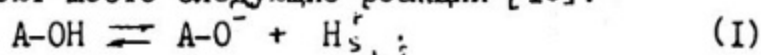
I. Физико-химическая модель структуры раствор электролита - $Si_3N_4 - SiO_2 - Si$

Известно, что пленки нитрида кремния, полученные методом осаждения из газовой фазы при температурах порядка 800-900°C, содержат в своем составе большое количество связанного водорода, причем связи $Si-H$ и $N-H$ могут обратимо диссоциировать с освобождением протонов [14]. Хотя пленки нитрида кремния и используются широко при производстве полупроводниковых приборов, до настоящего времени не совсем ясен механизм проводимости таких пленок. Тем не менее существует мнение, что определяющую роль в этом играет водород, и поэтому Si_3N_4 оказывается практически проницаем для ионов водорода [14]. Присутствующий в пленках нитрида кремния водород определяет также спектр ловушек, плотность которых существенно выше, чем в SiO_2 . Перезаряд ловушек в нитриде кремния на границе $Si_3N_4 - Si$ приводит к существенному гистерезису вольт-фарадных характеристик структур

металл - $Si_3N_4 - Si$, что обусловлено электронной нестабильностью данной структуры и, как положительное явление, нашло применение в перепрограммируемых запоминающих устройствах. Чтобы предотвратить электронную нестабильность характеристик, принципиально необходим достаточно толстый слой SiO_2 (> 10 нм) между Si и Si_3N_4 , вероятность туннелирования электронов через который пренебрежимо мала. С другой стороны, пленки SiO_2 подвержены ионной нестабильности, которую можно существенно уменьшить, нанося на SiO_2 слой Si_3N_4 , коэффициенты диффузии в котором основных мешающих ионов (Na , K , Al , B , P и др.) гораздо меньше. Из вышесказанного можно сделать вывод, что именно ионы водорода должны определять физико-химические процессы на границе раздела раствор электролита - Si_3N_4 . Данный вывод в некоторой степени подтвержден экспериментально в работе [15], где авторами найдена корреляция между концентрацией водорода в Si_3N_4 и pH-чувствительностью системы раствор электролита - $Si_3N_4 - SiO_2 - Si$.

В настоящее время известны две основные модели границы раздела раствор электролита-диэлектрик, отличие которых состоит в механизме образования зарядов в слое диэлектрика.

1. В модели связанных активных центров предполагается, что на поверхности существуют активные центры, которые при помещении в раствор заряжаются. В условиях равновесия, если в качестве диэлектрика используется окисел, например, SiO_2 , Al_2O_3 , имеют место следующие реакции [10]:



где $[H^+]_s$ - концентрация ионов водорода на поверхности диэлектрика. В условиях равновесия должно выполняться равенство электрохимических потенциалов в разных средах. Учитывая это, можно получить [6]:

$$\varphi_0 = m\varphi_T \frac{\beta}{\beta + 1} (pH_0 - pH), \quad (3)$$

где φ_0 - потенциал поверхности диэлектрика относительно объема раствора; $m = 2,303$; $\varphi_T = kT/q$; $\beta = \frac{qN_s\delta}{\epsilon\epsilon_0 C}$; N_s - поверхностная плотность активных центров; C - эквивалентная емкость двойного слоя в растворе электролита; $\delta = 2(K_a \cdot K_b)^{1/2}$;

$$K_a = \frac{[A-O^-] \cdot [H^+]_s}{[A-OH]}; \quad K_b = \frac{[A-OH_2^+]}{[A-OH] \cdot [H^+]_s};$$

pH_0 — значение pH в точке нулевого заряда.

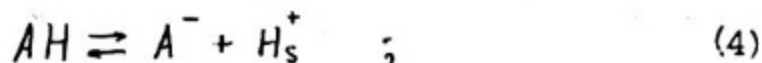
Из выражения (3) следует, что параметр β определяет степень отклонения реальной характеристики $\psi_0 = f(pH)$ от идеальной (соответствующей уравнению Нернста).

2. В модели гелевого слоя предполагается, что в диэлектрике вблизи границы раздела с электролитом существует гидратированный слой, который проницаем для потенциалоопределяющих ионов. Реакции типа (1) — (2) идут не только на поверхности, но и в гелевом слое. Решения уравнения Пуассона для гелевого слоя при различных граничных условиях содержатся в работе [16]. Данная модель дает удовлетворительное объяснение некоторым экспериментально наблюдаемым эффектам, в частности, позволяет объяснить очень высокое значение поверхностного заряда для окислов, определяемого из титрационных измерений, и умеренные значения электрокинетического потенциала в растворе. Однако в рамки имеющихся моделей не укладывается, например, тот факт, что переходная характеристика ИЧМП (реакция на ступенчатое изменение концентрации ионов в растворе электролита) может быть описана двумя существенно различными постоянными времени τ_1 и τ_2 [17]. Чтобы разрешить данное противоречие, предлагается следующая модель образования заряда в слое нитрида кремния.

3. В модели образования заряда в слое нитрида кремния предполагается, что при помещении датчика в раствор достаточно быстро (с постоянной времени $\tau_1 \approx 0,1-0,5$ с) заряжаются поверхностные центры, после этого под действием электрического поля и градиента концентрации идет процесс "растекания" заряда вглубь пленки нитрида кремния с постоянной времени $\tau_2 \approx 5-20$ мин. Рассмотрим подробно эти процессы.

Диссоциация поверхностных активных центров

В состоянии равновесия на поверхности нитрида кремния могут протекать следующие реакции:



где A^- обозначает обменные центры типа $(\equiv Si-N^-)$, что соответствует механизму заряда, предложенному в работе [15]. Учитывая, что при погружении в раствор наблюдается отрицательное зарядение поверхности, разумно предположить, что образование групп AN_2^+ энергетически менее выгодно, чем обменных центров A^- . Этот вывод подкрепляется тем фактом, что группы AN могут легко диссоциировать по механизму (4) [14], а их концентрация в нитриде кремния составляет $5 \cdot 10^{21} - 2 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$ [14, 15]. Связи $Si-N$ являются более прочными, чем $N-H$. Это подтверждается экспериментами по отжигу пленок нитрида кремния в атмосфере аргона или в вакууме, которые показали, что концентрация групп $Si-N$ при отжиге при температурах выше температуры синтеза не меняется [14].

Будем считать, что процесс заряда поверхности нитрида кремния при погружении в раствор осуществляется по механизму (4). В этом случае справедливы следующие равенства:

$$[H^+]_s = [H^+] \cdot \exp(-\psi_0); \quad (6)$$

$$\sigma_0 = -q [A^-]; \quad (7)$$

$$N_s = [A^-] + [AN]; \quad (8)$$

$$K_- = \frac{[A^-] \cdot [H^+]_s}{[AN]}, \quad (9)$$

где $[H^+]_s$ и $[H^+]$ - концентрация ионов водорода вблизи поверхности нитрида кремния и в растворе; $\psi_0 = \varphi_0/\varphi_T$; σ_0 - поверхностная плотность заряда; K_- - константа равновесия.

Решая систему уравнений (6) - (9), получим:

$$m(pH - pK_-) + \psi_0 = \ln\left(\frac{-\sigma_0}{qN_s + \psi_0}\right). \quad (10)$$

Здесь $pH = -\lg[H^+]$, $pK_- = -\lg K_-$.

Предположим, что на поверхности нитрида кремния отсутствует специфическая адсорбция ионов поддерживающего электролита. Такое предположение подтверждается высокой инертностью нитрида кремния по отношению к органическим растворителям, кислотам и щелочам, а также экспериментами с сильно адсорбирующими ионами, например Ca^{2+} и La^{3+} [18]. В соответствии с теорией двойного слоя Гуи-Чэпмена-Штерна [19] потенциал ψ_0 является суммой

падения потенциала на диффузионном слое в растворе и приповерхностном слое Штерна, как показано на рис. 1:

$$\varphi_0 = -2\varphi_r \operatorname{arctg} \left(\frac{G_d}{\sqrt{8\varepsilon_0\varepsilon_r kTC}} \right) - \frac{G_d}{C_r} \quad (11)$$

Здесь G_d - плотность заряда диффузионного слоя в растворе; ε_r - диэлектрическая проницаемость воды; C - концентрация поддерживающего электролита (количество ионных пар/см³); C_r - удельная емкость приповерхностного слоя Штерна.

При достаточно больших концентрациях поддерживающего электролита (более 10^{-5} М) диффузионный слой оказывается тонким ($\sim 10^{-7}$ см), поэтому можно ввести следующую линейную аппроксимацию:

$$\varphi_0 = -\frac{G_d}{C_3} \quad (12)$$

Эквивалентная емкость электролита C_3 выражается формулой

$$\frac{1}{C_3} = \frac{2\varphi_r}{\sqrt{8\varepsilon_0\varepsilon_r kTC}} + \frac{1}{C_r} \quad (13)$$

Во многих практических случаях можно вообще пренебречь влиянием поддерживающего электролита, тогда $C_3 \approx C_r \approx 20-50$ мкФ/см² [10].

Для системы электролит-диэлектрик-полупроводник условие электронейтральности записывается в виде

$$G_d + G_o = -G_n \quad (14)$$

где G_n - суммарная плотность заряда приповерхностного слоя кремния и границы раздела Si-SiO₂ (предполагается, что заряд в объеме диэлектрика отсутствует, так как современные технологические методы позволяют обеспечить плотность заряда в диэлектрике менее 10^{-8} Кл/см² [20]).

Так как иончувствительные микропреобразователи на основе полевых транзисторов работают на границе сильной инверсии, то заряд поверхностной области кремния для подложки р-типа описывается выражением [21]

$$Q_n = \sqrt{2q\varepsilon_0\varepsilon_n\varphi_n N_A} \quad (15)$$

где ε_n - диэлектрическая проницаемость полупроводника; φ_n - потенциал поверхности полупроводника относительно его объема; N_A - концентрация акцепторов в полупроводнике, причем

$$\varphi_n = 2\varphi_T \ln \frac{N_A}{n_i} ; \quad (16)$$

n_i - концентрация носителей в собственном кремнии. Приведенное выражение (15) для заряда приповерхностной области кремния не учитывает заряда электронов в инверсионном слое, так как этот заряд существенно меньше заряда обедненного слоя.

Заряд границы раздела $Si - SiO_2$ определяется зарядом поверхностных состояний, плотность которых зависит, в основном, от кристаллографической ориентации кремниевой подложки. При существующих технологических методах заряд поверхностных состояний Q_{nc} составляет $(1,4 - 8,0) \cdot 10^{-8} \text{ Кл/см}^2$ [20].

Решая совместно уравнения (10), (12), (14), получим:

$$y_0 + \ln \left(\frac{\beta}{x - y_0} - 1 \right) = m(pK_- - pH), \quad (17)$$

где $\beta = \frac{qN_s}{\varphi_T C_3}$, $x = \frac{C_n}{\varphi_T C_3}$.

На рис. 2 представлены графики зависимости $\varphi_0 = f(pH - pK_-)$ при различных значениях поверхностной концентрации активных центров N_s . Из анализа рис. 2 следует, что близкий к линейному отклик ионочувствительного микропреобразователя в диапазоне 0-14 pH может быть достигнут только тогда, когда поверхностная концентрация активных центров превышает $N_s = 10^{14} \text{ см}^{-2}$. Тангенс угла наклона линейного участка может быть получен, если разложить второе слагаемое в левой части выражения (17) в ряд в окрестности точки $\varphi_0 = x - \beta/2$. В этом случае выражение (17) можно привести к виду

$$y_0 = -\frac{\beta}{\beta + 4} [m(pH - pK_-) + 2], \quad (18)$$

где принято во внимание, что $\beta/2 \gg |x|$. Таким образом, наклон линейного участка определяется поверхностной концентрацией активных центров. Например, при $N_s = 10^{14} \text{ см}^{-2}$ получим $\frac{d\varphi}{dpH} = 51 \text{ мВ/рН}$, при $N_s = 5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ $\frac{d\varphi}{dpH} = 56 \text{ мВ/рН}$ ($C_3 = 20 \frac{\text{мкФ}}{\text{см}^2}$). Тангенс угла наклона, соответствующий уравнению Нернста, $m\varphi_T$ получается, если N_s стремится к бесконечности. Практически же N_s ограничена количеством групп (N-H) в нитриде кремния. Если предположить, что с каждым атомом азота связан атом водорода, то объемная концентрация активных групп $C_n \approx 5 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$. Соответственно поверхностную концентрацию

можно оценить приблизительно как $N_s = C_H^{2/3} = 1,4 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$, поэтому предельно возможное значение $\beta_3 = 400$, а $\frac{d\varphi}{d\rho H} = 57 \text{ мВ}/\rho H$ (при $\varphi_T = 0,025 \text{ В}$).

Из вышесказанного можно сделать вывод, что диапазон линейного отклика и наклон линейного участка функции $\varphi_0 = f(\rho H - \rho K_-)$ увеличиваются при увеличении поверхностной плотности активных центров и ограничены предельно возможной концентрацией групп ($N - H$) в нитриде кремния.

Перераспределение заряда в слое нитрида кремния

Как уже отмечалось, концентрация водорода в нитриде кремния высока, поэтому, если предположить, что энергия связи групп ($N - H$) приблизительно одинакова по всей толщине пленки нитрида кремния, под действием градиента концентрации и электрического поля в диэлектрике протоны будут перемещаться к границе раздела электролит-диэлектрик до установления равновесия. В принципе движение протонов эквивалентно движению отрицательно заряженных вакансий в противоположную сторону. Плотность тока отрицательно заряженных вакансий определяется выражением

$$j = \mu_n q C E + q D_n \frac{dC}{dx}, \quad (19)$$

где μ_n , D_n и C - подвижность, коэффициент диффузии и концентрация вакансий; x увеличивается от поверхности вглубь нитрида кремния. Если предположить, что подвижность μ_n и коэффициент диффузии D_n не зависят от концентрации и напряженности электрического поля, то выполняется соотношение Эйнштейна $D_n = \varphi_T \mu_n$. В условиях равновесия ток через структуру будет равен нулю (предполагается, что граница раздела

$\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{Si}$ является отражающей для протонов). В этом случае, проведя интегрирование, получим:

$$C(x) = C_s \exp\left(\frac{\varphi - \varphi_s}{\varphi_T}\right). \quad (20)$$

Здесь C_s - объемная концентрация вакансий вблизи поверхности при $x = 0$; φ_s - потенциал поверхности нитрида кремния относительно объема полупроводника. Тот же результат может быть получен из условия постоянства электрохимического потенциала в слое нитрида кремния, если стандартный химический потенциал

на поверхности и в объеме нитрида кремния одинаков.

Чтобы найти равновесное распределение потенциала в слое нитрида кремния, необходимо решить уравнение Пуассона:

$$\frac{dE}{dx} = - \frac{qC(x)}{\epsilon_0 \epsilon_j}, \quad (21)$$

где ϵ_j - диэлектрическая проницаемость нитрида кремния, с граничными условиями $\varphi = \varphi_d$, $E = E_d$ при $X = d$, $\varphi = \varphi_s$ при $X = 0$ (d - толщина пленки нитрида кремния).

Проведя соответствующие преобразования, получим:

$$\frac{d\varphi'}{dx} = \pm \sqrt{\alpha \exp\left(\frac{\varphi - \varphi_s}{\varphi_r}\right) + \gamma}, \quad (22)$$

где
$$\alpha = \frac{2qC_s \varphi_r}{\epsilon_0 \epsilon_j}, \quad (23)$$

$$\gamma = E_d^2 - \alpha \exp\left(\frac{\varphi_d - \varphi_s}{\varphi_r}\right). \quad (24)$$

Если $E_d > 0$, что соответствует $\sigma_n < 0$, то в выражении (22) выбирается знак минус. Если $E_d < 0$, что соответствует $\sigma_n > 0$, то возможны два случая:

а) напряженность электрического поля на поверхности нитрида кремния $E_s < 0$, то есть $\frac{d\varphi}{dx}$ внутри Si_3N_4 не меняет свой знак, и в выражении (22) следует выбрать знак плюс. Этот случай может иметь место, когда кроме заряда вакансий в объеме Si_3N_4 существует большой фиксированный заряд на поверхности. Специально он здесь рассматриваться не будет;

б) $E_s > 0$, следовательно, $\frac{d\varphi}{dx}$ внутри Si_3N_4 меняет знак, поэтому необходимо весь участок от 0 до d разбить на два, в каждом из которых $\frac{d\varphi}{dx}$ знака не меняет. Координата точки разбиения определяется из условия

$$\alpha \exp\left(\frac{\varphi - \varphi_s}{\varphi_r}\right) + \gamma = 0. \quad (25)$$

Все три варианта распределения потенциала схематично представлены на рис. 3.

Для одномерного случая, используя теорему Остроградского-Гаусса, будем иметь:

$$E_s - E_d = - \frac{\sigma_0}{\epsilon_0 \epsilon_j}, \quad (26)$$

где σ_0 - заряд в слое нитрида кремния, отнесенный к единице площади. Таким образом, величина заряда σ_0 определяет, какой вид имеет распределение потенциала в пленке Si_3N_4 .

Выражения для расчета распределения потенциала

Таблица

в слое диэлектрика при граничных условиях $E_d > 0, E_s > E_d > 0$

Условие	Выражение	Примечания
$\gamma < 0$	$\varphi = \varphi_s - 2\varphi_T \ln \left[\sqrt{\frac{x}{l}} \cos \left(-\frac{\sqrt{\gamma} x}{2\varphi_T} + \arctg \rho \sqrt{\frac{x}{l} - 1} \right) \right]$ $\varphi = \varphi_s - \sqrt{\gamma} x - \varphi_T \ln \left\{ \frac{x}{4\gamma} \left[\gamma - \exp \left(-\frac{\sqrt{\gamma} x}{\varphi_T} \right) \right]^2 \right\}$	$\alpha = \frac{(E_d - \frac{G_0}{\varepsilon_0 \varepsilon_g})^2 - E_d^2}{1 - \exp \left(\frac{\varphi_d - \varphi_s}{\varphi_T} \right)}$ $\gamma = \frac{\sqrt{\alpha + \gamma} + \sqrt{\gamma}}{\sqrt{\alpha + \gamma} - \sqrt{\gamma}}$
$\gamma > 0$	$\varphi = \varphi_s - E_d \cdot x - 2\varphi_T \ln \left\{ \frac{-G_0}{2\varepsilon_0 \varepsilon_g E_d} \left[1 + \frac{2\varepsilon_0 \varepsilon_g E_d}{-G_0} \exp \left(-\frac{E_d x}{\varphi_T} \right) \right] \right\}$	$E_d^2 > \alpha \exp \left(\frac{\varphi_d - \varphi_s}{\varphi_T} \right)$ $\gamma \approx 1 + \frac{2\varepsilon_0 \varepsilon_g E_d}{-G_0}$ $\frac{E_d + \sqrt{\gamma}}{E_d - \sqrt{\gamma}} \approx \frac{4}{(1 + \frac{G_0^2}{\varepsilon_0 \varepsilon_g E_d^2})^2} - 1 \exp \left(\frac{\varphi_d - \varphi_s}{\varphi_T} \right)$
$\gamma = 0$	$\varphi = \varphi_s - 2\varphi_T \ln \left(1 + \frac{\sqrt{\alpha} x}{2\varphi_T} \right)$ $\varphi = \varphi_s - 2\varphi_T \ln \left[1 + \frac{x \left(\frac{G_0}{\varepsilon_0 \varepsilon_g} \right)}{2\varphi_T} \right]$	$\alpha = (E_d - \frac{G_0}{\varepsilon_0 \varepsilon_g})^2$

Рассмотрим варианты, соответствующие условию $E_s > 0$.

I. Граничные условия: $E_d > 0$, $E_s > E_d > 0$. В выражении (22) выбираем знак минус. После интегрирования получим:

$$\xi - x = \begin{cases} \frac{2\varphi_T}{\sqrt{-\gamma}} \operatorname{arctg} \sqrt{\frac{\alpha}{-\gamma} \exp\left(\frac{\varphi - \varphi_s}{\varphi_T}\right) - 1}, & \text{если } \gamma < 0; \\ \frac{\varphi_T}{\sqrt{\gamma}} \ln \frac{\sqrt{\alpha \exp\left(\frac{\varphi - \varphi_s}{\varphi_T}\right) + \gamma} - \sqrt{\gamma}}{\sqrt{\alpha \exp\left(\frac{\varphi - \varphi_s}{\varphi_T}\right) + \gamma} + \sqrt{\gamma}}, & \text{если } \gamma > 0; \\ -\frac{2\varphi_T}{\sqrt{\alpha}} \exp\left(\frac{\varphi_s - \varphi}{\varphi_T}\right), & \text{если } \gamma = 0. \end{cases} \quad (27)$$

Константа интегрирования определяется из граничного условия $\varphi = \varphi_s$ при $X = 0$:

$$\xi = \begin{cases} \frac{2\varphi_T}{\sqrt{-\gamma}} \operatorname{arctg} \sqrt{\frac{\alpha}{-\gamma}} - 1, & \text{если } \gamma < 0; \\ \frac{\varphi_T}{\sqrt{\gamma}} \ln \frac{\sqrt{\alpha - \gamma} - \sqrt{\gamma}}{\sqrt{\alpha + \gamma} + \sqrt{\gamma}}, & \text{если } \gamma > 0; \\ -\frac{2\varphi_T}{\sqrt{\alpha}}, & \text{если } \gamma = 0. \end{cases} \quad (28)$$

Учитывая равенства (22) - (28) и условие $\varphi = \varphi_d$ при $X = d$, можно получить распределение потенциала в пленке нитрида кремния. Аналитические выражения для всех возможных случаев представлены в таблице. На рис. 4 показано распределение потенциала $\varphi(X)$ в слое Si_3N_4 для разных значений напряженности электрического поля на границе $Si_3N_4 - SiO_2$. Видно, что при увеличении напряженности электрического поля в диэлектрике уменьшаются глубина проникновения заряда в слой нитрида кремния и приращение поверхностного потенциала $\Delta\varphi_s = \varphi_s - \varphi_d - E \cdot d$.

Определим значение напряженности электрического поля E_d' , при котором $\gamma = 0$. Из выражения (24) можно получить:

$$E_d' = \frac{\sqrt{\alpha}}{1 + \frac{d\sqrt{\alpha}}{2\varphi_T}} \approx \frac{2\varphi_T}{d}, \quad (29)$$

что верно для концентраций более $C_s = 10^{14} \text{ см}^{-3}$. Например, если $d = 10^{-5} \text{ см}$, то $E_d' \approx 5 \cdot 10^{20} \text{ В/см}$.

2. Граничные условия: $\frac{Q_s}{\epsilon_s \epsilon_0} < E_d < 0$, $E_s > 0$.

Так как напряженность электрического поля внутри слоя нитрида кремния меняет знак, то необходимо весь отрезок $[0, d]$ разбить на два, в которых напряженность электрического поля знака не меняет. Пусть при $X = \ell$ выполняется условие

$E(x)=0$. Тогда, выбрав в выражении (22) знак плюс и заменив ψ_s на ψ_e , X на $(X - \ell)$, γ на γ_e и α на α_e , можно получить:

$$\psi = \psi_e - 2\psi_r \ln \left\{ \cos \left[\frac{-E_d(x-\ell)}{2\psi_r \sqrt{\exp(\frac{\psi_d - \psi_e}{\psi_r}) - 1}} \right] \right\}, \quad (30)$$

так как при $E_e = 0$ значение $\gamma_e = -\alpha_e < 0$.

В силу того, что функция $\cos z$ — четная, выражение (30) будет описывать распределение потенциала и при $X < \ell$. Учитывая условия $\psi = \psi_s$ и $\frac{d\psi}{dx} = \left(\frac{\sigma_0}{\epsilon_0 \epsilon_g} - E_d \right)$ при $X = 0$, можно получить распределение потенциала в слое нитрида кремния, как показано на рис. 5.

Таким образом, в зависимости от напряженности электрического поля на границе $Si_3N_4 - SiO_2$ и от величины заряда σ_0 распределение потенциала в слое нитрида кремния имеет вид, подобный тому, который представлен на рис. 4-5.

II. Переходная характеристика ИЧМП

Переходная характеристика ИЧМП (реакция на ступенчатое изменение концентрации) определяется тремя основными процессами: 1) диффузией ионов в приповерхностном слое раствора; 2) скоростью заряда поверхностных активных центров; 3) перераспределением заряда в слое нитрида кремния.

I. Даже в хорошо перемешиваемых растворах вблизи границы раздела электролит — твердое тело существует невозмущенная область. В зависимости от скорости перемешивания ее толщина составляет $10^{-4} - 10^{-3}$ см, что сравнимо с толщиной диффузионного слоя в растворе [22]. Специалистами по коллоидной химии получено, что величина электрокинетического потенциала для окислов (в том числе и SiO_2) мала, а поверхностный заряд достаточно велик [10]. Поэтому можно предположить, что в диффузионной области влиянием электрического поля на движение ионов можно пренебречь, в то время как в слое Штерна, толщина которого составляет доли нанометра, возможна как миграция ионов, так и туннелирование, причем туннелирование, маловероятное для тяжелых ионов, для протонов оказывается одним из основных механизмов перемещения [23].

Диффузия ионов в приповерхностном слое подчиняется уравнению

$$\frac{dC}{dt} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (31)$$

Так как мы пренебрегли влиянием электрического поля на движение ионов в приповерхностном слое, то диффузию необходимо считать биполярной, следовательно, D - коэффициент биполярной диффузии. Если толщина диффузионного слоя λ , то изменение концентрации вблизи поверхности может быть описано выражением [22]:

$$[H^+]_s(t) = [H^+]_s^c + ([H^+]_s^\infty - [H^+]_s^c) \cdot f(t), \quad (32)$$

где $[H^+]_s^c$ и $[H^+]_s^\infty$ - начальное и конечное значения поверхностной концентрации ионов водорода, а

$$f(t) = \begin{cases} \operatorname{erfc} \sqrt{\frac{\varepsilon_1}{t}} & \text{при } t \ll \varepsilon_1 = \frac{\lambda^2}{4D}, \\ 1 - \frac{4}{\pi} \exp\left(-\frac{\pi^2 t}{16\varepsilon_1}\right) & \text{при } t \gg \varepsilon_1. \end{cases} \quad (33)$$

Учитывая выражения (6) и (18), можно записать:

$$[H^+]_s(t) = [H^+]_s^c \left\{ 1 + \left[\left(1 + \frac{\Delta[H^+]}{[H^+]} \right)^{\frac{4}{\beta-4}} - 1 \right] \cdot f(t) \right\}, \quad (34)$$

где $\Delta[H^+]$ - изменение концентрации ионов водорода в растворе. Постоянная времени ε_1 при типичных значениях $\lambda = 10^{-3}$ см и $D = 2 \cdot 10^{-5}$ см²/с будет равна 12,5 мс.

2. Поверхностная кинетика ионов водорода определяется отношением скоростей прохождения границы раздела в прямом и обратном направлении и концентрациями ионов водорода с обеих сторон границы раздела. Поток ионов через поверхность нитрида кремния определяется выражением [22]:

$$j = K_f [H^+]_s - K_b [\bar{H}^+]_s, \quad (35)$$

где K_f и K_b - скорости прохождения границы раздела; $[\bar{H}^+]_s$ - концентрация ионов водорода вблизи поверхности со стороны нитрида кремния. В условиях равновесия, когда $j = 0$,

$$K = \frac{[\bar{H}^+]_s}{[H^+]_s} = \frac{K_f}{K_b} = \exp\left(\frac{\mu_0 - \bar{\mu}_0}{RT}\right), \quad (36)$$

μ_0 и $\bar{\mu}_0$ - стандартные химические потенциалы в обеих фазах.

Известно, что поверхностная кинетика ионов является лимитирующей стадией переходного процесса для мембран с низкой плотностью активных центров. Это характерно для большинства поли-

мерных мембран. Однако установление равновесия на поверхности твердотельных мембран происходит достаточно быстро [22], поэтому можно предположить, что зарядка поверхности нитрида кремния, имеющего большую плотность активных центров, происходит быстро, и временем этого процесса можно пренебречь по сравнению с временем диффузионных процессов в обеих фазах.

3. После ступенчатого изменения концентрации ионов водорода в растворе сравнительно быстро (с постоянной времени τ_1) происходит установление равновесия на границе раздела раствор-нитрид кремния, и начинается распределение заряда в слое нитрида кремния. Аналогично выражению (32) можно записать:

$$\varphi_s(t) = \varphi_s^{\circ} + (\varphi_s^{\infty} - \varphi_s^{\circ}) \cdot f(t), \quad (37)$$

где φ_s° и φ_s^{∞} — начальное и конечное значения потенциала поверхности нитрида кремния относительно объема полупроводника; $f(t)$ имеет вид (33), но постоянная времени $\tau_2 = \frac{d^2}{4D_H}$. Принимая $d = 10^{-5}$ см и $D_H = 1 \cdot 10^{-13}$ см²/с [24], получим $\tau_2 = 250$ с. Следует заметить, что использованное значение D_H определено для пленок SiO_2 , поэтому для Si_3N_4 оно может быть в несколько раз больше. Соответственно постоянная времени τ_2 будет во столько же раз меньше. Начальное и конечное значения φ_s могут быть определены из выражений, полученных в разделе I. Концентрация вакансий вблизи поверхности C_s связана с рН раствора следующим соотношением:

$$C_s = \frac{N_s}{d} - K \cdot 10^{-pH} \cdot \exp(-\varphi_0), \quad (38)$$

где $\frac{N_s}{d}$ — плотность активных центров в пленке Si_3N_4 . Зная плотность вакансий C_s при рН₁ и рН₂, можно определить приращение поверхностного потенциала $\Delta\varphi_s^{\circ} = \varphi_{s2}^{\circ} - \varphi_{s1}^{\circ}$ при условии $\varphi_d = const$. На рис. 6 представлены результаты расчета приращения поверхностного потенциала при изменении рН на единицу $\Delta\varphi_s^{\circ}$ и при первоначальном погружении ионочувствительного микропреобразователя в раствор, когда $\Delta\varphi_s = \varphi_s - \varphi_d - Ed$. Видно, что $\Delta\varphi_s^{\circ}$ сильно зависит от напряженности электрического поля в диэлектрике Ed , причем наименьшее первоначальное изменение поверхностного потенциала происходит при больших положительных полях в диэлектрике. Приращение поверхностного потенциала при изменении рН на единицу также уменьшается с увеличением напряженности электрического поля, однако это уменьшение незначительно.

На рис. 7 представлены графики $\Delta\varphi_s(t)$ и $\Delta\varphi_s^o(t)$ при различных значениях напряженности электрического поля E_d , из которых следует, что время установления потенциала при первоначальном погружении в раствор уменьшается при увеличении E_d , в то время как реакция на единичное изменение pH практически не зависит от E_d . Следует отметить, что графики $\Delta\varphi_s(t)$ являются приближенными, так как построены согласно формуле (37), которая пригодна для малых изменений потенциала.

Значение поверхностной плотности вакансий C_s в соответствии с (38) зависит от pH раствора, увеличиваясь при увеличении pH. Соответственно увеличивается $\Delta\varphi_s$ и уменьшается $\Delta\varphi_s^o$, то есть при больших значениях pH требуется большее время для первоначального установления потенциала, с другой стороны — время переходного процесса при единичном изменении pH уменьшается.

Обозначив напряжение на электроде сравнения через $U_{эс}$, а его потенциал относительно раствора через $\varphi_{эс}$, можно записать:

$$U_{эс} = \varphi_{эс} - \varphi_0 + \varphi_s \quad (39)$$

Следовательно, изменение во времени напряжения на электроде сравнения определяется выражением

$$U_{эс}(t) = U_{эс}^o - \Delta\varphi_0(t) + \Delta\varphi_s(t), \quad (40)$$

где $U_{эс}^o$ — начальное значение напряжения на электроде сравнения; $\Delta\varphi_0(t)$ и $\Delta\varphi_s(t)$ — изменения во времени потенциала поверхности относительно объема раствора и объема полупроводника.

Так как постоянные времени τ_1 и τ_2 различаются на несколько порядков, можно считать, что лимитирующей стадией переходного процесса является распределение заряда в слое Si_3N_4 . Так как при малых $\Delta\varphi_s$ изменение $\Delta b_0(t) \sim \Delta\varphi_s(t)$, а $\Delta\varphi_0(t) \sim \Delta b_c(t)$, то напряжение на электроде сравнения будет изменяться с постоянной времени τ_2 . Однако экспериментальное исследование ИЧМП с чувствительным слоем из нитрида кремния показало, что переходная характеристика приборов определяется двумя существенно разными постоянными времени. Чтобы устранить данное противоречие, достаточно предположить, что на поверхности Si_3N_4 плотность легко диссоциирующих центров существенно выше, чем в объеме. В этом случае быстро (с постоянной времени τ_1) будет происходить заряд поверхностных центров,

которые дают основной вклад в заряд Q_0 , после чего начинается распределение заряда в объеме Si_3N_4 с постоянной времени τ_2 .

III. Экспериментальные результаты

Для исследования свойств пленок нитрида кремния были изготовлены образцы ионочувствительных микропреобразователей на основе полевых транзисторов. В качестве подложек использовались пластины кремния p-типа с удельным сопротивлением 4,5 Ом·см и ориентацией поверхности (100). На каждом кристалле расположены чувствительный и тестовой транзисторы. Канал чувствительного транзистора имеет длину 25 мкм и ширину 1000 мкм. В качестве диэлектрика использована двухслойная структура $SiO_2 - Si_3N_4$. Нижний слой SiO_2 получен термическим окислением кремния (толщина 0,1 мкм), верхний слой Si_3N_4 - химическим осаждением из газовой фазы (толщина 0,08 мкм). Конструктивное оформление приборов представлено в работе [25].

Чтобы исключить влияние сопротивления диффузионных областей стока и истока транзистора на крутизну стоконатворной характеристики, необходимо обеспечить стабилизацию рабочей точки приборов, то есть работать при постоянных токе стока и напряжении на стоке. Такой режим обеспечивает схема измерения, представленная на рис. 8,

Исследование чувствительности изготовленных микропреобразователей проводилось в растворе KNO_3 , изменение pH которого осуществлялось добавлением KOH или HNO_3 и контролировалось pH-метром 673, а также в стандартных буферных растворах. В качестве электрода сравнения был использован $Ag - AgCl$ электрод типа ЭВЛ-ИМ1. Измерения проводились при токе стока 50-300 мкА и напряжении на стоке 100-500 мВ. В этих диапазонах полевой транзистор имеет малый температурный коэффициент и рассеивает малую мощность. Чувствительность изготовленных приборов составила 55-58 мВ/pH. Графики изменения напряжения на электроде сравнения при изменении pH для двух разных приборов представлены на рис. 9.

Для исследования переходных характеристик микропреобразователей использовалась схема измерения, показанная на рис. 8, к

выходу которой был подключен запоминающий осциллограф С8-13. Для того чтобы правильно интерпретировать полученные результаты, необходимо оценить влияние инерционности схемы измерения на переходные характеристики ионочувствительного микропреобразователя. С этой целью рассмотрим эквивалентную схему по переменным составляющим, представленную на рис. 10, в которой $R_{эс}$ и $C_{эс}$ - сопротивление и емкость электрода сравнения, R_p - сопротивление раствора, $R_э$ и $C_э$ - эквивалентные сопротивление и емкость двойного слоя на границе раствор-диэлектрик, $R_{эс}$ и $C_{эс}$ - сопротивление утечки и емкость между затвором и стоком, $R_{эи}$ и $C_{эи}$ - аналогичные параметры для истока, R_k - сопротивление канала, $R_{вх}$ и $C_{вх}$ - сопротивление и емкость на входе операционного усилителя $У_3$, источник напряжения $E(p)$ моделирует скачок потенциала на границе раствор-диэлектрик при изменении рН, источники тока $SU_э$ и напряжения $-K(p) \cdot U_0$ отражают работу полевого транзистора и усилителя с коэффициентом усиления $K(p) = \frac{K}{1+p\tau_k}$. Анализ данной эквивалентной схемы приводит к следующему результату:

$$U_{вых}(p) = \frac{-E(p)}{1+p\tau} \quad , \quad (41)$$

где характеристическая постоянная времени $\tau = (2\pi f_T R_k S)^{-1}$. Взяв разумные значения величин, входящих в данное выражение: $f_T = 1$ МГц, $R_k = 1$ кОм, $S = 0,1$ мА/В, получим $\tau = 1,6$ мкс, что соответствует частоте $f = 10^5$ Гц. Следовательно, любые изменения потенциала на границе раствор-диэлектрик передаются на выход практически без искажений вплоть до частот порядка 10^5 Гц.

В работах большинства авторов, исследовавших границу раздела электролит-диэлектрик, отмечается, что после первоначального погружения в раствор требуется большой промежуток времени (от десятков минут до нескольких часов) для установления равновесного потенциала [6, 10], однако исследования этого процесса практически никем не проводилось. В данной работе было изучено первоначальное установление потенциала при погружении микропреобразователя в раствор. На рис. 11 представлены графики изменения напряжения на электроде сравнения при первоначальном погружении микропреобразователя в раствор для разных значений

тока стока. В результате анализа экспериментальных данных получено, что уменьшение времени установления потенциала происходит при увеличении тока стока, то есть при увеличении в положительную сторону электрического поля в диэлектрике $E d$. Получено также, что более быстрое установление потенциала происходит в растворах с низким значением рН, что согласуется с результатами, полученными в предыдущем разделе.

Реакция микропреобразователя на резкое изменение рН представлена на рис. 12. Чтобы оценить положительный и отрицательный фронты переходной характеристики, изменения рН проводились в следующей последовательности: $3,6 \rightarrow 7,0 \rightarrow 9,4 \rightarrow 7,0 \rightarrow 3,6 \rightarrow 7,0$. Между моментами изменения рН промежуток времени составлял не менее 30 минут, в течение которых происходило установление потенциала. Измерения показали, что длительности положительного и отрицательного фронта практически одинаковы и составляют на уровне 95% $0,2-0,5$ с, причем выбросов на переходной характеристике не отмечается, а форма кривой переходного процесса не зависит от диапазона рН. Гистерезис характеристик (разность значений напряжения на электроде сравнения при определенном значении рН в цикле) составил менее 5 мВ.

Хранение приборов на воздухе приводит к тому, что чувствительность приборов уменьшается на $4-5$ мВ/рН и увеличивается время установления потенциала при переходном процессе. Травление поверхности микропреобразователя в буферном растворе плавиковой кислоты в течение 1 мин. полностью восстанавливает первоначальные характеристики прибора. Отмеченная деградация характеристик связана, по-видимому, с реорганизацией поверхности нитрида кремния под действием атмосферы и образованием тонкого слоя оксинитрида кремния.

IV. Обсуждение результатов

Теоретические результаты, полученные в первых двух разделах, позволяют достаточно хорошо интерпретировать экспериментальные данные, полученные как в этой работе, так и в работах других авторов. Например, как следует из выражения (17), чувствительность микропреобразователя и диапазон близкого к линейному отклика определяются поверхностной концентрацией активных

центров N_S . Чтобы обеспечить линейность передаточной характеристики ИЧМП в диапазоне 0–14 рН, необходимо иметь поверхностную концентрацию центров более $N_S = 10^{14} \text{ см}^{-2}$. Эксперименты по термическому отжигу пленок нитрида кремния показывают [14, 15], что далеко не все центры являются активными, особенно при комнатных температурах. Следовательно, предложенная в данной работе модель является упрощенным вариантом реального механизма работы ИЧМП со слоем нитрида кремния. В действительности имеется несколько типов центров, каждому из которых соответствует своя константа равновесия K_- (в пределе может быть почти непрерывный спектр, что вполне реально для аморфных структур, какой является нитрид кремния). При погружении в раствор в первую очередь диссоциируют центры с наименьшей энергией связи. Если их концентрации не достаточно для установления равновесия, то начинают диссоциировать следующие по энергии связи центры. Термический отжиг при температуре выше температуры синтеза приводит к тому, что уменьшается концентрация центров с малой энергией связи, следовательно, происходит эффективное увеличение рК. Это приводит к сдвигу рабочей области характеристики к началу координат графиков, представленных на рис. 2, где они сугубо нелинейны (наклон $\frac{d\psi}{d\text{pH}}$ резко уменьшается). Таким образом, предложенная модель позволяет легко интерпретировать результаты, полученные в работе [15]. Разные условия синтеза пленок нитрида кремния в различных лабораториях приводят к разным значениям чувствительности изготовления ИЧМП, что также хорошо согласуется с предложенной моделью.

Временная зависимость поверхностной разности потенциалов определяется, в основном, диффузионными процессами в приповерхностной области раствора и в слое нитрида кремния, причем диффузия ионов в приповерхностной области раствора формирует положительный и отрицательный фронт переходной характеристики ИЧМП, в то время как перераспределение заряда в слое нитрида кремния проявляется в виде медленного дрейфа характеристик приборов. Экспериментальное исследование подтвердило, что первоначальное установление потенциала при погружении ИЧМП в раствор происходит быстрее при больших положительных полях в диэлектрике и при меньших значениях рН, как было предсказано при рассмотрении теоретической модели. Постоянная времени τ_2 ,

определяемая диффузией ионов водорода в слое нитрида кремния, по порядку величины соответствует данным, полученным в ряде работ из анализа переходных характеристик ИЧМП [17]. Отсутствие выбросов на переходной характеристике свидетельствует, что поверхностная кинетика ионов водорода практически не влияет на отклик ИЧМП.

Как было отмечено выше, при термической обработке пленок нитрида кремния и при высокотемпературном синтезе увеличивается значение r_K , следовательно, можно ожидать, что коэффициент диффузии ионов водорода в таких пленках будет меньше, так как он зависит от энергии связи соответствующих центров. Уменьшение коэффициента диффузии приведет к увеличению постоянной времени τ_2 , то есть увеличится время установления потенциала и гистерезисные явления при циклическом переходном процессе, что и было отмечено в работе [15].

В предложенной модели предполагалось, что граница раздела $Si_3N_4 - SiO_2$ является отражающей для ионов водорода. В действительности пленки SiO_2 , полученные термическим окислением кремния в присутствии HCl , содержат до 10^{20} см^{-3} атомов водорода, поэтому перераспределение заряда будет происходить не только в слое Si_3N_4 , но и в слое SiO_2 . Поскольку коэффициент диффузии водорода в SiO_2 меньше, чем в Si_3N_4 , то постоянная времени, связанная с диффузионными процессами в диэлектрике, должна увеличиться. Перераспределение заряда в слое SiO_2 приведет к изменению концентрации ионов водорода на границе раздела $SiO_2 - Si$ и соответствующему изменению плотности поверхностных состояний по механизму, предложенному в работе [24]. В ряде работ получено экспериментальное подтверждение влияния pH на плотность поверхностных состояний [26, 27].

В предложенной модели следует учесть также миграцию подвижных ионов (особенно ионов Na^+) в слое SiO_2 , тем более, что ее вероятность увеличивается из-за увеличения числа вакансий, обусловленных диссоциацией водородосодержащих центров. Именно диффузионные процессы в SiO_2 будут определять временной дрейф характеристик ИЧМП при больших временах выдержки в растворе.

Определенный вклад в медленный дрейф характеристик ИЧМП может вносить постепенная реорганизация поверхности, подобная описанной в конце предыдущего раздела. Влияние данного процесса сказыв-

вается как на изменении поверхностной концентрации активных центров, так и на изменении константы равновесия соответствующих групп [10]. Наиболее существенная реорганизация поверхности будет происходить, по-видимому, в синтезированных при низкой температуре пленках нитрида кремния, которые имеют наиболее рыхлую структуру.

У. Выводы

Предложенная модель образования разности потенциалов на границе раствор-нитрид кремния и перераспределения заряда в слое нитрида кремния позволяет достаточно хорошо интерпретировать экспериментальные результаты, полученные независимо разными авторами. Более того, основываясь на полученных результатах, можно дать ряд рекомендаций по улучшению метрологических характеристик ИЧМП.

1. Пленки нитрида кремния должны синтезироваться при температурах 700–900°C, чтобы обеспечить достаточную плотность легко диссоциирующих активных центров. При низких температурах синтеза (менее 700°C) пленки получаются рыхлыми. Они не выполняют своей защитной функции и подвержены сильной реорганизации при помещении в раствор.

2. Необходимо использовать двухслойную структуру диэлектрика $Si_3N_4 - SiO_2$. Верхний слой Si_3N_4 определяет чувствительность и селективность ИЧМП. Нижний слой SiO_2 устраняет электронную нестабильность структуры. (уменьшает токи утечки и гистерезисные явления).

3. Чтобы устранить захват носителей из полупроводника в нитрид кремния, толщина слоя SiO_2 должна быть не менее 50 нм. Толщину слоя Si_3N_4 нужно выбирать минимальной, чтобы уменьшить время установления потенциала. С другой стороны его толщина должна быть достаточной для эффективного предохранения структуры от влияния мешающих ионов.

4. Время установления потенциала и гистерезисные явления минимальны при достаточно больших положительных полях в диэлектрике ($E_d > 10^4$ В/см). Данный режим соответствует нормально закрытому *n*-канальному транзистору и нормально открытому *p*-канальному транзистору.

5. Для уменьшения медленного дрейфа характеристик ИЧМП необходимо обеспечить минимальную плотность подвижных ионов и водородосодержащих центров в объеме SiO_2 .



Рис. 1. Распределение потенциала в приповерхностной области раствора

$\varphi_0, \text{В}$

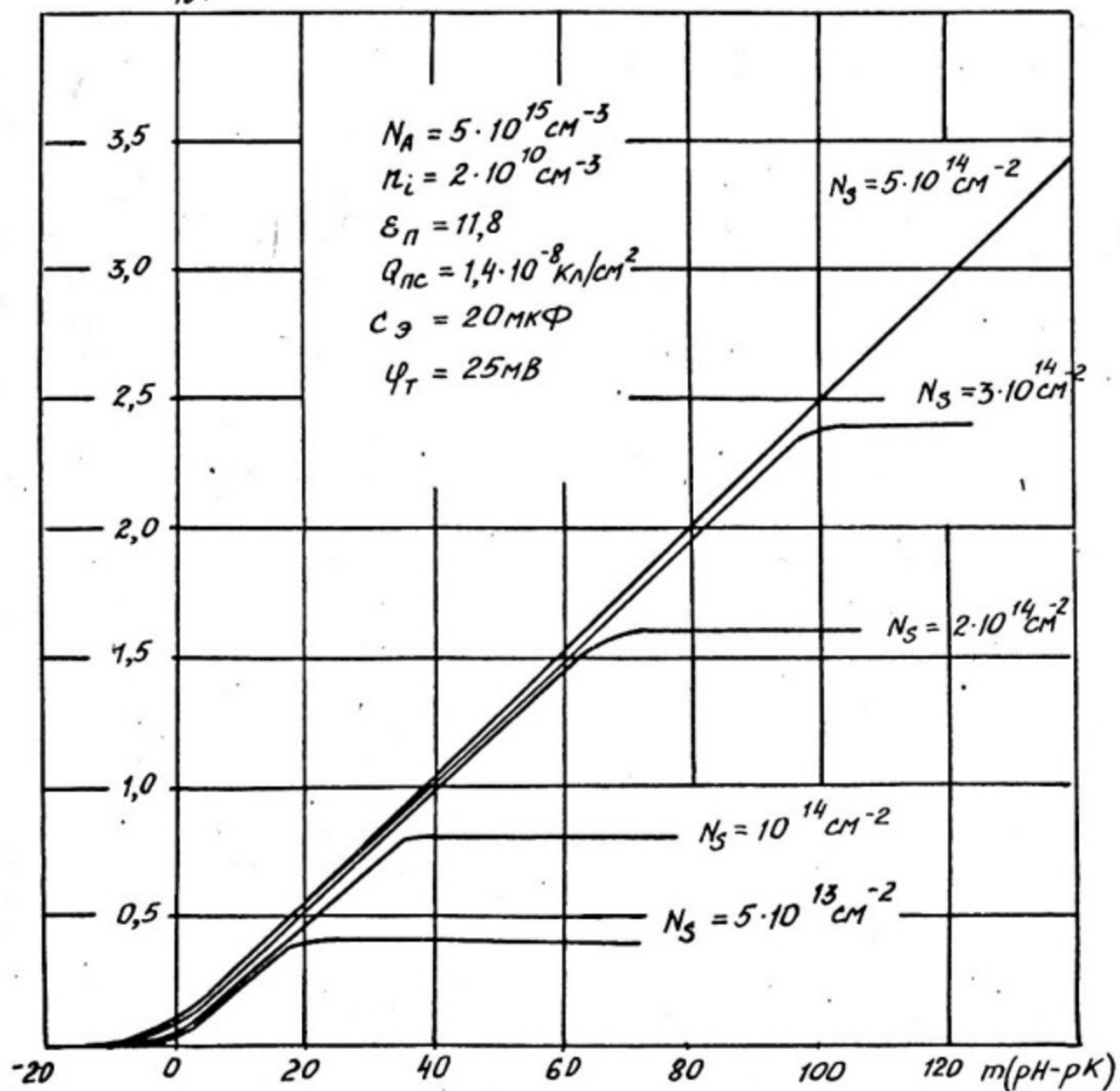


Рис. 2. Зависимость потенциала поверхности φ_0 от величины $m(\text{pH}-\text{pK})$

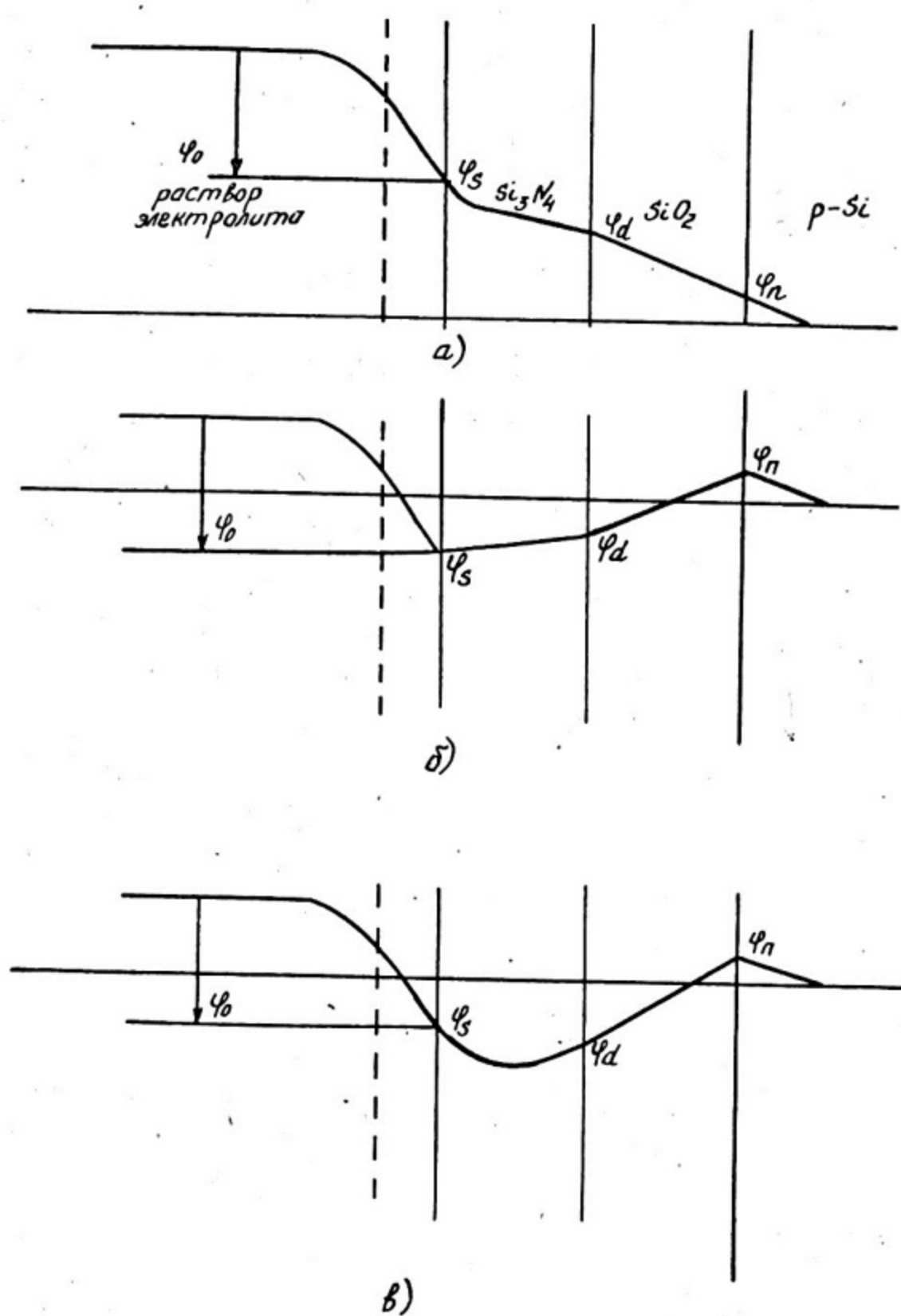


Рис. 3. Распределение потенциала в структуре электролит-диэлектрик-полупроводник: а) $E_d > 0$; б) $E_d < 0, E_s < 0$; в) $E_d < 0, E_s > 0$

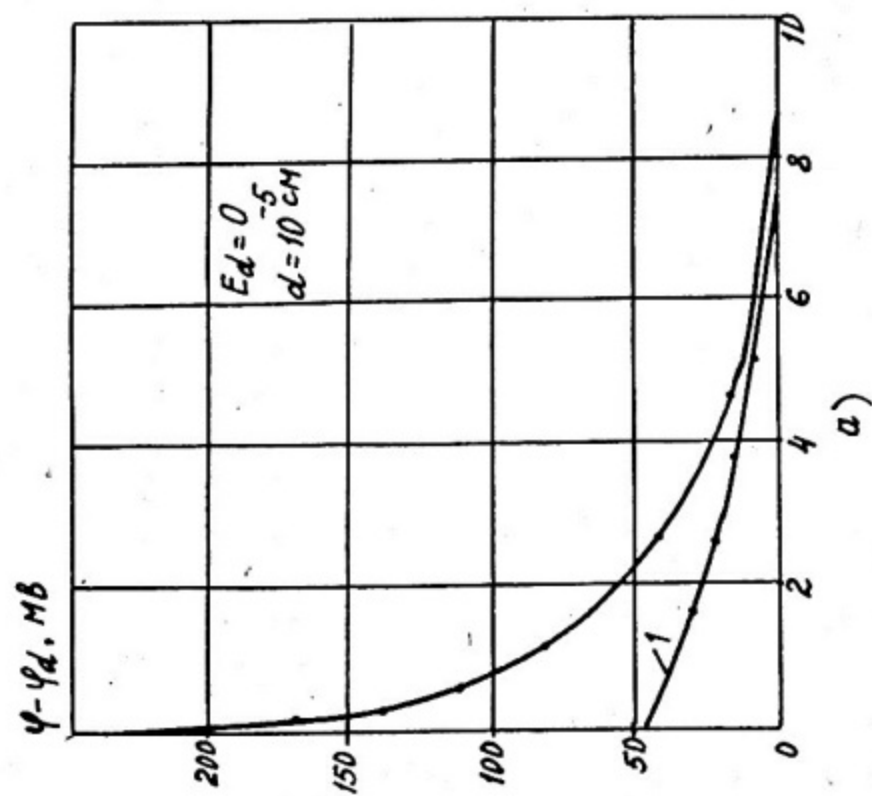
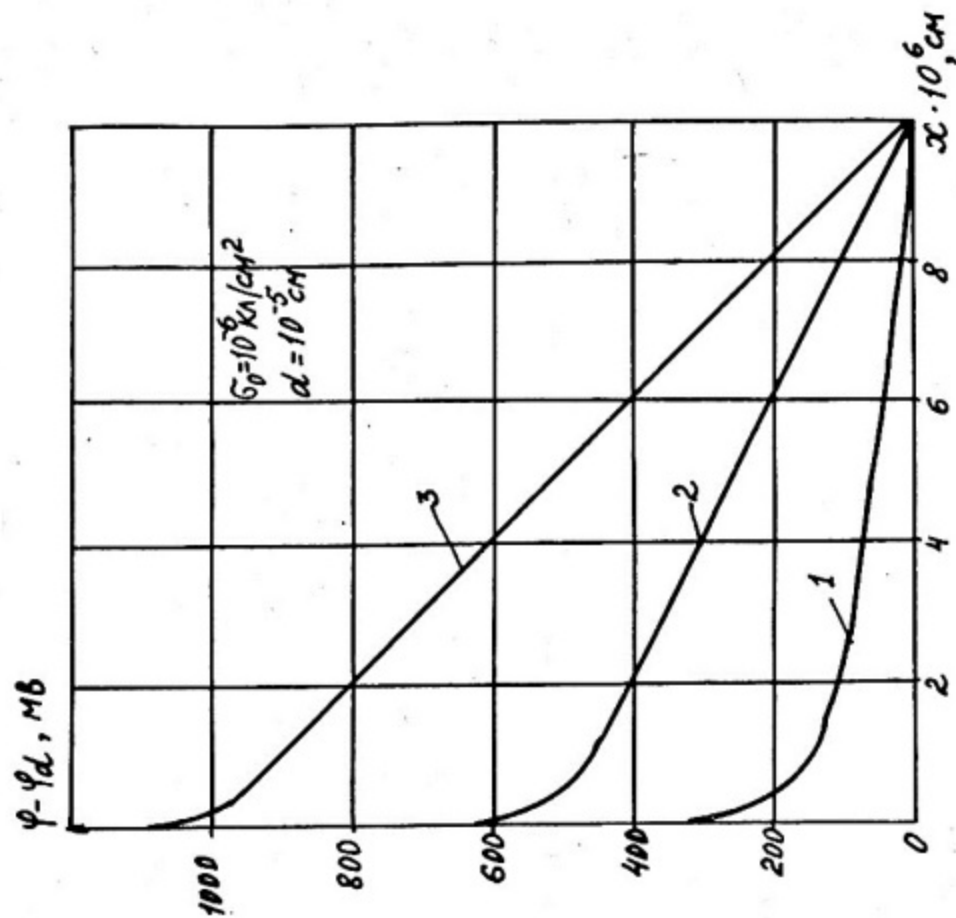


Рис. 4. Распределение потенциала в слое нитрида кремния при $E_d \gg 0$:
 а) $\bar{\rho} < 0$ ($1 - \bar{\rho}_0 = -10^{-8}$ Кл/см²; $2 - \bar{\rho}_0 = -7,7 \cdot 10^{-8}$ Кл/см²);
 б) $\bar{\rho} > 0$ ($1 - E_d = 10^4$ В/см; $2 - E_d = 5 \cdot 10^4$ В/см; $3 - E_d = 10^5$ В/см)

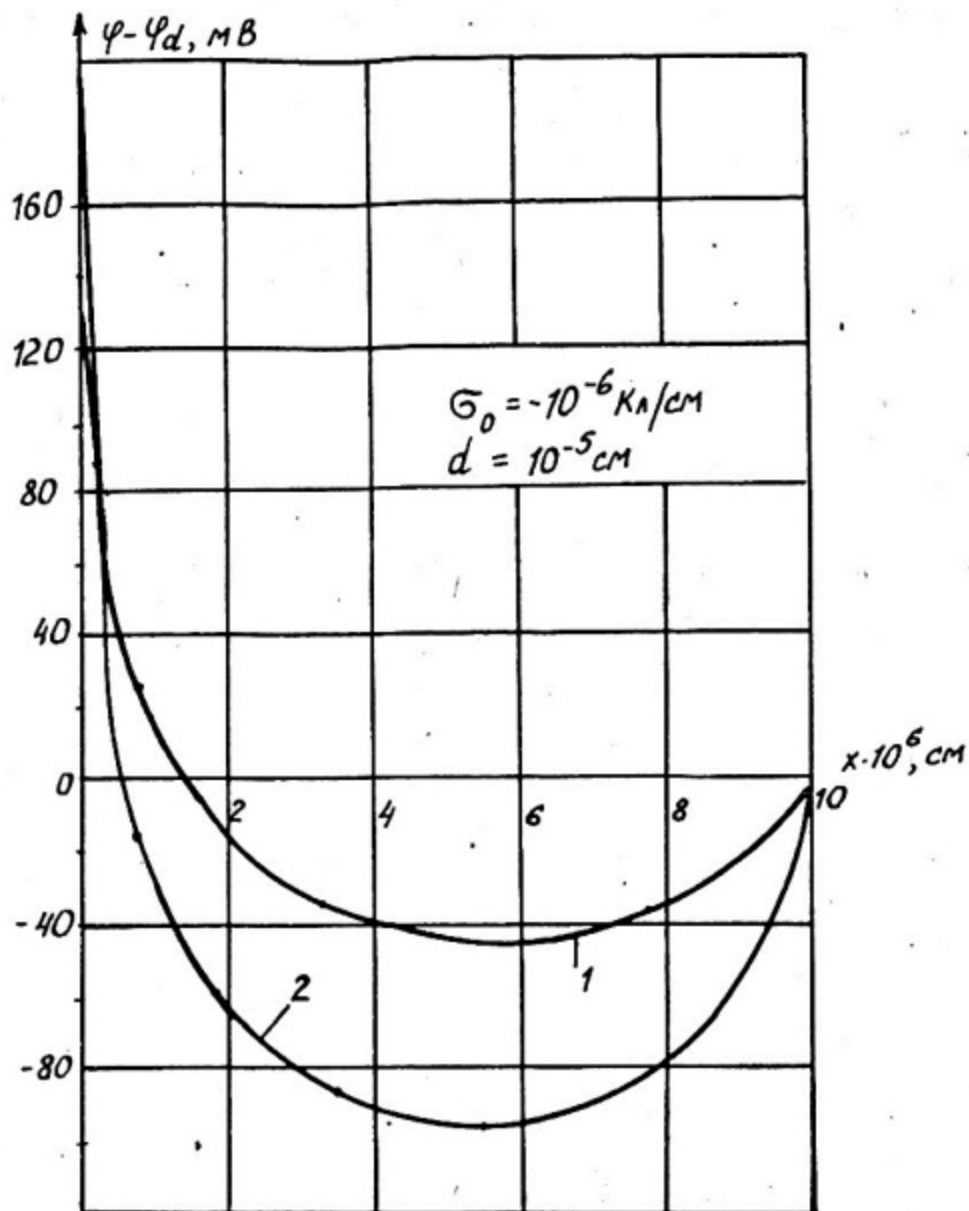
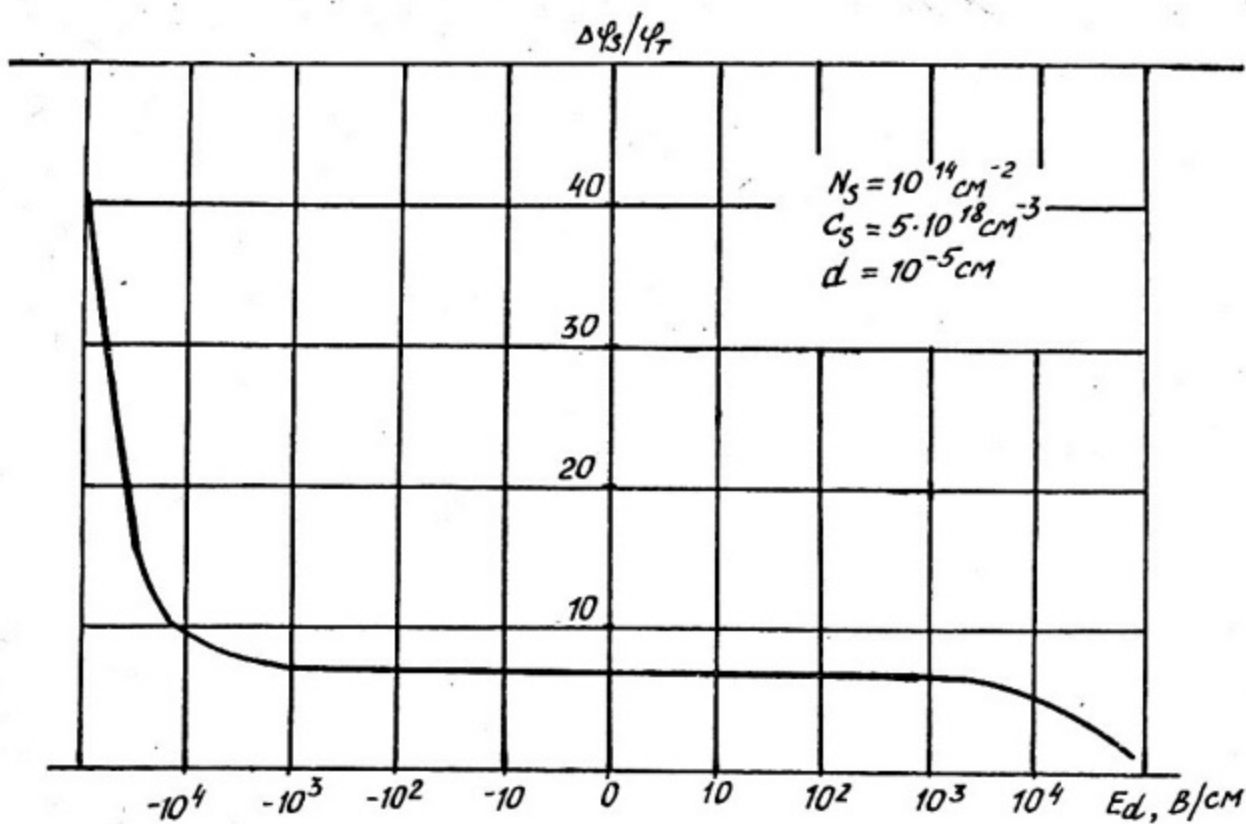


Рис. 5. Распределение потенциала в слое нитрида кремния при $E_d < 0$:
 1 - $E_d = -3 \cdot 10^4 \text{ B/cm}$; 2 - $E_d = -10^5 \text{ B/cm}$



а)

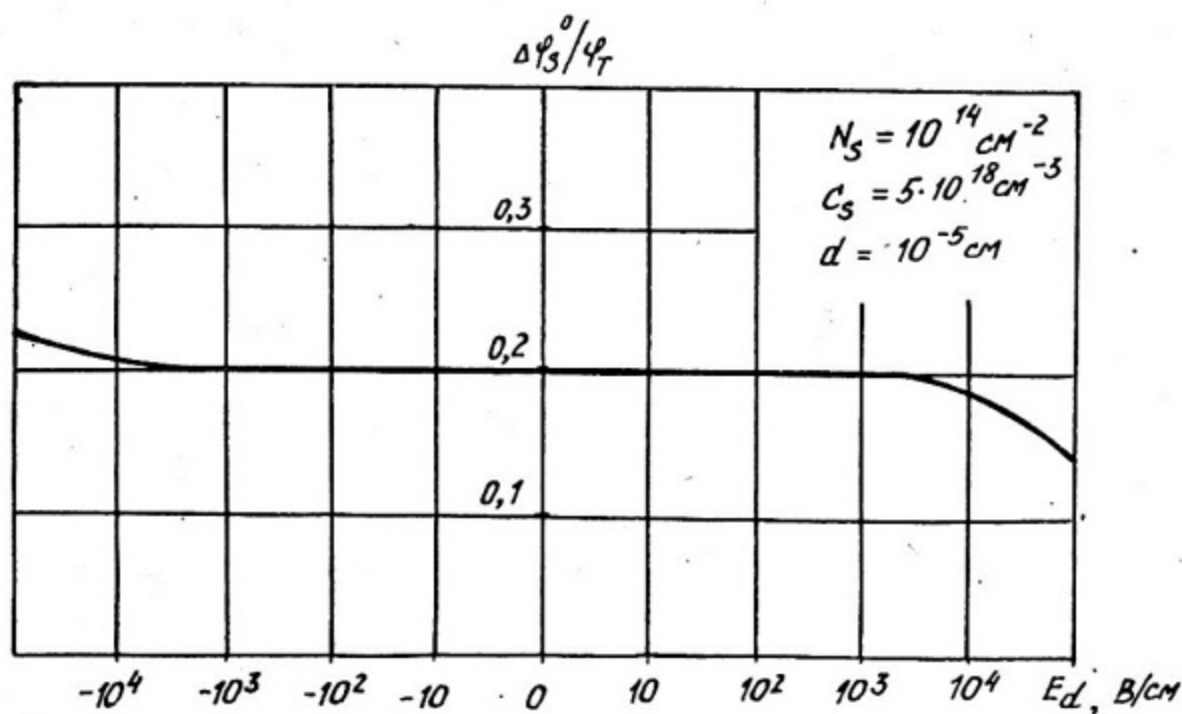


Рис. 6. Приращение поверхностного потенциала при первоначальном погружении в раствор (а) и при изменении pH раствора на единицу (б) в зависимости от величины электрического поля

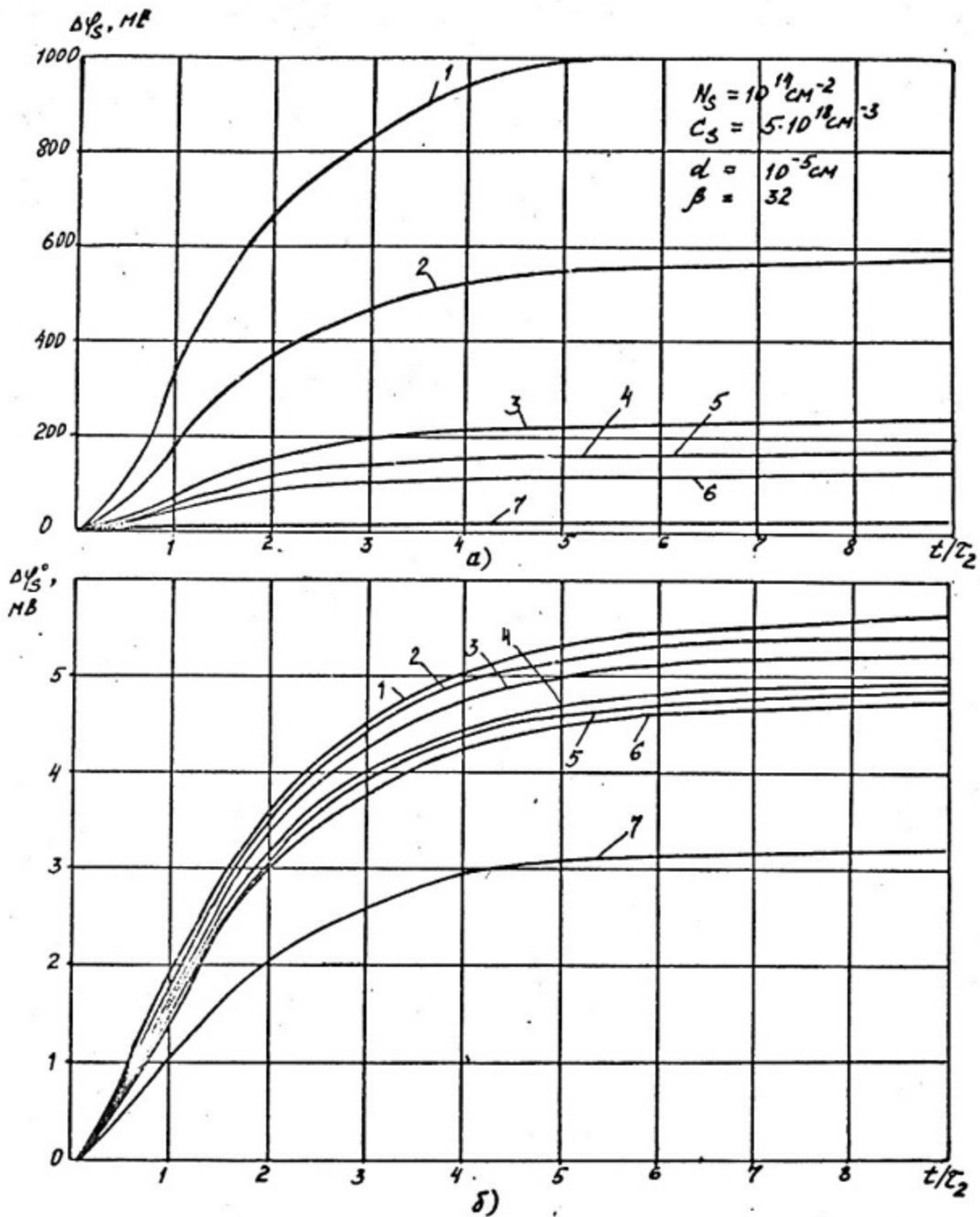


Рис. 7. Временные зависимости $\Delta\psi_s$ (a) и $\Delta\psi_s^0$ (б):
 1 - $E_d = -10^5 \text{ В/см}$; 2 - $E_d = -5 \cdot 10^4 \text{ В/см}$; 3 - $E_d = -10^4 \text{ В/см}$; 4 - $E_d = -10^3 \text{ В/см}$;
 5 - $E_d = 0$; 6 - $E_d = 10^4 \text{ В/см}$; 7 - $E_d = 10^5 \text{ В/см}$

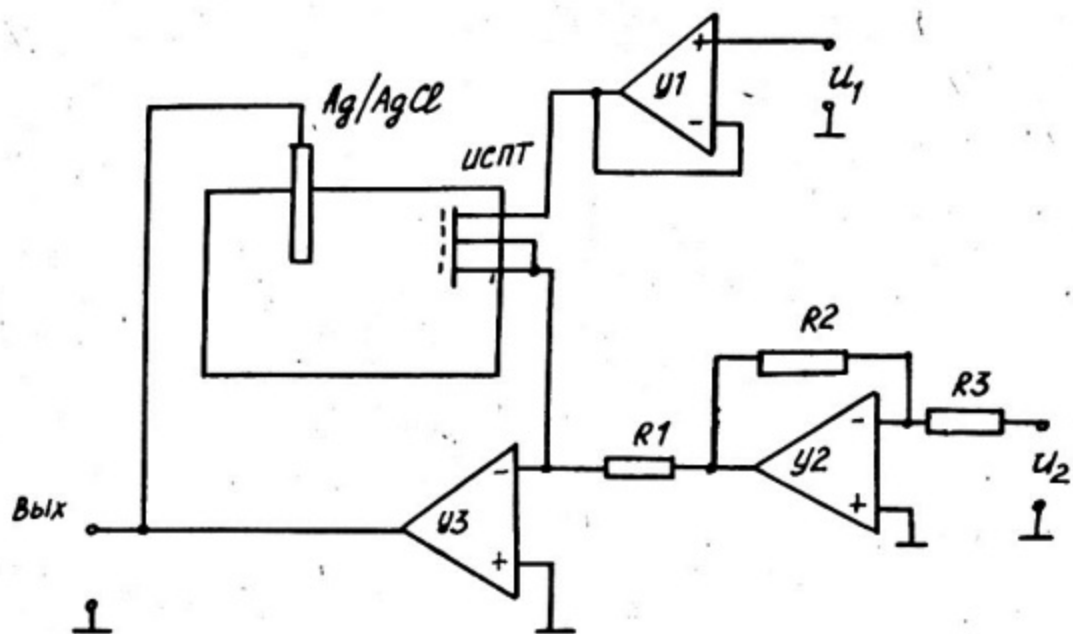


Рис. 8. Схема измерения характеристик ИЧМП

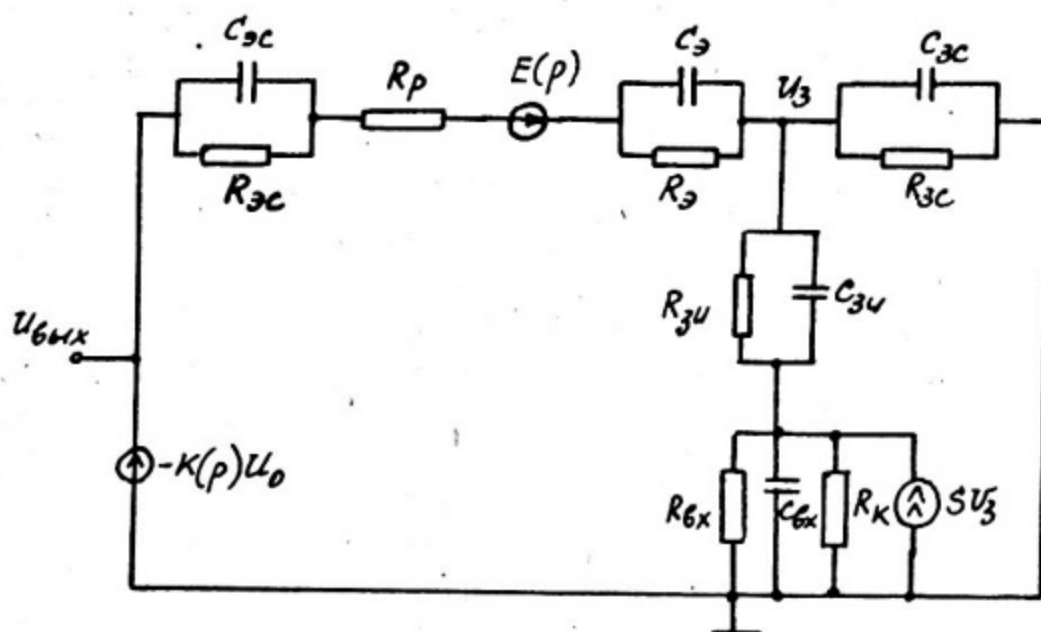


Рис. 10. Эквивалентная схема для расчета переходной характеристики ИЧМП

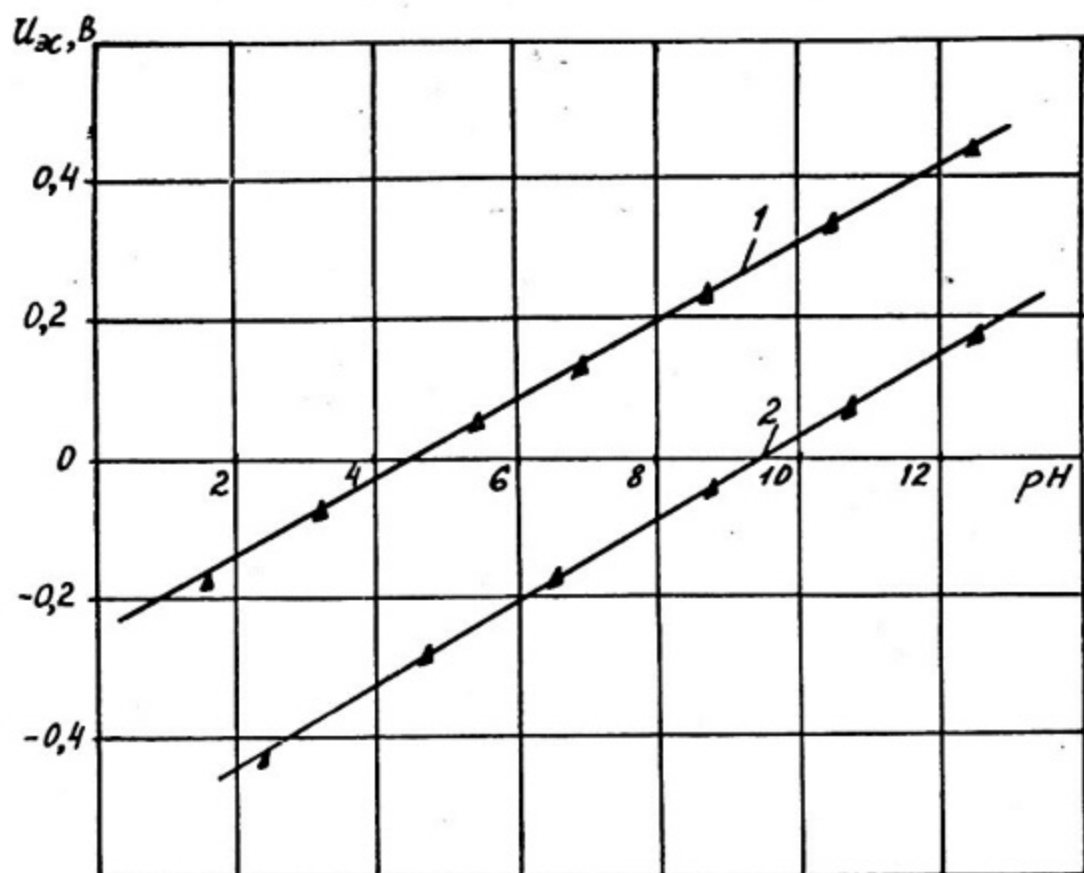


Рис. 9. Зависимость напряжения на электроде сравнения от pH раствора для двух разных ИЧМП

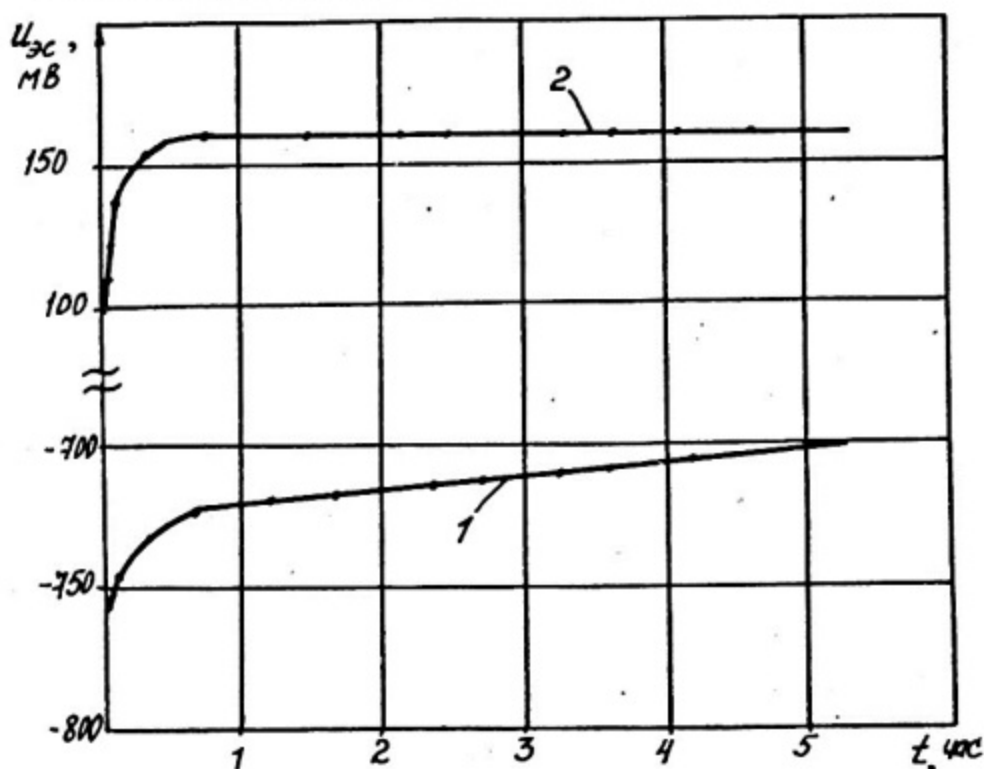


Рис. 11. Установление потенциала при первоначальном погружении ИЧМП в раствор для разных токов стока ($I_{C1} < I_{C2}$)

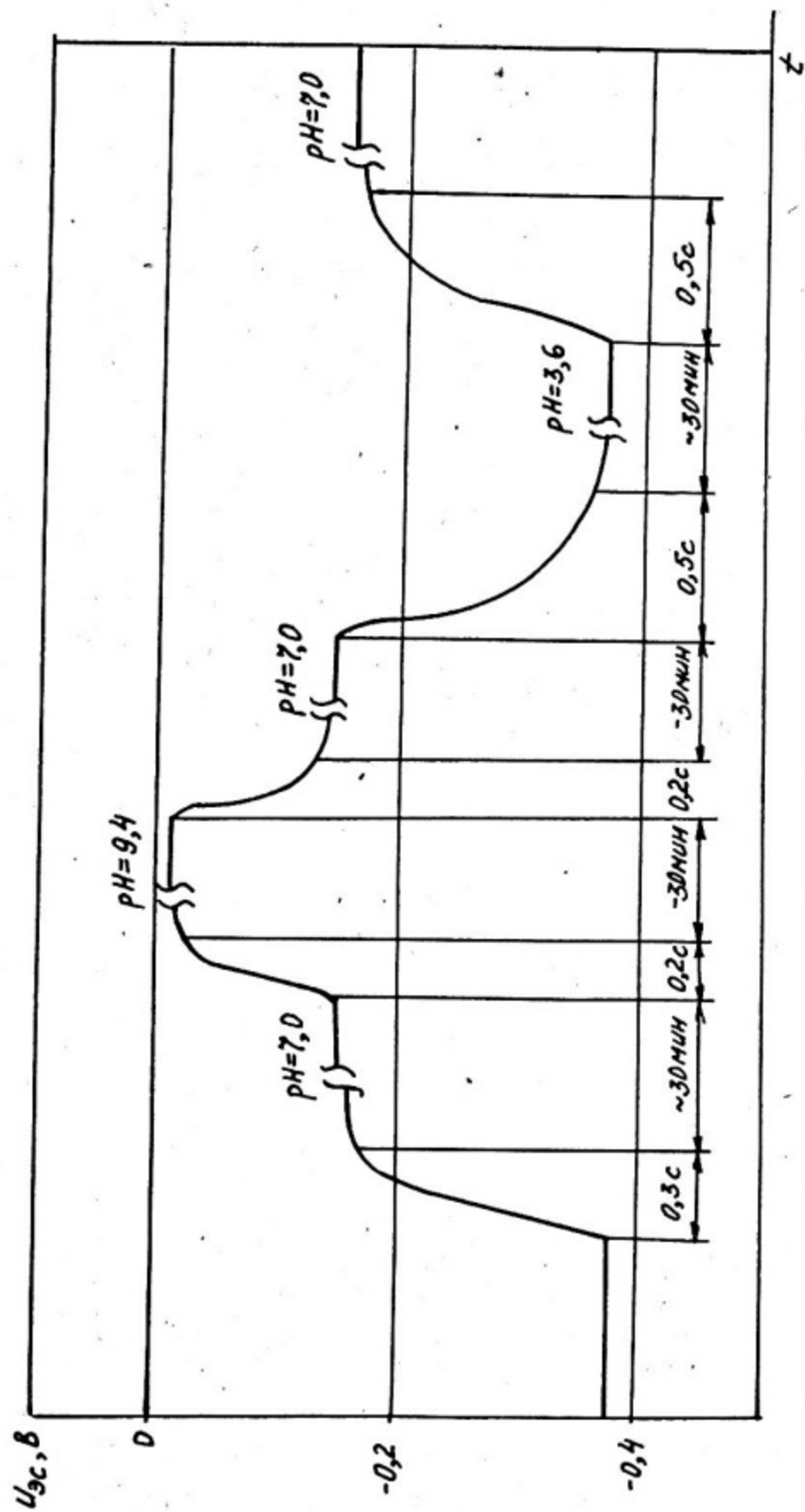


Рис. 12. Реакция ИЧМП на ступенчатое изменение pH раствора

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bergveld P. - *IEEE Trans.*, 1970, BME-17, №1, p. 70-71.
2. Власов Ю.Г. - *ЖПХ*, 1979, т.52, № I, с. 3-17.
3. Фоменко С.В. - *ЗЭТ*, 1983, № 2, с. 3-41.
4. Sibbald A. - *IEE Proceedings*, 1983, v.130, Pt.I, №5, p. 233-244.
5. Siu W.M., Cobbold R.S.C. - *IEEE Trans.*, 1979, ED-26, №11, p. 1805-1815.
6. Bousse L., De Rooij N.F., Bergveld P. - *IEEE Trans.*, 1983, ED-30, №10, p. 1263-1270.
7. Janata J. - *Sensors and Actuators*, 1983, v. 4, №2, p. 255-266.
8. Davis J.A., James R.O., Leckie J.O. - *J. Colloid Interface Sci.*, 1978, v. 63, №3, p. 480-499.
9. Healy T.W., White L.R. - *Adv. Colloid Interface Sci.*, 1978, v. 9, p. 303-345.
10. *Electrodes of Conductive Metallic Oxides, Part B*, Ed. by S. Trasatti, Amsterdam-Oxford-New York, 1981, p. 367-432.
11. Esashi M., Matsuo T. - *IEEE Trans.*, 1978, BME-25, №3, p. 184-192.
12. Abe H., Esashi M., Matsuo T. - *IEEE Trans.*, 1979, ED-26, №12, p. 1939-1944.
13. Moss S.D., Janata J., Johnson C.C. - *Anal. Chem.*, 1975, v. 47, №11, p. 2238-2243.
14. Нитрид кремния в электронике / Под ред. А.В.Ржанова. - Новосибирск: Наука, 1982.
15. Власов Ю.Г., Тарантов Ю.А., Летавин В.П. - *ЖПХ*, 1980, т.53, № 10, с. 2345-2347.
16. Pezgam J.W., Hunter R.J., Wright H.J.L. - *Austr. J. Chem.*, 1974, v. 27, №3, p. 461-475.
17. De Rooij N.F., Bergveld P. - *Thin Solid Films*, 1980, v. 71, p. 327-331.
18. Власов Ю.Г., Братов А.В. - *Электрохимия*, 1981, т.17, № 4, с. 601-605.
19. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Введение в электрохимическую кинетику / Под ред. А.Н.Фрумкина. - М.: Высшая школа, 1975.
20. Березин А.С., Мочалкина О.Р. Технология и конструирование интегральных микросхем / Под ред. И.П.Степаненко. - М.:

- Радио и связь, 1983.
21. Степаненко И.П. Основы теории транзисторов и транзисторных схем. - М.: Энергия, 1973.
 22. Busck R.P. - *IEEE Trans.*, 1982, ED-29, №1, p. 108-115.
 23. Кришталик Л.И. Электродные реакции. Механизм элементарного акта. - М.: Наука, 1982.
 24. Revesz A.G. - *Thin Solid Films*, 1977, v. 41, № 3, p. L43-L47.
 25. Жукова Т.В., Орлов К.В., Подлепецкий Б.И., Фоменко С.Б. - Заводская лаборатория, 1984, т.50, № 8, с. 18-21.
 26. De Rooij N.F., Bergveld P. - *Proceedings of the International Top Conference*, New York, Pergamon, 1978, p. 433-437.
 27. Buzabash P.R., Cobbold R.S.C. - *IEEE Trans.*, 1982, ED-29, №1, p. 102-108.

Борис Иванович Подлепецкий
Сергей Викторович Фоменко
Александр Всеволодович Шальнов

Исследование микроэлектронных первичных
преобразователей концентрации ионов водорода

Рукопись поступила в издательский отдел 27.01.86.

Ответственный за выпуск Фоменко С.В.

Л.-62927	Подписано в печать 8/V-1986г.	Формат 60x84 I/I6.
П.л. 2,25	Уч.-изд. л. 2	Тираж 100 экз.
Изд. № 006-86	Заказ 1490	Цена 15 коп.

Типография МИФИ, Каширское шоссе, д.31