



# UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

Departamento de Física

*Teoría y Práctica de Dispositivos de Efecto de Campo Químicamente Sensibles*

por *Rina M. Lombardi*

Director de Tesis: Dr. Ricardo Aragón

Lugar de Trabajo: Laboratorio de Películas Delgadas. Departamento de Física.  
Facultad de Ingeniería. U.B.A.

Trabajo de Tesis para optar por el título de  
Doctor de la Universidad de Buenos Aires en el área de Ciencias Físicas

*Abril de 2006*

## Contenidos

### Resumen

### Abstract

#### **Capítulo 1: Detección de especies gaseosas.**

1.1	Introducción	1
1.2	Antecedentes para el sensado de especies gaseosas	2
1.3	Sensibilidad y comportamiento de los dispositivos	3
1.3.1	Adsorción de gases en superficies sólidas	4
1.3.2	Isoterma de Langmuir	5
	En Resumen	7
	Ecuaciones relevantes	8
	Bibliografía	9

#### **Capítulo 2: Estructura MIS ideal**

2.01	Introducción	11
2.02	Región de Carga Espacial-Superficial	14
2.1	Fabricación de Capacitores MOS	
2.1.1	Introducción	19
2.1.2	Técnica de "magnetron sputtering"	20
2.1.3	Calefactores y contactos	21
	En Resumen	23
	Ecuaciones relevantes	24
	Bibliografía	25

#### **Capítulo 3: Caracterizaciones C-V**

3.1	Introducción	26
3.2	Características	26
3.2.1	Circuitos Equivalentes	
a)	Admitancia Paralela Equivalente	27
b)	Admitancia de regimen de deserción e inversión débil para nivel único de trampas de interfaz	30
c)	Admitancia de un continuo de estados de interfaz para los regímenes de adsorción e inversión débil	37
3.2.2	Característica donora o aceptora de los estados de interfaz	40
3.3	Método Experimental	
3.3.1	Instrumentación para medidas C-V	40
3.3.2	Curvas C-V	42
3.3.3	Detección de H <sub>2</sub> con dispositivos con compuerta de Mo, mediante curvas de capacidad-tensión y conductancia.	46
3.3.4	Evaluación de trampas de interfaz por mediciones de capacidad a altas y bajas frecuencias	54
	En Resumen	58
	Ecuaciones relevantes	59
	Bibliografía	64

#### **Capítulo 4: Técnica de Luz Pulsada**

4.0.1	Introducción	68
4.0.2	Teoría	68
4.0.3	Estado del arte	74

4.0-4	Experimental	.....	79
4.0.5	Resultados y Discusión	.....	80
	Resumen	.....	83
	Ecuaciones relevantes	.....	84
	Bibliografía	.....	90

## Capítulo 5: Detección de especies gaseosas por la técnica de luz

### Pulsada

5.1	Introducción	.....	92
	5.1.1. Objetivo del estudio	.....	92
	5.1.2. Tensión de encendido a temperatura ambiente	.....	94
5.2	Experimental	.....	96
5.3	Detección de H <sub>2</sub> mediante dispositivos con compuerta de Pd	.....	98
	5.3.1 Procedimiento de lectura y registro de respuesta y sensibilidad	.....	100
	5.3.2 Dependencia temporal de la fotocorriente a polarización constante, por exposición cíclica a estímulo químico	.....	101
	5.3.3 Resultados y discusión	.....	101
5.4	Detección de H <sub>2</sub> con dispositivos con compuerta de Mo	.....	
	5.4.1 Introducción	.....	113
	5.4.2 Experimental	.....	114
	5.4.3 Discusión	.....	114
	En Resumen	.....	116
	Ecuaciones relevantes	.....	118
	Bibliografía	.....	119

<b>Capítulo 6: Conclusiones</b>	.....	123
Bibliografía	.....	128

### Apéndices

Tabla I	.....	1-4
A	.....	5-9
B	.....	10
C	.....	11
Hoja de dispositivo		
Programa de cálculo		

# Teoría y Práctica de Dispositivos de Efecto de Campo Químicamente Sensibles

## Resumen

Se describe la fabricación y caracterización de capacitores MOS selectivamente sensibles a  $H_2$  y  $NO_2$ , por deposición PVD de compuertas de Pd y Mo, para el primer caso, y Au, para el segundo, sobre Si(100) tipo p, térmicamente oxidado a 130 nm, operados a 150°C, en atmósfera controlada. Las medidas de capacitancia, así como de fotocorriente inducida por luz pulsada, como función de tensión de polarización, admiten interpretación en términos de un circuito equivalente único, si se reemplaza la capacitancia de los estados superficiales por una impedancia distribuída, para modelar la fotocorriente sobre el borde de las compuertas. La interacción analito - compuerta debe generar especies de carga positiva, en  $H_2/Pd$ , y negativa, en  $NO_2/Au$ , que induzcan cargas opuestas en la interfaz Si/SiO<sub>2</sub>, modificando la carga en el semiconductor por refuerzo de la capa de inversión en el canal, por encima de la tensión de encendido, para inducir desplazamientos de señal con tensión de polarización, negativos para estímulos dadores como  $H_2$  y positivos para aceptores como  $NO_2$ . Por debajo de la tensión de encendido, se observa inversión de estas respuestas, por cambios en la población de estados de interfaz.

Palabras claves: CMOS, sensibilidad química, estados de interfaz

# Theory and Practice of Chemically Sensitive Field Effect Devices

## Abstract

MOS capacitors, selectively sensitive to  $H_2$  and  $NO_2$ , were fabricated by PVD deposition of Pd and Mo gates in the first, and Au in the second case, on p-type (100) Si, thermally oxidised to 130 nm, and characterised, operated at  $150^\circ C$ , under controlled atmospheres. The dependence of capacitance, as well as pulsed illumination photocurrent measurements, on polarisation voltage can be interpreted in terms of a single equivalent circuit, if the surface state capacitance is replaced by a distributed impedance network, to model photocurrent at the gate edges. The analyte - gate interaction must generate charges, positive for  $H_2/Pd$ , and negative for  $NO_2/Au$ , which induce their opposites at the Si/SiO<sub>2</sub> interface, thereby modifying the semiconductor charge, by reinforcement of the channel inversion layer above the threshold voltage, to induce signal shifts with polarisation, negative for donor stimuli such as  $H_2$  and positive for acceptors such as  $NO_2$ . Below the threshold voltage, inversion of these responses is observed, due to changes in interface state population.

Keywords : CMOS, chemical sensitivity, interface states

# Capítulo 1

## Detección de especies gaseosas

### 1.1 Introducción

Se analiza la aplicación de dispositivos de efecto de campo (MOSFET) como sensores químicos de gases. La detección de especies químicas en mezclas gaseosas constituye un área de investigación activa motivada por múltiples aplicaciones industriales, médicas y de control ambiental. En particular, los sensores desarrollados con tecnología de silicio son de especial interés, por su potencial para fabricación masiva con bajo costo unitario. En el curso del trabajo se implementaron y desarrollaron técnicas de medición sobre capacitores MOS, para la detección de especies químicas gaseosas.

La tecnología del Si predomina en microelectrónica, y la estructura MOSFET, en particular, ha perdurado por varias décadas de desarrollo, que incluyen la aplicación en ambientes hostiles tales como actividades espaciales. Se hizo imperioso conocer el rendimiento de los dispositivos bajo irradiación, y se investigó el daño inducido por la radiación, demostrando que el MOSFET podía emplearse como sensor de radiación.

Resultados de algunos experimentos con radiación gama sobre MOSFET canal "n" y "p" se comparan con la acción de especies químicas y las respectivas respuestas a estímulos energéticamente diferentes, se interpretan mediante el modelo unidimensional del capacitor MOS. Estos experimentos se desarrollaron en el Departamento de Fuentes

## 1.2 Antecedentes para el sensado de especies gaseosas

La aplicación reconoce antecedentes en la sensibilidad al hidrogeno de estructuras MOS con compuerta metálica de paladio[1] cuyo mecanismo de detección propuesto invoca la disociación de hidrógeno molecular en la superficie de la compuerta de paladio, seguido por difusión intracristalina de hidrógeno atómico a la interfaz Pd-SiO<sub>2</sub>, donde se acumula. Se postuló [1] que los átomos de hidrógeno adsorbidos se comportan como dipolos, y dan lugar a un cambio en la barrera de energía entre el metal y el aislador, que se traduce en un cambio en el comportamiento del sensor.

Se han desarrollado dispositivos de compuerta catalítica sensibles al hidrógeno, incluyendo capacitores MOS, diodos Schottky y transistores [2],[3],[4],[5]. Mecanismos derivados del citado se han invocado para dispositivos con sensibilidad a compuestos de hidrógeno tales como el sulfuro de hidrógeno o el amoníaco [6]. La sensibilidad en estos casos, es enteramente dependiente de la actividad catalítica del metal de la compuerta para disociar el estímulo y de la excepcionalmente alta difusividad intracristalina del hidrógeno atómico en paladio.

Las ventajas prácticas de los transductores, compatibles con la electrónica de condicionamiento de señal, para la fabricación de sensores integrados monolíticos motivaron la extensión de esta técnica a especies no hidrogenadas. Inicialmente se ensayaron compuertas porosas, constituídas por películas semi-discontinuas de metales catalíticos, que proveen acceso directo a la superficie del dieléctrico, donde fenómenos de polarización y acoplamiento inducen una respuesta, frecuentemente a expensas de su selectividad. Estas películas muy delgadas ( de espesores <10nm) son estructuralmente inestables [7] a temperaturas operativas que exceden los 150°C, requeridas para evitar la saturación del dispositivo.

La aleación o sustitución del paladio por otros metales puede mediar el sensado de otros compuestos gaseosos con pares gas-puerta metálica específicos. Entre otros, se ensayaron con éxito pares  $\text{NO}_2\text{-Au}$ ,  $\text{NO}_2\text{-Cu}$  y  $\text{NO}_2\text{-Ag}$  [8] aún cuando el mecanismo relevante, es necesariamente diferente al de  $\text{Pd-H}_2$ , en ausencia de disociación catalítica o difusión intracristalina.

### 1.3 Sensibilidad y comportamiento de los dispositivos

El sensado de especies gaseosas se inicia con la adsorción del analito, entendiéndose por adsorción la inmovilización de las moléculas del gas en la superficie de un sólido[9], en un proceso usualmente exotérmico, por el que moléculas en fase vapor pierden grados de libertad al fijarse a la superficie, transfiriendo energía al sólido. El cambio en las propiedades eléctricas del dispositivo, tras la adsorción del gas, se refleja en las características eléctricas capacidad-tensión ( C-V), por corrimientos de la tensión de banda plana ("flat-band"), o cambios en la tensión de encendido.

El modelo original [1] para el mecanismo de respuesta propone la disociación del analito por acción catalítica de la compuerta metálica con adsorción de protones en la interfaz metal- $\text{SiO}_2$  con un comportamiento de quimisorción de tipo Langmuir [10] y la formación de una capa dipolar. La caída de potencial asociada a la capa dipolar se traduce en un corrimiento de la tensión de banda plana. La relación lineal entre el recubrimiento de la superficie y el corrimiento de la tensión de banda plana supone [8],[17] :

$$\Delta V = \Delta V_{\text{máx}} \theta_i \quad (1.1)$$

donde  $\Delta V_{\text{máx}}$  es el máximo corrimiento en tensión que se alcanza con el sensor saturado que implica una interfaz con todos los sitios cubiertos, o sea  $\theta_i = 1$

### 1.3.1 Adsorción de gases en superficies sólidas

En forma general, puede hablarse de dos clases de adsorción: física o química. La primera que involucra enlaces débiles del adsorbato en la superficie por fuerzas de Van der Waals, en interfaces líquido-líquido ó líquido-vapor, puede también ser ejemplificada en la adsorción de gases nobles en la superficie de metales, con entalpías de adsorción del orden de 0 a 5 kcal; la segunda, usualmente nombrada quimisorción, involucra la formación de enlaces químicos y su rango de entalpías es de 20 a 100 kcal.

La quimisorción ocurre en sitios de la interfaz que por su composición local o topografía son más sensibles al enlace del adsorbato, llamados sitios de adsorción activos, que han sido observados aún en las estructuras monocristalinas más homogéneas, con bajos índices de Miller. Promueven estructuras e intensidades de enlaces específicas para distintos adsorbatos y el enlace superficial es fuertemente dependiente de la temperatura[11], modificando frecuentemente, la disposición de los átomos superficiales del sólido.

La adsorción de cualquier adsorbato en una superficie sólida es proporcional al número de moléculas ( $F$ ), que impactan sobre la superficie[12] :

$$F = \frac{N_A P}{2\pi M R T_g} \quad \text{h} \quad \text{m}^{-2} \text{s}^{-1} \quad \text{i} \quad (1.2)$$

donde:  $N_A = 6,022.10^{23}$  (n° de Avogadro);  $p$  [Pa] es la presión del gas;  $M$  [kg/mol] es el peso molecular;  $R = 8,314$  [joule/mol K] constante de gases;  $T_g$  [K] es la temperatura del gas

La isoterma de adsorción vincula la presión parcial en fase gaseosa con la cobertura de superficie. El modelo para la isoterma de Langmuir [13] propone:

1) Solo puede adsorberse una capa en el sólido. Es una suposición pobre para el caso de átomos metálicos, pero menos restrictiva para moléculas simples como el  $H_2$ , dado que el coeficiente de impacto decrece drásticamente por adsorción de una monocapa [17]

2) Un sitio ocupado bloqueará adsorciones subsecuentes.

3) El calor de adsorción es constante. Esta suposición, que es la elegida por Lundstrom et al. para compuertas continuas de Pd, no siempre aproxima la realidad. En el caso de CO sobre superficies monocristalinas de Pd(111), está establecido que la entalpía de adsorción decrece proporcionalmente a la cobertura [17], y que, en el caso de monocristales, puede variar hasta 20 kcal, de los sitios de enlace más fuertes a los más débiles[11]. Consecuentemente, un mejor ajuste a datos experimentales resulta en la isoterma de Temkin [14],[15], que introduce sitios de adsorción con energías de adsorción dependientes de la cobertura, mediante un parámetro adicional.

### 1.3.2 Isoterma de Langmuir

Aunque la isoterma de adsorción corresponde a criterios de equilibrio termodinámico independiente de consideraciones cinéticas, su vinculación a un mecanismo específico puede establecerse invocando la expresión para la tasa de adsorción por sitio superficial de adsorción  $r_a$  :

$$r_a = \frac{F}{N_s} s_0 (1 - \theta) \quad \text{h} \quad \text{s}^{-1} \quad (1.3)$$

donde :F es el número de moléculas que impactan en la superficie(ec. 1.2);  $s_0$  es el coeficiente inicial de impacto;  $\theta$  es el número de sitios de cobertura;  $N_s$  concentración de sitios disponibles para la adsorción del gas en la superficie de la compuerta.

A su vez, la expresión para la tasa de desorción  $r_d$  puede escribirse como:

$$r_d = \kappa \theta \quad \text{h} \quad \text{s}^{-1} \quad (1.4)$$

donde la constante de desorción, se presume del tipo de Arrhenius, tal que:

$$\kappa = v_d e^{-\Delta H_d / k_B T} \quad (1.5)$$

donde:  $v_d$  es un factor pre.exponencial con dimensiones de frecuencia:  $v_d \approx kT/h$  y, en el caso de reacciones moleculares, con valores típicos de  $10^{12}$ - $10^{13} \text{ s}^{-1}$ [11][16];  $\Delta H_d$  es

entalpía de desorción (o entalpía) ;  $k_B$  es la constante de Boltzmann y  $T$  la temperatura absoluta.

La tasa de desorción neta es entonces.

$$\frac{d\theta}{dt} = r_a - r_d = \frac{F}{N_S} s_0 (1 - \theta) - \kappa \theta \quad (1.6)$$

En estado estacionario  $\frac{d\theta}{dt} = 0$ , con lo cual, de 1.6 se deduce:

$$\frac{\theta}{1 - \theta} = \frac{F s_0}{N_S v_d} e^{-\Delta H_d / k_B T} \quad (1.7)$$

Debido a que la disociación molecular es frecuentemente de segundo orden, la ecuación 1.6 puede expresarse como:

$$\frac{d\theta}{dt} = r_a - r_d = 2 \frac{F}{N_S} s_0 (1 - \theta)^2 - \kappa \theta^2 \quad (1.8)$$

con lo que el cociente para estado estacionario es:

$$\frac{\theta}{1 - \theta} = \frac{2 F s_0}{N_S v_d} e^{-|\Delta H_d| / 2 k_B T} \quad (1.9)$$

Reemplazando  $F$  (número de moléculas que impactan) por su equivalente según 1.2, la expresión resultante es:

$$\frac{\theta}{1 - \theta} = \frac{v \sqrt{\frac{2 N_A s_0}{2 \pi M R T_g}}}{c} e^{-|\Delta H_d| / 2 k_B T} \sqrt{P} \quad (1.10)$$

Despejando  $\theta$  de la ecuación 1.10 y agrupando en  $c$ , los factores de  $\sqrt{P}$ , se obtiene:

$$\theta = \frac{c (P)^{1/2}}{1 + c (P)^{1/2}} \quad (1.11)$$

en concordancia con la isoterma de Langmuir.

Alternativamente [16] se ha propuesto que la adsorción de  $H_2$  en Pd, estrictamente de 2do orden según Langmuir, sea en cambio de primer orden en respuesta a la evidencia

que la adsorción de hidrógeno depende débilmente del grado de cobertura.

### 1.3.3 Adsorción y desorción de hidrógeno en paladio

Es de interés describir el mecanismo de adsorción y desorción de hidrógeno en paladio por su relevancia a la respuesta de dispositivos CMOS.

La adsorción de hidrógeno en paladio no es estrictamente de 2do orden[18]. Algunos investigadores [8],[17], observaron mejor ajuste invocando adsorción de primer orden y desorción de 2do orden.

Consecuentemente, la ecuación de la tasa de adsorción neta toma la forma:

$$\frac{d\theta}{dt} = 2 \frac{F}{N_S} s_0 (1 - \theta) - \kappa \theta^2 \quad (1.12)$$

y la condición de estado estacionario  $\frac{d\theta}{dt} = 0$  resulta en :

$$P = \frac{\alpha \frac{2 \pi M_{H_2} R T_g}{2 N_A s_0}}{\kappa N_S} \frac{\theta_S^2}{1 - \theta_S} [Pa] \quad (1.13)$$

## En Resumen...

En este capítulo se expusieron

- La perdurabilidad de la tecnología de Si, y en particular la de MOSFET, y su uso como detectores de radiación, a partir de su empleo en ambientes hostiles como actividades espaciales; y como detectores de gases.
- Los antecedentes de la detección de especies gaseosas
- El mecanismo de respuesta
- La relación lineal entre el recubrimiento de la superficie con el corrimiento de un parámetro del dispositivo MOS llamado tensión de banda plana.
- La adsorción física y química
- La vinculación de la presión parcial en gase gaseosa con la cobertura de superficie
- Las diferencias entre las isotermas de Langmuir y Temkin

- El mecanismo de adsorción de H<sub>2</sub> en Pd de primer orden y de desorción de segundo orden

## Ecuaciones Relevantes

-Relación entre el corrimiento de la tensión de banda plana con los sitios de cobertura

$$\Delta V = \Delta V_{\text{máx}} \theta_i \quad (\text{ec.1.1})$$

-La relación entre la adsorción de un adsorbato en la superficie sólida en función del número de moléculas que impactan sobre la superficie y la presión del gas

$$F = \frac{N_A P}{2\pi MRT_g} \quad \text{h} \quad m^{-2}s^{-1} \quad (\text{ec.1.2})$$

-La isoterma de Langmuir para los sitios de adsorción en función de la presión parcial del gas

$$\theta = \frac{c(P)^{1/2}}{1 + c(P)^{1/2}} \quad (\text{ec.1.11})$$

# Bibliografía

- [1] Lundstrom L., Shivaraman M.S., Svensson C.M. Appl. Phys. Letter, 26, (1975), pp 55-57
- [2] Steele M.C., Maclver B. Appl. Phys. Letter 28,(1976), pp 687-788
- [3] Shivaraman M.S.,Lundstrom L.,Svensson C., Hammarsten H., Electron. Letter,12,(1976), pp 483-484
- [4] Yamamoto N., Tonomura S., Matsuoka T., Tsubomura H., Surf. Sci., 92,(1980), pp 400-406
- [5] Poteat T.L.,Lalevic B., IEEE Trans. Electron. Devices, ED-29, (1982), pp123-129
- [6] Shivaraman M. S., J. Appl. Phys. 47, 3592 (1976)
- [7] E. Hedborg, R. Björklund, M. Eriksson, P. Matensson and I. Lundström, Euro-sensors XIII, La Haya, 151 (1999).
- [8] Filippini,D., Tesis Doctoral. Fi-UBA , Nov.2000
- [9] Ross S., Olivier J., "On Physical Adsorption", John Wiley and Sons, N:Y.(1964)
- [10] Jaycock M.,Parfitt G., "Chemistry of Interfaces". John Wiley and Sons (1981)
- [11] Borg R, Dienes G., "The Physical Chemistry of Solids", Academic Press Inc., Boston, 1992, Cap.11
- [12] Nordling C., Osterman J. Physics Handbook (Chartwell-Bratt, 1980)

- [13] Langmuir I., J. Am.Chem. Soc., 38, 2221, (1916)
- [14] Filipini,D., Aragón R., Weimar U., Proceeding of the 2nd IberSensor 2000, pp 6-8, Nov.Arg
- [15] Robins I., Ross J., Shaw J., J.Appl. Phys., 60, (1986), pp 843-845
- [16] Fogelberg J., Eriksson M., Dannetun H., Petersson L, J. Appl. Phys, 78(2), (1995), 988
- [17] Eriksson M., Linkoping Studies in Science and Technology Dissertation N°504
- [18] Christmann K., Surface Science Reports 9 (1988) 1.

# Capítulo 2

## Estructura MIS Ideal

### 2.0.1 Introducción

La estructura metal-aislador-semiconductor (MIS) consiste en un capacitor configurado por un electrodo sobre un aislador de espesor  $d$ , superpuesto a un semiconductor (Si) (Fig.2-1), según la propuesta inicial de Moll [1] y Pfann [2]

Para una tensión aplicada entre la compuerta metálica y el contraelectrodo, se define la tensión positiva, cuando la compuerta está polarizada positivamente.

El diagrama de energía para un semiconductor tipo "p" con tensión de polarización igual a cero ( $V=0$ ) se representa en la fig. 2-2 .

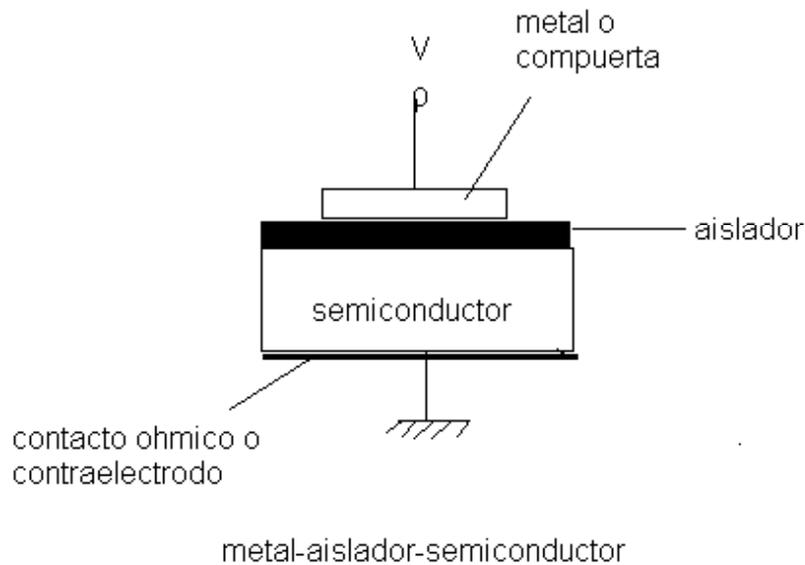
La condición de MIS ideal requiere que las bandas estén planas, a tensión de polarización nula (condición de banda plana : "flat-band") y se considera ideal cuando:

1) a tensión de polarización nula, la diferencia entre la función trabajo del semiconductor y aislador es cero:

$$\phi_{ms} = \phi_m - \chi + \frac{E_g}{2q} - \psi_B = 0 \text{ para tipo "n"} \quad (2.1)$$

$$\phi_{ms} = \phi_m - \chi + \frac{E_g}{2q} + \psi_B = 0 \text{ para tipo "p"} \quad (2.2)$$

donde  $\phi_m$  es la función trabajo del metal,  $\chi$  es la afinidad electrónica del semicon-



Figura~2-1: Estructura MOS

ductor,  $\chi_i$  es la afinidad electrónica del aislador,  $E_g$  es la energía de la banda prohibida "band-gap",  $\phi_B$  es la barrera de potencial entre metal y aislador y  $\psi_B$  (potencial intracrystalino) es la diferencia de potencial entre el nivel de Fermi y el nivel de Fermi intrínseco.

2) las únicas cargas que pueden existir, bajo cualquier condición de polarización, son las de compuerta y las de signo opuesto sobre el Si, ambas adyacentes al aislador.

3) no hay transporte de portadores a través del aislador, bajo polarización c.c. del dispositivo, o sea la resistencia del aislador es infinita.

La polarización de una estructura MIS ideal con tensiones positivas o negativas redunda en los tres regímenes reconocidos para la superficie del semiconductor. (figs.2-3, 2-4, 2-5).

Se restringe el texto siguiente a una estructura tipo "p", que admite generalización a tipo "n". Cuando una tensión negativa ( $V < 0$ ) se aplica a la compuerta, el tope de la banda de valencia se curva hacia la banda de conducción, acercándose al nivel de

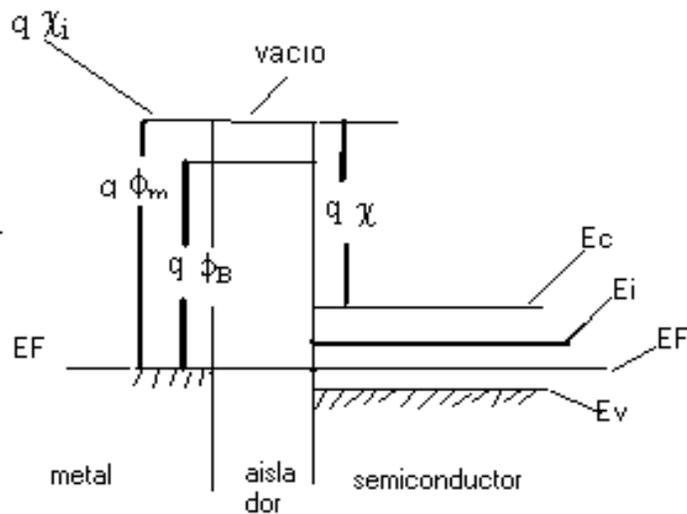


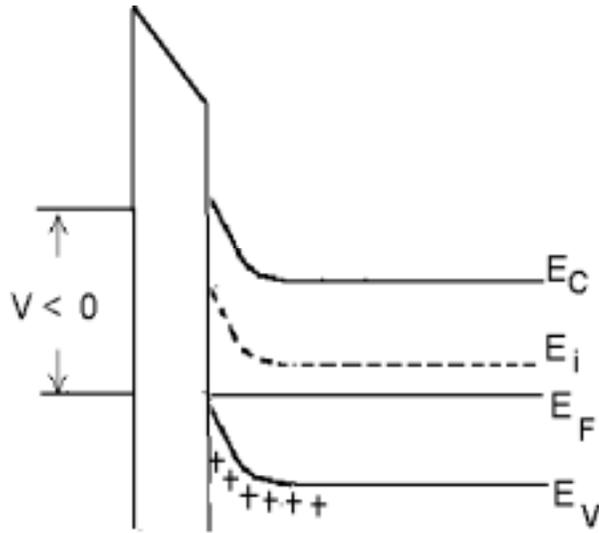
Figura-2-2: Diagrama de energía del CMOS

Fermi (fig. 2-3). Como en el MIS ideal no existen flujos, el nivel de Fermi permanece constante en el semiconductor ([3]). La dependencia exponencial de la densidad de los portadores con la diferencia de energía ( $E_F - E_V$ ) provoca la curvatura de las bandas, concentrando portadores mayoritarios (huecos) cerca de la superficie del semiconductor, en el regimen de acumulación

Con una pequeña tensión positiva ( $V > 0$ ) las bandas de energía invierten su curvatura y los portadores mayoritarios se retiran de la superficie del semiconductor en el regimen de deserción de portadores (fig.2-4) .

Cuando se aumenta la tensión positiva, las bandas se curvan aún más hasta que el nivel intrínseco cruza el nivel de Fermi (fig. 2-5 ), con lo que la densidad de electrones (portadores minoritarios) supera la de los huecos (mayoritarios), en el regimen de inversión.

Condiciones similares resultan de polarizar un dispositivo tipo "n", invirtiendo la polaridad de la tensión aplicada.



Figura~2-3: Se observa el diagrama de energía con las bandas curvadas hacia arriba en la superficie de Si-SiO<sub>2</sub> para un semiconductor tipo "p" polarizado negativamente en la compuerta

## 2.0.2 Región de Carga Espacial-Superficial

Se resumen las relaciones entre potencial superficial, carga espacial y campo eléctrico, necesarias para calcular las características capacidad- tensión del dispositivo, cuyo diagrama de bandas para un semiconductor tipo "p" se representa en la fig.2-6

Las concentraciones de electrones y huecos, como función de  $\psi$ , son:

$$n_p = n_{po} \exp \frac{q\psi}{kT} = n_{po} \exp(\beta\psi) \quad (2.3)$$

$$p_p = p_{po} \exp \left( -\frac{q\psi}{kT} \right) = p_{po} \exp(-\beta\psi) \quad (2.4)$$

$\psi_S$  es positivo cuando la banda se curva hacia la banda de valencia;  $n_{no}$  y  $p_{po}$  son



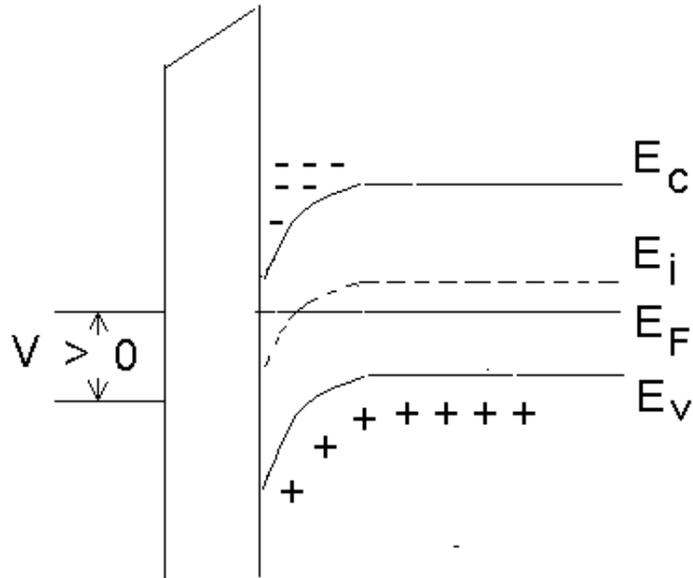


Figura-2-5: Con tensión de polarización creciente, las bandas se curvan aún más y cruzan el nivel de Fermi. Regimen de Inversión

con  $\epsilon_S$  permitividad del silicio y  $\rho(x)$  densidad de carga espacial descrita por:

$$\rho(x) = q (N_D^+ - N_A^- + p_p - n_p) \quad (2.6)$$

donde  $N_D^+$ ,  $N_A^-$  son las densidades de los donores y aceptores ionizados, respectivamente.

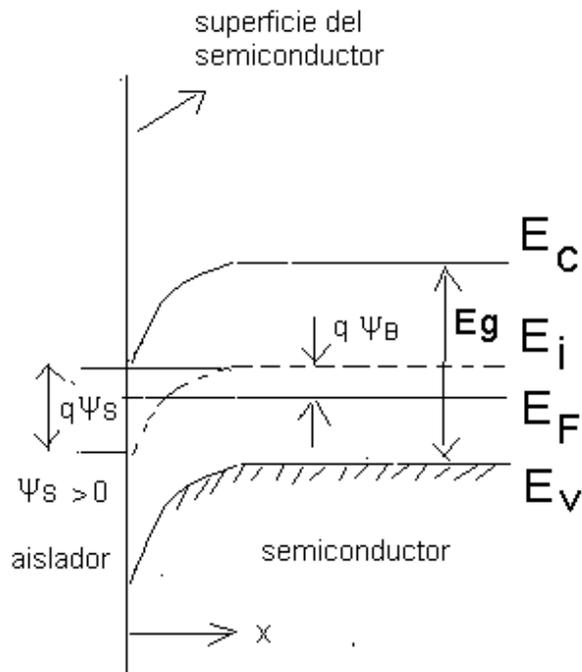
En el interior del semiconductor, lejos de la superficie, debe persistir la neutralidad de carga:  $\rho(x) = 0$  ;  $\psi = 0$  ;

$$N_D^+ - N_A^- = n_{po} - p_{po} \quad (2.7)$$

En forma más general se obtiene:

$$p_p - n_p = p_{po} \exp(-\beta\psi_S) - n_{po} \exp(\beta\psi_S) \quad (2.8)$$

La ecuación de Poisson puede escribirse como:



Figura~2-6: Diagrama de bandas de energía en la superficie de un semiconductor tipo "p".

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = -\frac{q}{\epsilon_S} \left[ p_{po} \frac{h^3}{2m^3} e^{-\beta q\psi} - 1 - n_{po} \frac{h^3}{2m^3} e^{\beta q\psi} - 1 \right] \quad (2.9)$$

$$d \frac{d\psi}{dx} = \frac{d^2\psi}{dx^2} dx;$$

multiplicando miembro. a miembro. por  $\frac{d\psi}{dx}$  e integrando:

$$\int_0^{\bar{A}} \frac{d\psi}{dx} \frac{d\psi}{dx} d \frac{d\psi}{dx} = \int_0^{\bar{A}} \psi \frac{d\psi}{dx} \frac{d^2\psi}{dx^2} dx;$$

$$\frac{1}{2} \frac{d\psi}{dx} \Big|_0^{\bar{A}} = -\frac{q}{\epsilon_S} \int_0^{\bar{A}} \left[ p_{po} \frac{h^3}{2m^3} e^{-\beta q\psi} - 1 - n_{po} \frac{h^3}{2m^3} e^{\beta q\psi} - 1 \right] d\psi \quad (2.10)$$

$$\frac{1}{2} \frac{d\psi}{dx} \Big|_0^{\bar{A}} = \frac{1}{2} \frac{2kT}{q} \int_0^{\bar{A}} \left[ \frac{p_{po} \beta}{2 \epsilon_S} e^{-\beta q\psi} + \beta q\psi - 1 + \frac{n_{po} \beta}{p_{po}} e^{\beta q\psi} - \beta q\psi - 1 \right] d\psi \quad (2.11)$$

Por la relación entre campo eléctrico y potencial :  $\xi = -\frac{d\psi}{dx}$

$$\xi^2 = \frac{\tilde{A}}{q} \frac{2kT}{2\epsilon_S} \left[ \frac{n_{po}}{p_{po}} e^{-\beta\psi} + \beta\psi - 1 \right] + \frac{n_{po}}{p_{po}} \left[ e^{\beta\psi} - \beta\psi - 1 \right] \quad (2.12)$$

Con las variables usuales, a saber :

$L_D$  longitud de Debye extrínseca para huecos

$$L_D = \frac{\epsilon_S}{q p_{po} \beta} = \sqrt{\frac{kT \epsilon_S}{q^2 p_{po}}} \quad (2.13)$$

potencial adimensional

$$F \left( \beta\psi, \frac{n_{po}}{p_{po}} \right) = \frac{\tilde{A}}{p_{po}} \left[ e^{-\beta\psi} + \beta\psi - 1 \right] + \frac{n_{po}}{p_{po}} \left[ e^{\beta\psi} - \beta\psi - 1 \right] \quad (2.14)$$

con lo que, puede escribirse la siguiente expresión para el campo:

$$\xi = -\frac{d\psi}{dx} = \pm \frac{\sqrt{2kT}}{qL_D} F \left( \beta\psi, \frac{n_{po}}{p_{po}} \right) \quad (2.15)$$

La ley de Gauss vincula la carga espacial por unidad de àrea al campo asociado:

$$Q_S = -\epsilon_S \xi_S = \mp \frac{\sqrt{2}}{qL_D} \epsilon_S kT F \left( \beta\psi, \frac{n_{po}}{p_{po}} \right) \quad (2.16)$$

La tabla (1) del apéndice resume los valores de carga, función F, campo eléctrico, potencial y capacidad para distintas zonas del dispositivo, según la polarización aplicada.

Para una estructura tipo "p", a valores negativos de polarización de compuerta, en acumulación de portadores mayoritarios, corresponden valores negativos de potencial superficial  $\psi_S$ . La función F está dominada por el primer término en (2.14), por lo que la carga, positiva, resulta  $Q_S \simeq \exp \frac{q |\psi_S|}{2kT}$ .

Para la tensión de banda plana,  $\psi_S = 0$  y  $Q_S = 0$ .

En regimen de deserción,  $\Psi_B > \Psi_S > 0$ ,  $Q_S < 0$ . La función F está dominada por el segundo término de (2.14) y  $Q_S \sim \sqrt{\Psi_S}$

Bajo inversión fuerte  $\psi_S \gg \psi_{FA}$ , la función F está dominada por el cuarto término de (2.14) por lo que  $Q_S \simeq -\exp\left(\frac{q|\psi_S|}{2kT}\right)$ , mientras que el potencial superficial es:

$$\Psi_S (inv) \simeq 2\Phi_B \simeq \frac{2kT}{q} \ln \frac{\mu N_A}{ni}$$

La capacidad diferencial de la zona de deserción en el semiconductor está descripta por:

$$C_D \equiv \frac{\partial Q_S}{\partial \Psi_S} \simeq \frac{\epsilon_S}{\sqrt{2} L_D} \frac{1 - e^{-\beta \Psi_S} + \frac{n_{po}}{p_{po}} e^{\beta \Psi_S} - 1}{F \beta \psi_S \frac{n_{po}}{p_{po}}} \quad F/cm^2 \quad (2.17)$$

Bajo condición de banda-plana, "flat-band" ( $\psi_S = 0$ ), pueden expandirse en serie los términos exponenciales de la expresión 2.17 por lo que, la capacidad diferencial en banda plana, resulta:  $C_D = \epsilon_S/L_D \quad F/cm^2$

## 2.1 Fabricacion de Capacitores MOS

### 2.1.1 Introducción

Se fabricaron capacitores MOS con compuertas metálicas de oro, paladio, titanio, y molibdeno. Los fenómenos de transporte necesarios para sensibilidad química requieren que estos dispositivos operen a temperatura de 150 °C. Se ensayaron dispositivos de diversa geometría y tipo de contacto eléctrico.

Las compuertas metálicas se depositaron con espesores de 50 y 100 nm, por el método de "magnetron sputtering", sobre muestras comerciales de Si, tipo "p" <100>, con resistividad 4-40 ohm.cm, oxidadas térmicamente a 132 nm por su cara pulida y con metalización de Al/Si/Cu para el contraelectrodo. El capacitor MOS así formado se montó sobre un sustrato de alúmina de 5 x 25x 5.mm, en cuya cara y contracara se depositaron electrodos de contacto de Cr/Au, y calefactor de Ni-Cr, mediante máscaras físicas, por la técnica de "magnetron sputtering" [4], Fig(2-7).



Figura~2-7: vista del calefactor ( dorso del sustrato de alúmina); del dispositivo ya montado sobre el sustrato, y detalle de los electrodos de contacto con escala milimétrica de referencia

### 2.1.2 Técnica de “magnetron sputtering”

La plataforma comercial Leybold Univex 450 utilizada, fig ( 2-8), implementa la técnica de “sputtering ”que se caracteriza por tasas de deposición reproducibles, susceptibles de calibración por métodos piezogravimétricos, con una balanza de cuarzo (INFICON XTC) en iguales condiciones que las empleadas para su depósito. Un diagrama de su principio se representa en la fig.(2-9). En la campana de alto vacío ( $10^{-7}/10^{-9}$  Torr, residual) argón, inyectado a baja presión controlada de  $5 \cdot 10^{-3}$  Torr, forma un plasma entre los electrodos, por ionización inducida por los electrones emitidos por el cátodo polarizado con alta tensión negativa. Los iones  $\text{Ar}^+$  acelerados hacia el cátodo, transfieren energía a los átomos del material del blanco, cuya eyección genera el depósito ([5]). Dado que los electrones también son acelerados por el campo eléctrico y pueden dañar el depósito o el sustrato, un campo magnético permanente (magnetron) genera fuerzas de Lorentz que aumentan sus trayectorias en el plasma, mejorando la ionización del gas y confinándolo a la zona inmediata al blanco. El espesor del depósito, se controla por el tiempo de deposición y la corriente de plasma durante un intervalo determinado por el accionamiento electromecánico de una pantalla que expone la muestra al plasma.

Las tasas de deposición de blancos de interés, como función de corriente de plasma, se calibraron previamente piezogravimétricamente (INFICON XTC)



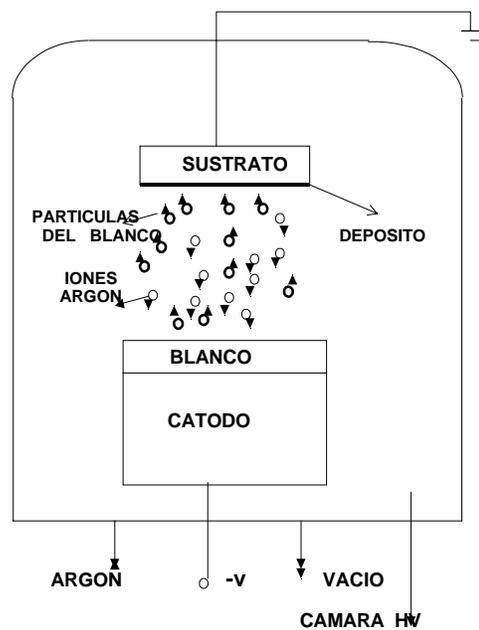
Figura~2-8: Plataforma para "sputtering" de corriente continua LEYBOLD UNIVEX 450

### 2.1.3 Calefactores y contactos

La deposición de metal sobre sustratos de alúmina ( 25 x 5x 5 mm), en pistas de 2 mm de ancho, para calefacción y contactos eléctricos, se configuró mediante máscaras físicas.

#### Calefactores

Se ensayaron metalizaciones de: aleación de Ni/Cr (80/20%), Cr y Cr/Au sobre sustratos de silicio con nitruro de silicio como dielectrico y placas de alúmina, ambos cortados con punta de diamante. Los ensayos subsecuentes de los calefactores demostraron que el nicromio tiene factor de sputtering reducido y que el sustrato de silicio/nitruro de



Figura~2-9: Esquema de funcionamiento de un sistema de "sputtering" de corriente continua, con plasma de argón

silicio ofrece poca adherencia para películas de 150/200 nm, que coagulan a temperaturas del orden de  $150^{\circ}C$ , después de 6 horas. Se aumentó el espesor del depósito a 500/600 nm con lo que alcanzaron resistencias del orden de  $50/60 \Omega$  y para mejorar la adherencia al sustrato, se depositó previamente Cr en espesores delgados del orden de 10/30 nm, y subsecuentemente, nicromio en espesores de hasta 600 nm.. La resistencia, en estos casos, fue de  $40 \Omega$  y la película coaguló al alcanzar los 200 grados. El Cr como material de calefactor, ofreció mejor adherencia sobre el nitruro de silicio en depósitos de hasta 700nm.

La configuración definitiva consistió en depósitos de 800 nm de Ni/Cr sobre alúmina como sustrato, que brindaron menores resistencias (del orden de 40/50  $\Omega$ ) y toleraron temperaturas de hasta 180 grados por 10 horas ( fig. 2-7-)

### Contactos

Sobre muestras enmascaradas se depositaron películas de Cr de 650nm en pistas de 2 mm de ancho, cubiertas de una delgada película de Au para inhibir la oxidación a temperaturas del orden de 150°C (fig.2-7)

### Capacitor

Se cortaron obleas de silicio tipo "p", oxidadas térmicamente, en muestras de 5x5 mm, mediante puntas de diamante. Tras el procedimiento de limpieza convencional, se depositó la compuerta en espesores de 50/100 nm por la técnica de magnetron sputtering. Se emplearon máscaras físicas para definir el área y la geometría de la compuerta requerida por las diversas técnicas de medida

Se ensayaron múltiples técnicas para asegurar contacto óhmico de los electrodos con las pistas del sustrato, incluyendo métodos termoresistivos, soldadura de indio, y plata coloidal, que resultaron eléctricamente equivalentes. Finalmente se optó por la emulsión de plata por ser una opción de baja temperatura, que no requiere escudo térmico, y preserva por consiguiente la integridad de la interfaz metal de compuerta -dieléctrico que se manifestó crítica para el mecanismo de respuesta del dispositivo.

## En Resumen...

En este capítulo se describieron:

- Las ecuaciones fundamentales de un dispositivo MOS ideal
- Las técnicas de fabricación usadas en este trabajo para distintos modelos de dispositivos: capacitores, calefactores y contactos.

-La técnica de depósito por "magnetron sputtering"

## Ecuaciones Relevantes

-concentraciones de electrones y huecos, como función de  $\psi$

$$n_p = n_{po} \exp \frac{q\psi}{kT} = n_{po} \exp(\beta\psi) \quad (\text{ec.2.3})$$

$$p_p = p_{po} \exp -\frac{q\psi}{kT} = p_{po} \exp(-\beta\psi) \quad (\text{ec.2.4})$$

-ecuación de Poisson unidimensional

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = -\frac{\rho(x)}{\epsilon_S} \quad (\text{ec.2.5})$$

-densidad de carga espacial

$$\rho(x) = q (N_D^+ - N_A^- + p_p - n_p) \quad (\text{ec.2.6})$$

-relación entre campo eléctrico y potencial :  $\xi = -\frac{d\psi}{dx}$

-campo eléctrico

$$\xi = \frac{2kT}{q} \frac{q p_o \beta}{2 \epsilon_S} (e^{-\beta\psi} + \beta\psi - 1) + \frac{n_{po}}{p_{po}} (e^{\beta\psi} - \beta\psi - 1) \quad (\text{ec.2.12})$$

-potencial adimensional

$$F \beta\psi, \frac{n_{po}}{p_{po}} = e^{-\beta\psi} + \beta\psi - 1 + \frac{n_{po}}{p_{po}} e^{\beta\psi} - \beta\psi - 1 \quad (\text{ec.2.14})$$

-capacidad diferencial

$$C_D \equiv \frac{\partial Q_S}{\partial \Psi_S} \simeq \frac{\epsilon_S}{\sqrt{2} L_D} \frac{1 - e^{-\beta\Psi_S} + \frac{n_{po}}{p_{po}} e^{\beta\Psi_S} - 1}{F \beta\psi_S, \frac{n_{po}}{p_{po}}} \quad F/cm^2 \quad (\text{ec.2.17})$$

# Bibliografía

- [1] J.L.Moll "Variable Capacitance with large capacity change" *Wescon Conv. Rec.* Pt.3, 32, (1959)
- [2] W.Pfann and C.Garrett "Semiconductor Variactor using Space-Charge Layers." *Proc. IRE*, 47, 2011, (1959)
- [3] S.M. Sze "Physics of Semiconductor Devices" ,2nd Edition, John Wiley and Sons. NY, 1981
- [4] Daniel Filippini. Tesis Doctoral. FI-UBA , Nov.2000
- [5] Mitsuharu Konuma "Film deposition by Plasma Techniques", ISBN 0-387-54057 NY, 1992

# Capítulo 3

## Caracterizaciones C-V

### 3.1 Introducción

El capacitor MOS fue originalmente propuesto como un capacitor dependiente de la tensión [1], trabajos pioneros subsiguientes [2],[3],[4], propusieron su investigación para caracterizar las propiedades de la interfaz del Si-SiO<sub>2</sub>, calculando los niveles de energía y tiempos de relajación de las trampas de interfaz mediante el análisis experimental de las características capacidad-tensión (C-V), sobre un amplio rango de frecuencias.

### 3.2 Características

Pueden definirse dos capacidades para la estructura MOS a saber: la estática y la diferencial. La capacidad estática  $C_{est} = Q_t/V_g$ , con  $Q_t$  densidad de carga total del capacitor y  $V_g$  tensión aplicada, y la diferencial  $C = dQ_t/dV_g$ . Dado que la carga de un capacitor MOS puede variar en forma no lineal con la tensión, estas dos magnitudes difieren. La capacidad diferencial es de mayor interés porque un estímulo pequeño permite medir la tasa de cambio de los portadores con la tensión, por lo que en adelante será la variable relevante, en toda referencia a la capacidad de los dispositivos.

Para medir la capacidad, como función de la tensión de compuerta, en régimen estacionario, se superpone una pequeña señal c.a. a la tensión de polarización c.c.

aplicada sobre el MOS. La amplitud de la señal c.a. cumple con la condición para pequeña señal definida por el límite para respuesta lineal de corriente, a la tensión c.a. aplicada. Las trampas de interfaz e inhomogeneidades locales de carga interfacial condicionan el rango de pequeña señal, porque cambian con la admitancia del capacitor, definida por el cociente de la corriente y la tensión c.a. de la compuerta.

Cuando se polarizan CMOS tipo "p" con tensiones negativas, la mayor contribución a la capacidad corresponde a los portadores mayoritarios (en este caso huecos) y se dice que el dispositivo está en acumulación. Para tensiones crecientemente positivas, el dispositivo pasa por un estado de deserción de portadores, hasta que, en inversión, son los portadores minoritarios ( electrones) los que contribuyen principalmente a la capacidad.

Estos procesos son fuertemente dependientes de la frecuencia de excitación del estímulo c.a., de amplitud 0.03V, que se aplica al dispositivo, así como de la tensión de polarización.

Los tres regímenes del capacitor, a saber: acumulación, deserción e inversión, dependientes de la tensión aplicada y la frecuencia de trabajo, admiten distintos circuitos equivalentes modelados por cálculo de admitancia. En las secciones siguientes se resume el cálculo de admitancia para cada caso, utilizando la teoría de Shockley y Read[5] y Hall [6](SRH), que considera las tasas de cambio de captura y emisión de electrones y huecos, a partir de la generación-recombinación de portadores, para trampas de nivel único

### 3.2.1 Circuitos Equivalentes

#### a) Admitancia Paralela Equivalente

Con la disposición instrumental ilustrada en la figura 3-1, el circuito experimental equivalente, (fig 3-2), para el capacitor MOS corresponde a una admitancia:

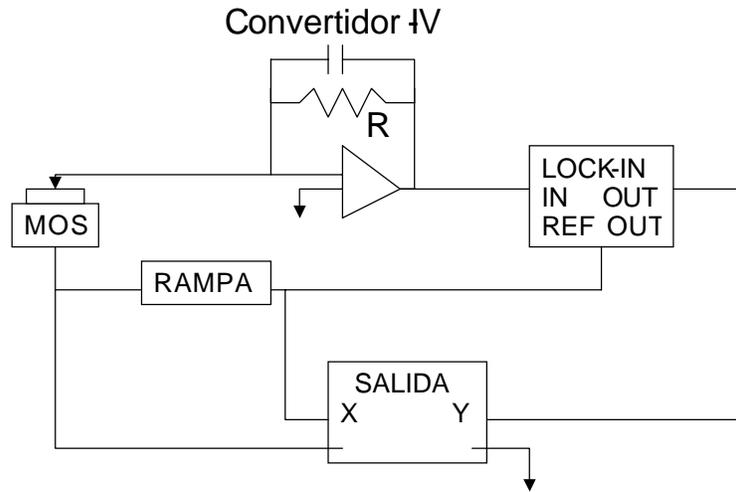


Figura 3-1: Circuito de medidas eléctricas

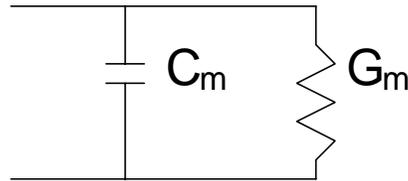


Figura 3-2: Circuito equivalente de la muestra

$$Y_m = G_m + j\omega C_m \quad (3.1)$$

donde  $G_m$  = conductancia,  $j = \sqrt{-1}$ ,  $\omega = 2\pi \cdot f$ ;  $C_m$  = capacitancia

Las propiedades del dispositivo dependientes de la tensión de polarización, frecuencia y temperatura, se modelan mediante circuitos adecuados a cada régimen, que definen la capacidad asociada. Si la impedancia de la capacidad del óxido se resta de la inversa de la admitancia definida por 3.1 se obtiene una admitancia para el circuito que depende del régimen considerado. En el siguiente ejemplo representativo, el circuito

desconocido (fig 3-3) destacado en líneas punteadas, tiene una impedancia :

$$Z_{it} = \frac{1}{Gm + j\omega Cm} - \frac{1}{j\omega C} \quad (3.2)$$

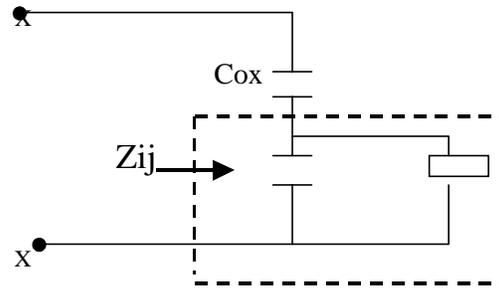


Figura 3-3: El circuito limitado por líneas punteadas representa una impedancia característica

y la admitancia  $Y_{it}$  ( inversa de  $Z_{it}$  )

$$\begin{aligned} Y_{it} &= \frac{\omega^2 Cm Cox - j \omega Gm Cox}{Gm - j\omega(Cox - Cm)} = \\ &= \frac{\omega^2 Cox^2 Gm}{Gm^2 + \omega^2 (Cox - Cm)^2} + j \omega \frac{(Cox - Cm) \omega^2 Cm Cox - Cox Gm^2}{Gm^2 + \omega^2 (Cox - Cm)^2} \end{aligned} \quad (3.3)$$

cuya parte real es

$$G_p = \frac{\omega^2 Cox^2 Gm}{Gm^2 + \omega^2 (Cox - Cm)^2} \quad G_p/\omega = \frac{\omega Cox^2 Gm}{Gm^2 + \omega^2 (Cox - Cm)^2} \quad (3.4)$$

y su parte imaginaria:

$$C_p = \frac{(Cox - Cm) \omega^2 Cm Cox - Cox Gm^2}{Gm^2 + \omega^2 (Cox - Cm)^2} \quad (3.5)$$

en concordancia con la descripción habitual [7]

b) Admitancia en regimen de deserción e inversión débil para nivel único de trampas de interfaz

La característica C-V de un capacitor MOS ha sido explorada exhaustivamente para caracterizar los estados de interfaz. En particular, la dispersión de la capacidad causada por pérdidas de los estados de interfaz fue medida por Terman [2] para obtener densidades de estado de interfaz y constantes de relajación. Otros autores desarrollaron circuitos equivalentes para un único nivel de trampas de interfaz a partir de la estadística de Shockley-Read [5]. En opinión de Nicollian [8] estos circuitos son o demasiado generales o la técnica de medición inadecuada para obtener una descripción real y completa de los estados de interfaz, por lo que Nicollian y Goetzberger[8] replantearon la teoría para la admitancia del capacitor MOS en las zonas de deserción e inversión débil, a partir de la captura y emisión de portadores mayoritarios, para el nivel único de estados de interfaz originalmente propuesto por Lehovec y Slobodsky[3]

El consenso de estos investigadores es que, sólo la captura y emisión de portadores mayoritarios es importante en la zona de deserción, por cuanto el nivel de Fermi y el nivel de Fermi quasi-estático son idénticos para portadores mayoritarios y la aplicación de una señal de alterna induce una función de Fermi periódica en el tiempo, en cuyo caso la tasa de captura de los portadores mayoritarios para un único nivel de trampas de interfaz es:

$$Rn(t) = N_s \cdot c_n \cdot (1 - f(t)) \cdot n_s(t) \quad (3.6)$$

donde:

$N_s$  densidad de estados superficiales por  $\text{cm}^2$ ;  $c_n$  probabilidad de captura electrónica;  $f(t)$  función de probabilidad de Fermi-Dirac;  $n_s(t)$  densidad electrónica en la superficie del Si en el tiempo  $t$

y la tasa de emisión obedece :

$$Gn(t) = N_s \cdot e_n \cdot f(t) \quad (3.7)$$

donde :

$e_n$  es la constante de emisión de los electrones

El flujo neto de portadores es entonces:

$$i_s(t) = qN_s \cdot c_n \cdot (1 - f(t)) \cdot n_s(t) - qN_s \cdot e_n \cdot f(t) \quad (3.8)$$

donde

$$f(t) = f_0 + \delta f \quad (3.9)$$

con  $f_0$ , la función de Fermi establecida por la polarización y  $\delta f$  el cambio inducido por la señal de alterna.

Análogamente :

$$n_s(t) = n_{so} + \delta n_s \quad (3.10)$$

sustituyendo  $f(t)$  y  $n_s(t)$  en  $i_s(t)$ , resulta:

$$i_s(t) = qN_s \cdot c_n \cdot [(1 - f_0) \cdot n_{so} + (1 - f_0) \cdot \delta n_s - n_{so} \cdot \delta f] - qN_s \cdot e_n \cdot (f_0 + \delta f) \quad (3.11)$$

En condiciones de equilibrio quasi-estático::

$$qN_s \cdot c_n \cdot (1 - f_0) \cdot n_{so} = qN_s \cdot e_n \cdot f_0 \quad (3.12)$$

por lo que :

$$e_n = c_n \cdot (1 - f_0) \cdot n_{so} / f_0 \quad (3.13)$$

y sustituyendo en 3.11

$$i_s(t) = qN_s \cdot c_n \cdot (1 - f_0) \cdot \delta n_s - n_{so} qN_s \cdot c_n \delta f - qN_s \cdot c_n \cdot (1 - f_0) \cdot n_{so} / f_0 \cdot \delta f \quad (3.14)$$

$$i_s(t) = qN_s \cdot c_n \cdot [(1 - f_0) \cdot \delta n_s - n_{so} \cdot \delta f / f_0] \quad (3.15)$$

A su vez, la corriente neta total puede escribirse como:

$$i_s(t) = qN_s \, df/dt \quad (3.16)$$

e igualando las expresiones

$$df/dt = c_n (1 - f_0) \cdot \delta n_s - c_n n_{so} \cdot \delta f / f_0 \quad (3.17)$$

Expresando la variación de pequeña señal en la función de Fermi:

$$\delta f = f_m e^{j\omega t} \quad (3.18)$$

y derivando temporalmente  $f(t) = f_0 + \delta f_0$ , se obtiene

$$df/dt = j\omega \delta f \quad (3.19)$$

Con el reemplazo :  $\delta f = (c_n (1 - f_0) \cdot \delta n_s - c_n n_{so} \cdot \delta f / f_0) / j\omega$

se obtiene:

$$\delta f = \frac{[f_0(1 - f_0)]}{c_n n_{so}} \cdot \frac{\partial n_s}{n_{so}} \quad (3.20)$$

donde la relación  $\delta n_s / n_{so}$  representa el potencial superficial, que también puede escribirse como:

$$\delta n_s / n_{so} = (n_i e^{(u_s - u_B)} \delta u_s) / (n_i \cdot e^{(u_s - u_B)}) = \delta u_s \quad (3.21)$$

donde:  $n_i$  densidad de portadores intrínseco,  $u_s$  "band-bending" o potencial superficial en unidades de  $kT/q$  ( $k$  constante de Boltzman,  $T$  temperatura absoluta,  $q$  carga eléctrica),  $u_B$  potencial diferencia entre mid-gap y el nivel de Fermi en la región casi

neutral del silicio en unidades de  $kT/q$ . Expresado en voltios resulta:

$$\delta u_s = \frac{q}{kT} \delta \psi_s$$

y de : 3.16 , 3.19 y 3.20 se obtiene:

$$i(t) = \frac{j \omega q^2 N_s f_0 (1 - f_0) \cdot \delta \psi_s}{k T \left(1 + \frac{j\omega f_0}{c_n n_{s0}}\right)} \quad (3.22)$$

Dado que

$$i(t) = Y_s \delta \psi_s \quad (3.23)$$

donde  $Y_s$  es admitancia y  $\psi_s$  el potencial superficial, puede resolverse para la admitancia :

$$Y_s = \frac{j \omega q^2 N_s f_0 (1 - f_0)}{k T \left(1 + \frac{j\omega f_0}{c_n n_{s0}}\right)} \quad (3.24)$$

La admitancia calculada en 3.24 es la de un circuito serie capacitor (Cs) y resistencia (R) con una constante de tiempo dada por:

$$\tau = \frac{f_0}{c_n n_{s0}} = \frac{f_0 e^{-\frac{q\psi_s}{kT}}}{c_n n_s} \quad (3.25)$$

La capacidad total puede expresarse como:

$$\frac{1}{C_T} = \frac{1}{C_s} + \frac{1}{\frac{G}{j \omega}} \quad (3.26)$$

donde G es la conductancia. La admitancia de este circuito serie está descripta por:

$$Y = j \omega C_T = \frac{j\omega C_s}{1 + j\omega C_s/G} \quad (3.27)$$

Comparando la expresión 3.27 con 3.24 quedan definidas:

$$C_s = \frac{q^2 N_s f_o (1 - f_o)}{k T} \quad (3.28)$$

y la constante de tiempo del circuito

$$\tau = \frac{C_s}{G} = \frac{f_o}{C_o n_{so}} \quad (3.29)$$

Tomando la parte real e imaginaria de  $Y_s$ , se obtiene la capacidad paralela equivalente

$$C = \frac{C_s}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (3.30)$$

y la conductancia paralela equivalente [8] :

$$G = \frac{C_s \omega^2 \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (3.31)$$

Circuito equivalente del capacitor MOS para el régimen de deserción a inversión débil, para un nivel único de trampas de interfaz.

Nuevamente, para encontrar la admitancia de un capacitor MOS, se calcula la variación de corriente o de carga en el silicio. La densidad de carga total para una tensión de polarización dada es :

$$Q_T = Q_{SC} + Q_S + Q_F$$

donde:

$Q_{SC}$  densidad de carga espacial para el Si (coul/cm<sup>2</sup>);  $Q_S$  densidad de carga espacial de los estados de interfaz (coul/cm<sup>2</sup>);  $Q_F$  densidad de carga fija en el óxido (coul/cm<sup>2</sup>).

Derivando temporalmente la carga total se obtiene :

$$i_T(t) = i_{SC}(t) + i_S(t) \quad (3.32)$$

para la suma de la densidad de corriente alterna de la capa de carga espacial del Si,  $i_{SC}(t)$ , y de los estados de interfaz  $i_S(t)$ .

El primer término  $i_{SC}(t)$  admite :

$$i_{SC}(t) = \frac{dQ_{SC}}{d\psi_s} \frac{d\psi_s}{dt} \quad (3.33)$$

donde

$$\psi_S(t) = \psi_{S0} + d\psi_S$$

$\psi_S(t)$  es el potencial dependiente del tiempo en la superficie del Si;  $\psi_{S0}$  es el potencial de banda-curva, establecido por la polarización

Por cuanto  $d\psi_S = a e^{j \omega t}$  resulta :

$$\frac{d\psi_s}{dt} = j \omega \delta\psi_s \quad (3.34)$$

$$\frac{dQ_{SC}}{d\psi_S} = C_D \quad (3.35)$$

donde  $C_D$  es la capacidad de la zona de deserción por  $\text{cm}^2$

Reemplazando 3.34 y 3.35 en 3.33 :

$$i_{SC}(t) = j \omega C_D \delta\psi_S$$

como  $i_S(t) = Y_S \delta\psi_S$  con  $Y_S$  definida en 3.23 y sumando  $i_{SC}(t)$  y  $i_S(t)$  se obtiene la densidad de corriente total

$$i_T(t) = (j \omega C_D + Y_S) \delta\psi_S \quad (3.36)$$

La admitancia entre paréntesis corresponde a un paralelo entre un capacitor  $C_D$  y la admitancia  $Y_S$  que, a su vez, es una capacidad en serie con una resistencia.

La tensión aplicada al capacitor se divide entre el dióxido de silicio y el silicio y es,

asimismo, una función del tipo :

$$v_a = \psi_S(t) + Q_T/C_{ox}$$

donde :  $v_a(t) = b e^{j \omega t}$  ;  $C_{ox}$  es la capacidad del óxido

Derivando esta ecuación respecto a t, se obtiene :

$$j\omega \delta v_a = j \omega \delta \psi_S + \frac{i_T(t)}{C_{ox}}$$

y sustituyendo  $\delta \psi_S$  (de la ecuación 3.36) en la anterior resulta:

$$\delta v_a = i_T(t) \left[ \frac{1}{j\omega C_D + Y_S} + \frac{1}{j\omega C_{ox}} \right]$$

donde  $\frac{1}{j\omega C_D + Y_S} = Z_S$  es la impedancia

El circuito equivalente desde deserción a inversión débil (para trampas en nivel único) se reduce al de la fig.3-4,

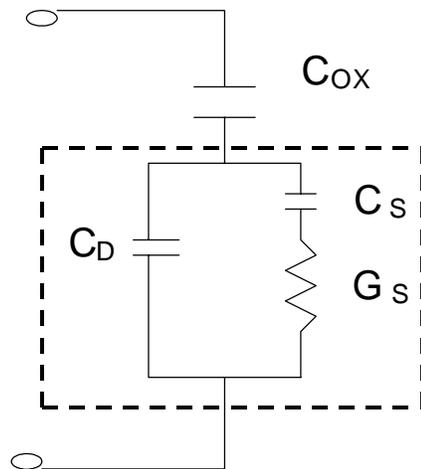


Figura 3-4: El circuito en líneas punteadas es el equivalente del destacado en la Fig.3-3

donde el circuito en líneas punteadas es el equivalente del circuito experimental paralelo 3-2 de C y G cuyas expresiones son 3.30 y 3.31 , demostradas en la sección b). La capacitancia paralela total de este circuito puede expresarse como:

$$C_P = C_D + \frac{C_S}{1 + \omega^2 \tau^2} = C_D + C_{it}(\omega) \quad (3.37)$$

donde  $C_{it}(\omega)$  es la capacidad equivalente paralela de los estados de interfaz y la conductancia paralela es:

$$\frac{G_P}{\omega} = \frac{C_S \omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (3.38)$$

Dado que la expresión 3.38 tiene un máximo en  $\omega \tau = 1$ , puede calcularse  $C_S$  como  $C_S = 2 \frac{G_P}{\omega}$  y  $\tau$  como  $\tau = \frac{C_S}{G_S}$ . De estas expresiones se obtiene  $C_S$ ,  $G_S$ , y  $C_D$ , puesto que  $C_p$  y  $G_p/\omega$  son los calculados a partir de los datos experimentales  $C_m$  y  $G_m$  como se muestra en la sección “Circuitos Equivalentes. Admitancia paralela equivalente”, y dado que  $D_{it} = j\omega C_S + G_S$  [9], donde  $D_{it}$  es la densidad de estados de interfaz por unidad de superficie para nivel único, puede estimarse la densidad de estados de interfaz conocidos  $C_S$  y  $G_S$ .

Cabe señalar, que el máximo en la expresión de la conductividad que establece la densidad de estados de interfaz en nivel único, fue deducido por Gray y Brown[14] a diferencia de la meseta de estados de interfaz propuesta por Arnold [15]

c) Admitancia de un continuo de estados de interfaz para los regímenes de deserción e inversión débil

Se ha propuesto [18] , [8], [17] que, la característica de los estados de interfaz corresponde a la de un continuo en la interfaz Si-SiO<sub>2</sub>, en cuyo caso, la admitancia y el circuito equivalente para un único nivel debe ser modificado. Se considera que, la captura y emisión de los portadores mayoritarios, a una temperatura dada, puede ocurrir en estados localizados en el orden de algunos kT/q a cada lado del nivel de Fermi, con dispersión de las constantes de tiempo asociadas.

Lehovec [16], calcula la impedancia para trampas de interfaz en un continuo integrando la expresión 3.24 de la sección de admitancia de trampas de interfaz en un único nivel.

$$Y_{ss} = \frac{j \omega q^2}{k T} \frac{\int_{E_v}^{E_c} N_{ss} f_0 (1 - f_0) d\psi}{\left(1 + \frac{j\omega f_0}{c_n n_{so}}\right)} \quad (3.39)$$

donde  $N_{ss}$  es la densidad de estados de interfaz en  $cm^{-2}eV^{-1}$  y  $\psi$  la energía en eV

La integral 3.39 tiene un máximo en el nivel de Fermi con un ancho de  $kT/q$ . Si la probabilidad de captura electrónica  $c_n$  y  $N_{ss}$  tienen baja dependencia con la energía, o sea no varían demasiado en el rango  $kT/q$ , la integral puede evaluarse, y ha sido verificada experimentalmente [16] con el resultado:

$$Y_{ss} = \frac{qN_{ss}}{2 \tau_m} \ln(1 + \omega^2 \tau_m^2) + jq \frac{N_{ss}}{\tau_m} \arctan(\omega \tau_m) \quad (3.40)$$

donde:  $\tau_m = 1/c_n n_{so}$

Alternativamente la integral admite solución [7] suponiendo que la probabilidad de captura electrónica decrece exponencialmente con la energía cerca del borde de las bandas, con el resultado de un rango de variación mínimo para la capacitancia y la conductancia del semiconductor.

Separando la parte real de 3.40 se obtiene :

$$Gp/\omega = \frac{qN_{ss}}{2 \omega \tau_m} \ln(1 + \omega^2 \tau_m^2)$$

Sin embargo, los ajustes experimentales en las curvas  $Gp/\omega$  vs.  $\omega$ , para todo el rango de tensiones de polarización, no son satisfactorios, presumiblemente porque la constante de tiempo para la zona de deserción es mayor que la calculada por la expresión 3.40 . Este efecto puede explicarse por fluctuaciones de las cargas de interfaz cuyo origen no está claramente establecido [8].

Si se considera un continuo de niveles, el régimen de deserción debe ser separado del régimen de inversión débil [8].

d) Admitancia de un continuo de estados de interfaz para la zona de deserción

En resumen, la expresión para la admitancia de un continuo de estados en deserción es :

$$Y_s = j\omega C_p + G_p \quad (3.41)$$

donde [19],[20],[21]

$$C_p = C_D + Cit(\omega\tau)^{-1} \tan^{-1}(\omega t) \quad (3.42)$$

$$G_p/\omega = Cit(2\omega\tau)^{-1} \ln [1 + (\omega t)] \quad (3.43)$$

y la admitancia 3.41 corresponde a un circuito paralelo de  $C_p$  y  $G_p$ .

La ecuación 3.43 evaluada en el máximo de frecuencia implica  $G_p/\omega = 0.4qD_{it}$ , donde  $D_{it}$  es la densidad de estados superficiales, ó en términos de capacidad:  $C_p = C_D + 0.56qD_{it}$ ; en tanto que para la conductancia de un nivel único se obtiene  $G_p/\omega = 0.5 qD_{it}$ . Estas expresiones presentan un máximo en  $\omega\tau = 1.98$  para trampas de interfaz en niveles distribuidos , y  $\omega\tau = 1$  para el caso de deserción en nivel único (3.38)

Las mediciones experimentales pueden asociarse a cualquiera de los dos circuitos equivalentes, ora para trampas de interfaz desde deserción hasta inversión débil en un único nivel, o para trampas de interfaz en zona de deserción para niveles distribuidos, para calcular densidad de estados en el modelo de interés.

### 3.2.2 Característica donora o aceptora de los estados de interfaz

El comportamiento donador o aceptor de los estados de interfaz no puede determinarse por los métodos de medición C-V porque la ocupación o desocupación de un tipo u otro, da lugar a corrimientos en la misma dirección cuando ambos tipos de niveles cruzan el nivel de Fermi, en respuesta a cambios del potencial superficial o de temperatura[17]

## 3.3 Método Experimental

### 3.3.1 Instrumentación para medidas C-V

La fabricación del dispositivo MOS se ha detallado en el capítulo 2, sección 2.1 “Fabricación de capacitores MOS”.

La caracterización eléctrica del dispositivo por curvas capacidad-tensión (C-V) se implementó mediante el circuito diagramado en la fig.3-1. El amplificador lock-in es un instrumento marca EG& G modelo 7265, y el preamplificador de corriente ad-hoc fue compensado para valores de resistencia y capacidad conmensurables con la máxima experimental calculable según el área de compuerta y el espesor del óxido, en dos circuitos independientes: con resistencia  $R = 4665\Omega$  y capacidad  $C = 131\text{pF}$  uno de ellos, y  $R = 473\Omega$  y capacidad  $C = 131\text{pF}$  el segundo. La capacidad máxima de los dispositivos, cuyo dieléctrico es dióxido de silicio, es del orden de  $5\text{ nF}$  (área =  $25\text{ mm}^2$ , espesor de dieléctrico  $d_{ox} \simeq 100\text{ nm}$ ). El registro de datos se realizó en línea mediante interface IEEE 488.

Las curvas C-V para el dispositivo MOS se obtienen aplicando una tensión de polarización entre el contraelectrodo y la compuerta metálica, y superponiendo una pequeña señal de alterna, con una amplitud típica de  $0,03\text{V}$  (cf. cap.I)

El capacitor MOS puede modelarse por una capacidad en paralelo con una conductancia (fig.3-2), cuya admitancia es :  $Y_m = G_m + j\omega C_m$  (cf 2.2.1.)

Los valores de capacidad ( $C_M$ ) y conductancia ( $G_M$ ) del dispositivo se obtienen

en función de la capacidad (C) y la resistencia (R) del preamplificador, separando las partes real e imaginaria de la ecuación resultante de la resolución del circuito de la fig 3-1:

$$\frac{V}{R_M} (1 + j\omega C_M R_M) = \frac{V_{lec(x)} + jV_{lec(y)}}{2R} (1 + j\omega CR) \quad (3.44)$$

donde :  $j = \sqrt{-1}$ , V es el módulo de la tensión alterna superpuesta a la tensión de polarización, y  $V_{lec(x)}$ ,  $V_{lec(y)}$  la parte real e imaginaria, respectivamente, de la señal extraída por el amplificador lock-in. La capacidad y la conductancia del capacitor CMOS son:

$$C_M = \frac{V_{lec(y)} + \omega CR V_{lec(x)}}{2R\omega V} \quad (3.45)$$

$$G_M = \frac{V_{lec(x)} - \omega CR V_{lec(y)}}{2RV} \quad (3.46)$$

Este procedimiento se aplicó a dispositivos comerciales: "tuner diodes BB329" marca SEMTECH ELECTRONICS, cuya hoja de datos se adjunta en el apéndice; una resistencia VISHAY 8884,8P, vsr4(20K00358 1%), y un capacitor cerámico de valor nominal 47.2pF. Los primeros, del tipo "varicaps", son diodos de juntura para sintonizado en el rango VHF, cuya dinámica de comportamiento es similar al CMOS porque su capacitancia varía con la tensión aplicada ( apéndice A). La medición de estos tres dispositivos comerciales, con el equipo y el método de medición indicados, dieron resultados equivalentes a los especificados (apéndices A, B y C) convalidando el método. Asimismo los valores nominales de los tres dispositivos fueron contrastados con un instrumento comercial LCZ Hewlett-Packard Model 4277A, y en todos los casos las diferencias fueron inferiores al error experimental (5%)

### 3.3.2 Curvas C-V

#### Curvas Experimentales y calculadas

Los parámetros de la curva C-V, a saber: tensión en el punto de inflexión, pendiente de la curva, tensión de banda plana, dependen de la resistividad del sustrato y de la compuerta metálica, así como de la frecuencia y temperatura operativa (Cap.I.) que condicionan el tipo de portadores dominante

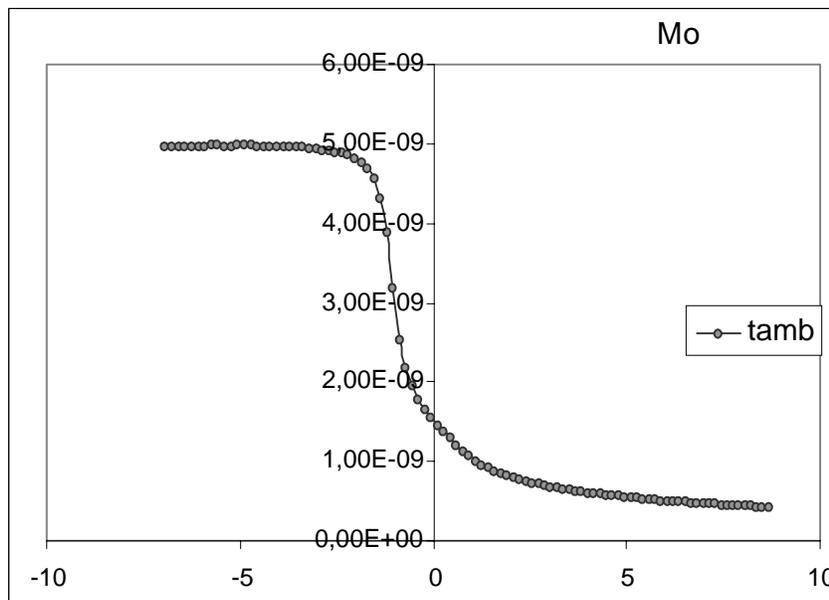


Figura 3-5: Capacitancia vs.tensión de polarización (C-V), a temperatura ambiente (27°) y 220 KHz

La Fig. 3-5 corresponde a un CMOS tipo p, con compuerta de molibdeno de 100nm de espesor, relevado a temperatura ambiente (27°C), en atmósfera inerte, y frecuencia  $f = 220\text{KHz}$ . La capacidad máxima debida al dieléctrico se observa en las tensiones correspondientes a acumulación (tensiones negativas de polarización) del orden de 5nF.

En la fig. 3-6 se ilustra el comportamiento a temperatura controlada, de un dispositivo MOS sobre montaje de calefactor integrado, relevado a temperaturas de 46 y 77 °C. Ambas corresponden al mismo dispositivo CMOS con compuerta de niobio de

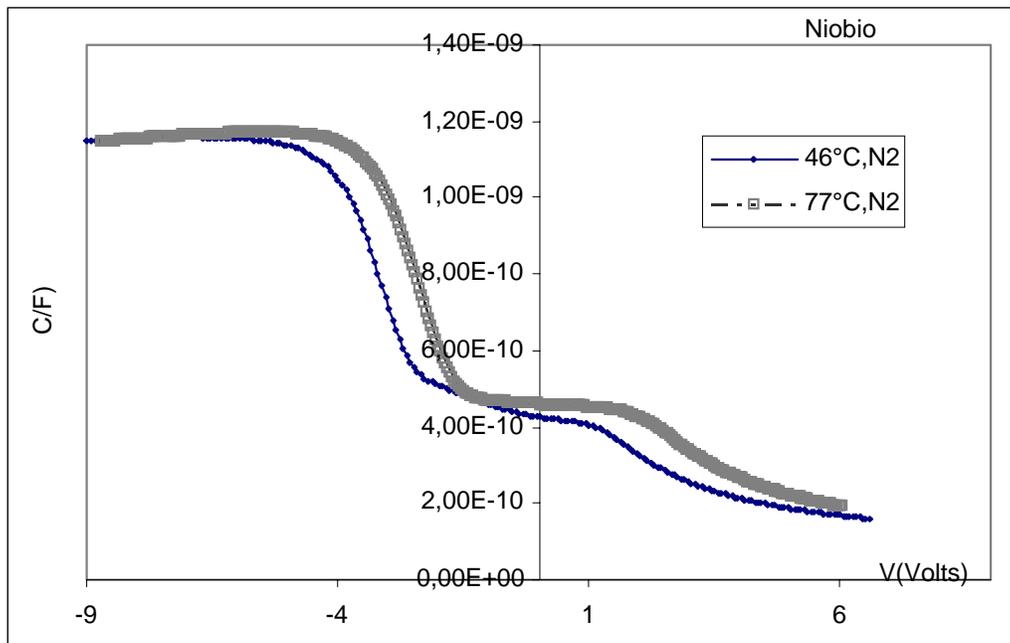


Figura 3-6: C-V relevadas a 46 y 77°C, a 220KHz para dispositivo con compuerta de niobio

100 nm de espesor, en atmósfera inerte y frecuencia  $f= 220\text{Khz}$ . En tensiones positivas de polarización, correspondientes a inversión, se observaron distorsiones debidas al fenómeno de ruptura por avalancha, cuando la rampa de tension de polarización fue demasiado rápida para la cinética de formación de la capa de inversión [11].

A temperatura creciente (fig.3-7), se observa un pequeño efecto en la característica C-V, para las zonas de acumulación y vaciamiento, mientras que la zona de inversión es fuertemente dependiente del aumento de temperatura. Cuando los portadores minoritarios no pueden seguir la excitación aplicada sobre el dispositivo a la frecuencia de trabajo, que en el caso de la fig 3-7 es de 150Khz, la curva se allana en valores de polarización positivos, correspondientes a inversión, resultando la característica de alta frecuencia. A medida que la temperatura aumenta, los portadores minoritarios conforman crecientemente a la señal aplicada, porque la tasa de generación y recombinación es función explícita de la temperatura, consecuentemente las curvas C-V se modifican,

en la zona de inversión, con la característica de baja frecuencia.[13]

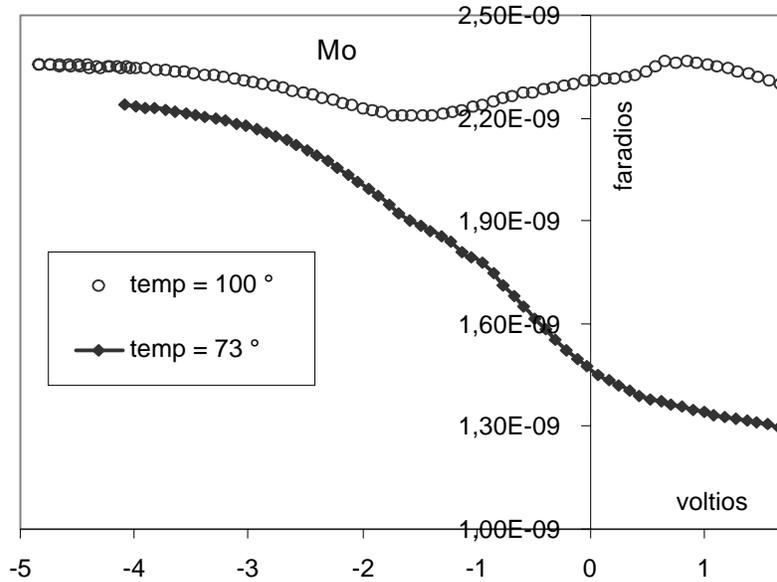


Figura 3-7: C-V a 75 y 100 °C , frecuencia 150 KHz, para dispositivo con compuerta de Mo

Estas curvas C-V experimentales, se obtuvieron aplicando la ecuación 3.45 y considerando la muestra como un paralelo de capacitor y conductancia. Asimilando este circuito, de capacitor y conductancia en paralelo, a un circuito constituido por un capacitor, que representa la capacidad del óxido, en serie con otro, que representa el semiconductor, ( Fig. 3-3), se obtienen las ecuaciones 3.4 y 3.5, empleadas en las curvas de la fig.3-8, obtenidas a partir de datos experimentales. En las ecuaciones 3.4 y 3.5 los datos experimentales son  $C_{ox}$ : capacidad del óxido,  $C_m$  capacidad de la muestra del circuito paralelo,  $G_m$  conductancia de la muestra del circuito paralelo

La Fig. 3-8 representa la capacidad  $C_m$  y la conductancia  $G_m/\omega$ , homologada a unidades de capacidad para comparar ambas curvas, para un capacitor canal "p" con compuerta de molibdeno de 100 nm de espesor y las dos curvas de conductancia corregida, con el máximo centrado en la tensión de banda plana con el dispositivo a una frecuencia de 220 KHz. La curva superior ( $G_p/\omega$ ) es la de conductancia homologada a

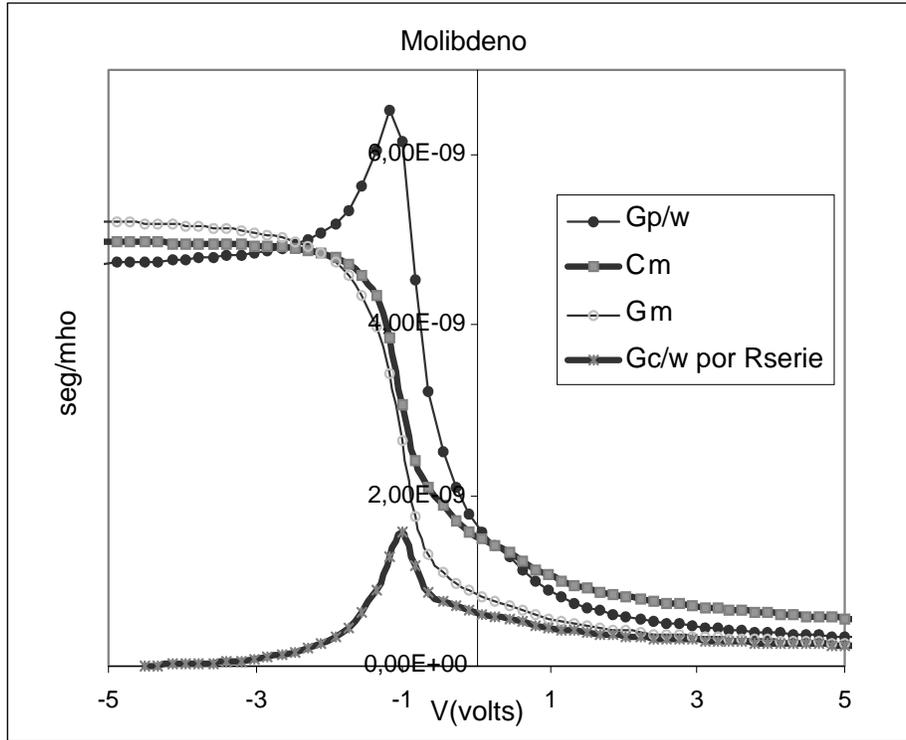


Figura 3-8: conductancia corregida para dispositivo con compuerta de Mo a temperatura ambiente y 220KHz

valores de capacidad, discutida en la sección 2.2.1 a), y la inferior ( $G_c/\omega$ ) corresponde a un circuito levemente modificado [12] en el que se considera una resistencia en serie con las capacidades correspondientes al semiconductor y al óxido. En la zona de acumulación, este circuito se simplifica porque resta solo la capacidad asociada al óxido. La resistencia en serie representa la pérdida de energía en el capacitor MOS asociada al Si. Puede provenir de distintas fuentes, tales como la resistencia entre los contactos posteriores del silicio y la capa de deserción, ó la distribución no uniforme en el perfil del dopado y su evaluación acota posibles errores en la conductancia del dispositivo.

Resolviendo el circuito serie de las capacidades del óxido, y el semiconductor y la resistencia, se obtiene [10]

$$R = \frac{G_{ma}}{G_{ma}^2 + \omega^2 C_{ma}^2} \quad (3.47)$$

donde  $G_{ma}$  y  $C_{ma}$  representan los valores máximos de la conductancia y la capacidad del dispositivo ( fig.3-8)

Obtenida la resistencia serie para el dispositivo de interés, mediante 3.47 en este caso de  $72.65 \Omega$ , puede sustituirse en la expresión de la conductancia, [10] 3.48a,

$$G_C = \frac{(G_m^2 + \omega^2 C_m^2) a}{a^2 + \omega^2 C_m^2} \quad (3.48a)$$

donde  $a = G_m + (G_m^2 + \omega^2 C_m^2) R$

para obtener un valor máximo del orden de 216 mho, que, homologado a unidades de capacidad a 220Khz, corresponde un valor aproximado de 1.5nF, mientras que el máximo para la conductancia paralela equivalente, es del orden de 6.5nF. Ambas curvas tienen un máximo en la tensión de banda plana como indica la curva  $C_m$ .

### Densidad de estados para trampas en un nivel único

La expresión 3.38 de la sección 3.2.1 b) para trampas de nivel único y el máximo de la conductancia corregida en la fig. 3-8, corresponden a  $G_p/\omega = 6.52nF$ , y la capacidad  $C_s$ , asociada a los estados de interfaz, es:  $C_s = 2G_p/\omega = 13.04 nF$ ; para el área de los dispositivos ( $0.25cm^2$ ), la capacidad por unidad de área es :  $C_s/\text{área} = 5,21 \cdot 10^{-8}$  farads/cm<sup>2</sup> y la probabilidad de densidad de estados de nivel único para el dispositivo desde deserción a inversión débil es:  $Dit = C_s/q = 3,25 \cdot 10^{11}$  estados cm<sup>-2</sup>(e-v)<sup>-1</sup>, conmensurable con el orden de magnitud habitual [22].

### 3.3.3 Detección de H<sub>2</sub> con dispositivos con compuerta de Mo, mediante curvas de capacidad-tensión y conductancia

#### Introducción

Se caracterizó la respuesta eléctrica, al hidrógeno gaseoso, de dispositivos con compuerta de molibdeno. La sensibilidad del dispositivo se evaluó mediante características de capacidad-tensión en N<sub>2</sub> y en H<sub>2</sub> (1000 ppm en N<sub>2</sub>) a temperaturas de 77 y 125°C, a

220 Khz.

Estudios pioneros proponen [23] la disociación del analito en el metal catalítico y la formación de dipolos de hidrógeno atómico que se adsorben en la interface metal-SiO<sub>2</sub>, con comportamiento de quimisorción de tipo Langmuir[24], en un modelo en el cual la caída de tensión de la capa dipolar se sumaría en serie a la tensión de polarización aplicada al dispositivo desplazando los niveles de energía en la interfaz metal-aislador. La medida de este corrimiento es proporcional a la concentración de átomos absorbidos en la interfaz [25] (ver capítulo 2 “Detección de especies gaseosas”). Aún cuando los mecanismos involucrados a la detección de gases distintos del H<sub>2</sub>, en otras compuertas, no parecen corresponderse en todos los casos, con la formación de dipolos, los corrimientos de las curvas C-V definen, en todos los casos, la sensibilidad del dispositivo al analito [26].

## Experimental

Se construyeron los dispositivos CMOS a partir de obleas de Si tipo ”p”(100) oxidadas térmicamente ( $d_{ox}=130$  nm) metalizadas con Mo en espesores de 100nm sobre máscaras físicas, mediante la técnica de ”magnetron sputtering” Se emplearon montajes híbridos sobre sustratos de alúmina con calefactores integrados, en una celda estanca para ensayar sensibilidad al estímulo químico (cf. capítulo 2 “Fabricación de Capacitores MOS”). Una vez estabilizado a la temperatura deseada, en atmósfera inerte (N<sub>2</sub>) durante 6 horas, se midió, in situ, la respuesta del dispositivo al paso de H<sub>2</sub>. Los ensayos se realizaron a temperaturas de 77 y 125°C, y la sensibilidad se evaluó a partir de lecturas de capacidad-voltaje. La capacidad se obtuvo por medidas de impedancia compleja (sección “Caracterizaciones C-V”), con un amplificador “lock-in” Signal Recovery DSP 7265, a una frecuencia de 220Khz, con excitación de 30 mV, rms y señal de corriente preamplificada por un conversor I-V ad hoc, y la temperatura del dispositivo en la cámara fue controlada mediante una termocupla de Platínel II

El corrimiento en tensión de la curva C-V al pasaje de hidrógeno gaseoso, es proporcional a los sitios de cobertura [27], por lo cual se puede escribir:

$$\Delta V = \Delta V_{m\acute{a}x} \theta_i \quad (3.49)$$

donde  $\Delta V_{m\acute{a}x}$  es el máximo corrimiento en tensi3n que se alcanza con el sensor saturado (la interface con todos los sitios cubiertos implica  $\theta_i = 1$ ), de modo que este corrimiento en tensi3n, medida del recubrimiento de la superficie es tambi3n, una medida de la sensibilidad del dispositivo. Para calcular el corrimiento en tensi3n que se alcanza con el detector saturado, se encuentra la tensi3n de polarizaci3n correspondiente al punto de inflexi3n de la curva C-V, a la temperatura y frecuencia de trabajo, con el dispositivo en atm3sfera inerte. Dado que los corrimientos en tensi3n del dispositivo al paso del gas resultan en curvas paralelas a las relevadas en atm3sfera inerte, la pendiente de la curva C-V en la zona lineal define la relaci3n entre C y V. Polarizado el dispositivo en la tensi3n del punto de inflexi3n, tensi3n de banda plana, se introduce el estímulo químico en la celda estanca, mediante flujos apropiados de N<sub>2</sub> y mezcla analítica de H<sub>2</sub> en N<sub>2</sub>, regulados por controladores de flujo másico, y se miden los corrimientos en capacidad hasta la saturaci3n del dispositivo (valores constantes  $\Delta V$ , en la curva  $\Delta V=f(t)$ ). La diferencia de las tensiones halladas respecto de la tensi3n correspondiente al punto de inflexi3n de la curva en atm3sfera inerte, define la sensibilidad al estímulo químico.

## Resultados y Discusi3n

A temperatura creciente (fig.3-9) se observa un pequeño efecto en la característica C-V, en los r3gimenes de acumulaci3n y vaciamiento, mientras que la capacidad en inversi3n fuerte es muy dependiente de la temperatura, dado que el tiempo de respuesta de la capa de inversi3n aumenta exponencialmente con temperatura decreciente [28]

Mientras que a bajas frecuencias (del orden de 1Khz) los portadores minoritarios siguen la señal alterna de pequeña amplitud, aplicada al dispositivo, a frecuencias mayores, no pueden conformar a la señal y la curva se aplanan en valores de polarizaci3n positivos, correspondientes a inversi3n, resultando la curva de alta frecuencia. A medida que la temperatura aumenta, los portadores minoritarios responden crecientemente

a la señal aplicada, porque la tasa de generación y recombinación es función explícita de la temperatura[29], y las curvas C-V se modifican en la zona de inversión, con la característica de baja frecuencia. La necesidad de temperaturas de trabajo del orden de  $125^{\circ}C$  o mayores responden a la dependencia de los sitios de cobertura -relación entre sitios de adsorción y desorción- con la temperatura y la entalpía (ver capítulo 1: “Detección de especies gaseosas”), así como de la cinética de transporte del estímulo químico a la interfaz compuerta-dieléctrico.

Aún cuando las características C-V para atmósfera inerte y bajo  $H_2/N_2$  a  $77^{\circ}C$  y 220Khz presentan un pequeño desplazamiento en el eje de tensiones, se considera el dispositivo poco sensible al  $H_2$ , a esa temperatura (fig.3-10). Ensayos a mayor temperatura de operación, mostraron desplazamientos de la curva C-V hacia valores de tensión negativa, en atmósfera de  $H_2/N_2$  (fig. 3-12). Para curvas relevadas a 94.5 y  $125^{\circ}C$ , en ausencia de estímulo químico, se observa coincidencia en el regimen de acumulación, mientras que curvas relevadas a  $125^{\circ}C$ , en atmósfera de  $H_2/N_2$ , presentan desplazamientos de 240mV en presencia de 1000ppm de  $H_2$  en  $N_2$ , no atribuibles a cambios en la temperatura, dada la coincidencia observada, en el flanco izquierdo, de las curvas relevadas a 94.5 y  $125^{\circ}C$  (fig.3-11) sin estímulo químico.

En este punto, es interesante comparar las curvas obtenidas al irradiar capacitores MOS con rayos  $\gamma$  provenientes de una fuente de  $^{60}Co$ , desde 10 a 400 Krad, en dosis de 16 Krad / minuto ([30], [31], [32] ) en el Centro Atómico Ezeiza, departamento de Fuentes intensas. Como fue citado en la ”Introducción” del Capítulo I, estos experimentos se llevaron a cabo para caracterizar el comportamiento del CMOS ante estímulos más energéticos que los químicos.

En este caso, la generación de pares electrón-hueco es el proceso inicial de daños por radiación . La generación de pares se produce por la absorción de fotones de energía superior a la banda prohibida del óxido (8.8 e-v).

Varios modelos describen generación de cargas en el óxido y estados electrónicos en la interfaz, posteriores a la irradiación del dispositivo([33], [34], [35]), postulando la hipótesis que, para la tensión de polarización correspondiente al “midgap” ( $\Psi_S \simeq \Psi_B$ ),

serían aceptores los estados de la mitad superior de la ventana de energía del Si, y donores los de la mitad inferior. Sin embargo, la reducción de población de cualquiera de estos estados, aumenta los estados de interfaz, incrementando la carga positiva o reduciendo la negativa.

Coincidente con los experimentos de medidas eléctricas C-V en CMOS en atmósfera inerte y con estímulo químico, figura 3-11, se observa en las curvas C-V (correspondientes al dispositivo irradiado) - figuras 3-14, y 3-15-, el anclaje del flanco derecho, tanto para muestras tipo "n" como tipo "p", y desplazamiento en el eje de las tensiones hacia valores negativos conforme aumenta la dosis.

Distorsiones en la forma (figs.3-14 y 3-15), típicas de procesos de creación de cargas de interfaz, observadas en el lado izquierdo de las curvas C-V obtenidas por radiación, no se observan en cambio, en las obtenidas por estímulo químico (fig.3-11) tras la adsorción de H<sub>2</sub>, hecho indicativo de reducción de trampas de interfaz, coincidiendo con la práctica habitual, en procesos de fabricación de dispositivos, de someterlos a una atmósfera de H<sub>2</sub> o mezcla de H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> a elevadas temperaturas, para disminuir la densidad de estados de superficie.

La expresión completa para la tensión de banda plana, incluyendo todas las cargas adicionales del dispositivo es (fig 3-16) ([36]):

$$V_{FB} = \psi_{MS} - \frac{Q_f}{C_{ox}} - \frac{1}{C_{ox}} \int_0^{x_{ox}} \frac{x}{x_{ox}} \rho(x) dx \quad (3.50)$$

con:  $\psi_{MS}$  potencial entre el metal y el Si,  $\frac{Q_f}{C_{ox}}$  representa el término de cargas fijas en el óxido, y  $\frac{1}{C_{ox}} \int_0^{x_{ox}} \frac{x}{x_{ox}} \rho(x) dx$  representa el término de cargas móviles en el óxido y las cargas por estado superficiales. De modo que, conocida la tensión de banda plana antes del estímulo, se puede calcular, a partir del corrimiento de tensión  $\Delta V$ , el número de cargas creadas o neutralizadas, como método alternativo al de conductancia,

El número de cargas creadas, o neutralizadas es:

$$N = \frac{\Delta V}{q} C_{ox} \quad (3.51)$$

Dado que en el caso de la muestra de Mo, la capacidad máxima  $C_{ox}$  es de  $3,5 \times 10^{-9}$  F, el número de cargas neutralizadas al paso de 1000 ppm de  $H_2$ , es  $5,25 \times 10^9$ , con lo que el número de estados neutralizados por e-v (electrón-volt) y unidad de área (“ $D_{it}$ ”, ver sección: curvas de conductancia)) es  $0,2 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2} \text{ e-v}^{-1}$ , para el área de los dispositivos de  $0,25 \text{ cm}^2$ .

Lundstrom [23] informa a  $150^\circ C$ , corrimientos en tensiones de 350mV, para dispositivos con compuertas de Pd, en condiciones de concentración y temperatura comparables. El par Pd- $H_2$  se reconoce como el de mayor sensibilidad en este tipo de detectores [37] y el resultado precedente para dispositivos de compuerta de Mo es comparable con la de Pd. Por otro lado, la curva de carga del  $H_2$  (fig. 3-13) es consistente con un tiempo de respuesta a 80% del valor estacionario de 35 minutos, aproximadamente el triple que para el par Pd- $H_2$ , consistente con la ausencia de difusividad intracristalina en Mo[13].

Otros pares gas-compuerta presentan sensibilidad diferente de la invocada tradicionalmente para Pd- $H_2$ . En el caso de Au- $NO_2$ , aún en ausencia de propiedades catalíticas, o de difusividad intracristalina de  $NO_2$  en el metal, se observan corrimientos en la tensión de banda plana ([38],[39]), a valores positivos de tensión, opuestos a los normalmente observados para  $H_2$ , consistentes con difusión del  $NO_2$  por borde de grano, con tiempos de respuesta y sensibilidad a concentraciones dependientes de la morfología de la compuerta[40].

### Curvas de conductancia

La dependencia de conductancia con tensión de polarización, comparada con la de capacidad se representa en la fig.3-17. Los valores de la función  $Gp/\omega$ , homologados dimensionalmente a los de capacidad, fueron calculados con datos experimentales, mediante las ecuaciones.3.4 y 3.5

Al corrimiento negativo de la característica C-V, le corresponde un cambio especular en la curva de conductancia, proporcional al desplazamiento en tensión, que puede registrarse referido a la dependencia medida en atmosfera inerte. Dado que las curvas de conductancia para el modelo del circuito equivalente (fig. 3-4), que tiene en cuenta los estados de interfaz para nivel único, presentan un máximo en  $\omega\tau = 1$ , es posible conocer la constante de tiempo para el circuito equivalente y,  $C_S$  y  $G_S$ , capacitancia y conductancia de los estados de interface respectivamente, de acuerdo a la ecuación 3.31

$$G = \frac{C_S \omega^2 \tau}{1 + \omega^2 \tau^2}$$

Los cambios en los estados de interfaz debidos al estímulo químico pueden obtenerse de la densidad de estados de interfaz por unidad de superficie ( $D_{it}$ ) [41]descripta por:

$$G/\omega = \frac{1}{2}C_S = 0.5qD_{it} \quad (3.52)$$

Para el modelo de nivel único propuesto, la densidad de estados de interfaz, conforme a la ecuación 3.52, decrece desde  $2.66 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2} \text{ e-v}^{-1}$ . en atmósfera inerte a  $2.5 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2} \text{ e-v}^{-1}$  en 1000 ppm de  $\text{H}_2$  en  $\text{N}_2$ , en total concordancia con la densidad de estados calculada, en forma alternativa, por el corrimiento en tensión de la sección anterior.

El cambio en el estado de carga, en respuesta a la llegada del analito a la interfaz compuerta-aislador, disminuye la densidad de estados de interfaz, consistentemente con el modelo propuesto de reducción de trampas, debido a su ocupación por cargas provenientes del semiconductor, en respuesta especular a los protones que, en la superficie metal-dieléctrico, resultan de la disociación molecular del hidrógeno gaseoso adsorbido en el metal. Se observa, dado el corrimiento hacia la izquierda en el eje de las abscisas, de la curva C-V, que mayores tensiones negativas son necesarias para llevar el dispositivo al regimen de deserción en presencia de hidrógeno; consecuentemente, hay mayor cantidad de cargas negativas circulando en el canal, correspondientes a la variación de carga de las trampas de interfaz [42] , que se ponen de manifiesto, cuando el nivel de

Fermi, en la interfaz de dieléctrico y semiconductor, cruza el nivel de energía correspondiente a los estados de interfaz [43] por lo que  $\Delta V$  es negativo, correspondiendo a potenciales superficiales positivos.

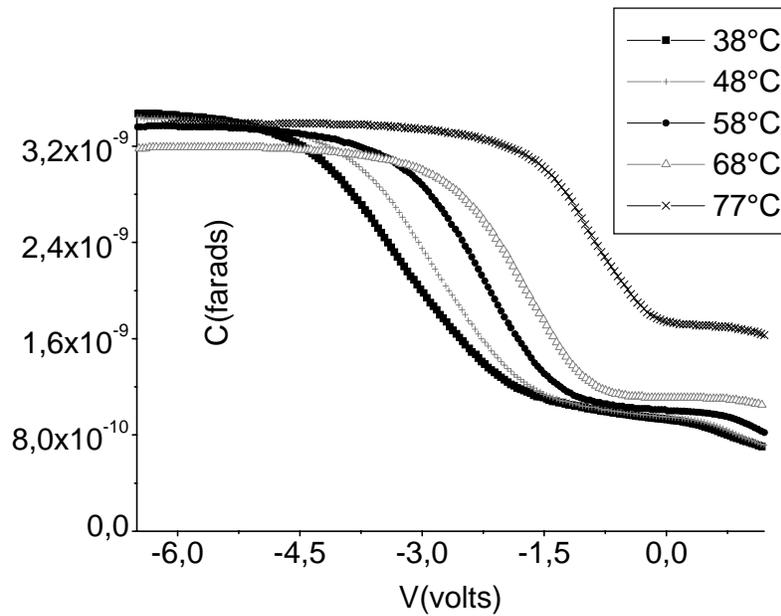


Figura 3-9: C-V relevadas a distintas temperaturas en atmósfera inerte

### 3.3.4 Evaluación de trampas de interfaz por mediciones de capacidad a altas y bajas frecuencias

A frecuencia suficientemente alta, 1 Mhz y más, las trampas de interfaz no responden, dado que no pueden conformar a la tensión alterna, y aún cuando no contribuyen a la

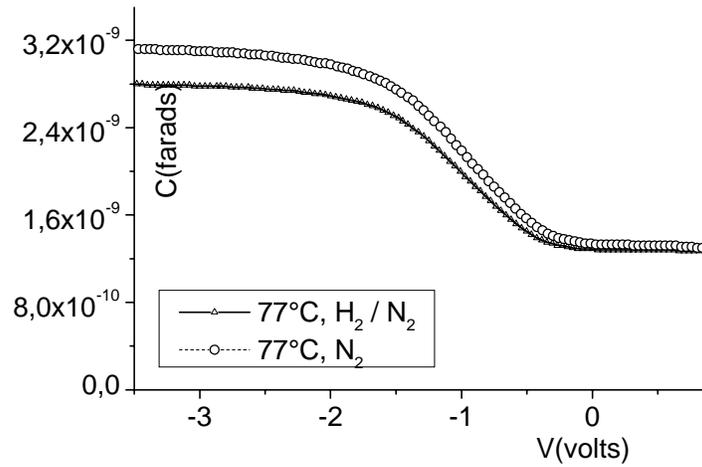


Figura 3-10: C-V relevadas a 77 grados, en N<sub>2</sub> (círculos abiertos) y en 1000 ppm de H<sub>2</sub> en N<sub>2</sub>, para dispositivos con compuerta de Mo

capacidad en la curva C-V, causan distorsiones de la curva, dado que alteran su estado de carga cuando cambia la carga de la capa de deserción [41], por cambios en la tensión de polarización. Se observa experimentalmente, que la distorsión ocurre aún cuando las trampas de interfaz están distribuídas uniformemente en la banda prohibida del Si.

Mientras que la capacidad de los estados de interfaz,  $C_{it}$ , es bien conocida para bajas frecuencias, dado que puede deducirse a partir de la capacidad del dispositivo,  $C_{LF}$  (fig. 3-4), como la capacidad del aislante,  $C_{OX}$ , en serie con el paralelo de la capacidad del semiconductor,  $C_D$ , con la capacidad de los estados de interfaz:

$$\frac{1}{C_{LF}} = \frac{1}{C_{OX}} + \frac{1}{C_D + C_{it}} \quad (3.53)$$

la capacidad de los estados de interfaz para altas frecuencias, resulta una función complicada del potencial superficial, que puede resolverse, en teoría, numéricamente conociendo el perfil del dopaje.

Esta dificultad no siempre permite conocer cuál es la capacidad asociada a los estados de interfaz en altas frecuencias, y por lo tanto predecir la distorsión observable

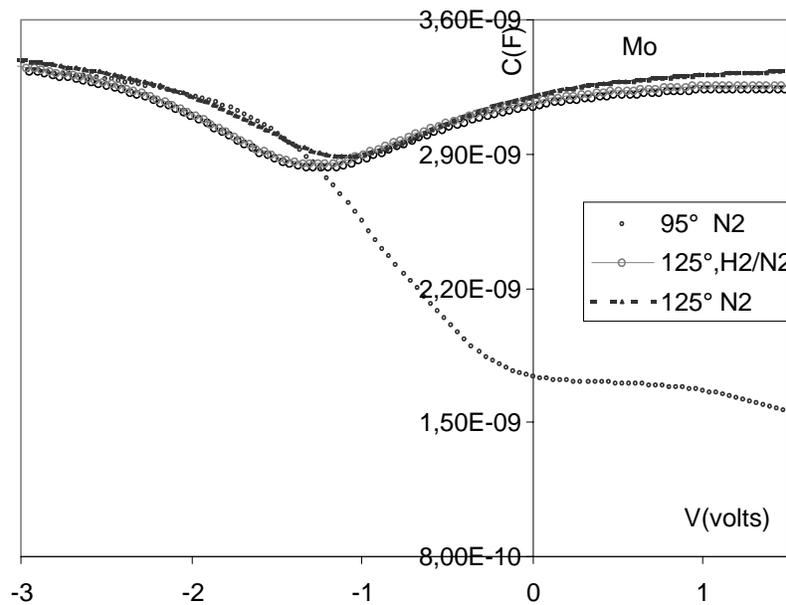


Figura 3-11: C-V relevadas a temperaturas de 95 y 125 °C en atmósfera inerte; y en 125 °C con estímulo químico (1000 ppm de hidrógeno gaseoso), para un dispositivo con compuerta de Mo.

en las curvas C-V, debida a la respuesta de los estados de interfaz a la tensión de compuerta.

Sin embargo, si se trabaja en regímenes entre deserción e inversión débil, el circuito equivalente, fig.3-4, discutido en secciones anteriores, permite dar un valor aproximado para la capacidad asociada a los estados de interfaz a partir de la densidad de estados (número de cargas expresadas en  $e-v^{-1} \text{ cm}^{-2} : D_{it}$  )

Dado que las curvas C-V difieren, para altas y bajas frecuencias, fundamentalmente en el regimen de inversión, se ha propuesto [44] un método que combina altas y bajas frecuencias en regímenes entre deserción e inversión débil, para obtener un valor aproximado experimental de  $C_{SS}$ , que no es, por tanto, aplicable a tensiones de puerta cercanas a inversión fuerte.

La ecuación propuesta, combinando altas y bajas frecuencias, para la densidad de estados de interfaz  $D_{it}$  , es :

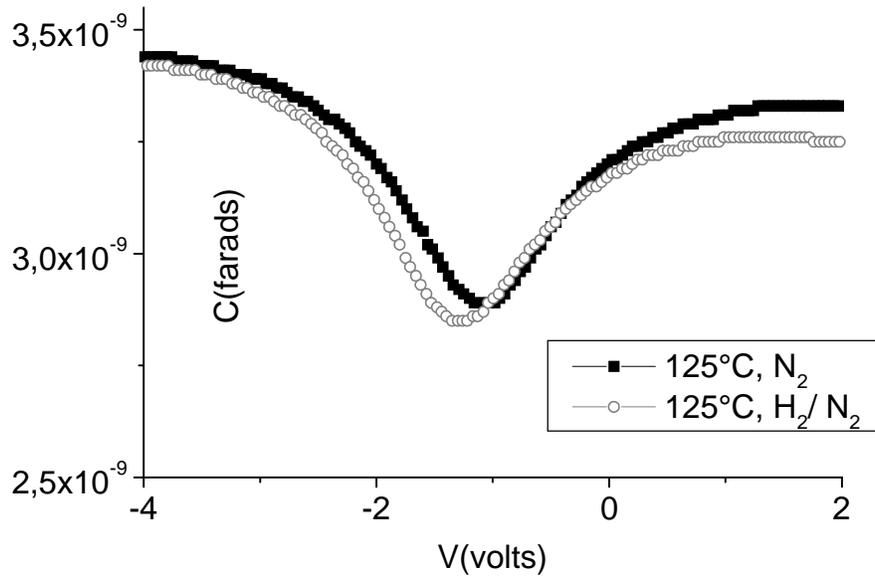


Figura 3-12: Curvas C-V del dispositivo con compuerta de Mo con y sin estímulo, a 125°C

$$D_{it} = \frac{\Delta C}{q} \left[ 1 - \frac{C_{HF} + \Delta C}{C_{ox}} \right]^{-1} \left[ 1 - \frac{C_{HF}}{C_{ox}} \right]^{-1} \quad (3.54)$$

$$\Delta C = C_{LF} - C_{HF} \quad (3.55)$$

$q$  :carga electrónica,  $C_{LF}$  capacidad a bajas frecuencias,  $C_{HF}$  capacidad a altas frecuencias,  $C_{ox}$  capacidad del aislante

Una aproximación del método, con fines ilustrativos, se aplicó a capacitores MOS con compuerta de Mo, reemplazando la curva de alta frecuencia a 125°C, por la relevada, para el mismo capacitor a 95°C, fig. 3-18. Para comparar ambas curvas, se indica el parámetro  $\Delta$

Siguiendo a Wagner y Berglund [45], se grafica  $D_{ito}$  [ $e \cdot v^{-1} \text{ cm}^{-2}$ ] vs.  $C_{HF}/C_{OX}$ , fig. 3-19, para las dos curvas de la fig. 3-18:

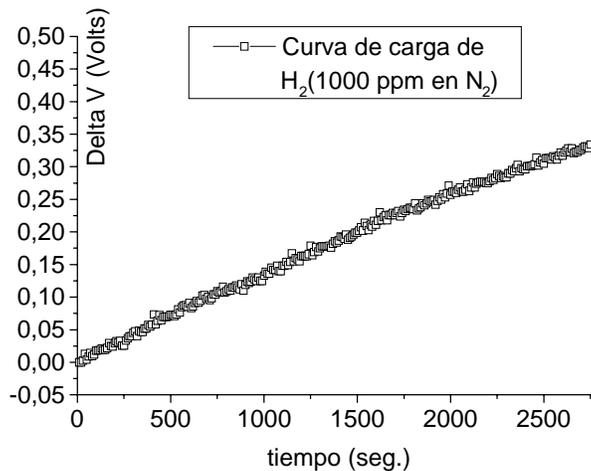


Figura 3-13:  $\Delta V$ (voltios) vs. tiempo(seg.) para la carga de hidrogeno gaseoso, de un CMOS con compuerta de Mo, a  $125^{\circ}C$

$$D_{it} = D_{ito} \frac{1000}{x_{ox}} \quad (3.56)$$

donde  $x_{ox}$  es el espesor del dieléctrico en Angstrom. El análisis muestra la aplicabilidad del método para obtener un rango estimativo de la densidad de estados de interfaz que puede ser repetido para otros valores de tensión de polarización, respetando el rango de validez del método (regímenes de deserción a inversión débil)([46]). Las curvas representadas en la fig 3-18. corresponden a valores de  $C/C_{ox}$ , en tensiones de acumulación a banda plana, y valores de  $\Delta C/C_{ox} = 0,01, 0,02$ , para el dispositivo en atmósfera inerte y  $0,008$  en  $1000$  ppm de  $H_2$  en  $N_2$ , y sus valores, calculados en forma estimativa para mostrar la aplicación del método. En los experimentos en que es posible relevar para una misma muestra las curvas de alta y baja frecuencias, a la temperatura de operación, el método posibilita una distribución de estados de interfaz para distintas tensiones de polarización, o para distintos regímenes del dispositivo.

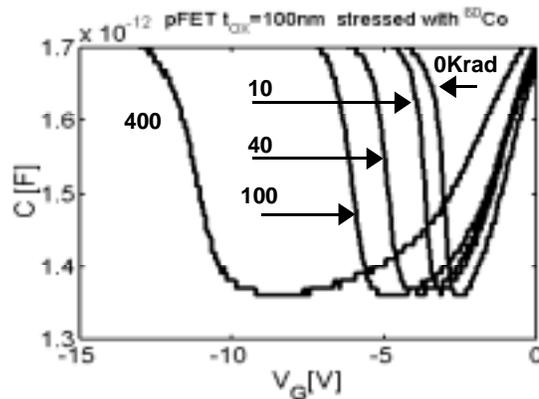


Figura 3-14: Curvas C-V , a bajas frecuencias para muestra canal "p" , irradiada en dosis crecientes, de un dispositivo comercial.

## En Resumen...

En este capítulo se describieron:

- el esquema del circuito de medidas eléctricas
- el circuito equivalente del CMOS y el cálculo de admitancia
- el circuito equivalente del CMOS para el régimen de deserción a inversión débil para un único nivel de trampas de interfaz.
- obtención de capacidad y conductancia de un único nivel de cargas de interfaz
- los cálculos de conductancia y capacitancia para un continuo de estados de interfaz.
- curvas experimentales
- la detección de H<sub>2</sub> con capacitores con compuerta de Mo
  - a) comparación entre las curvas C-V obtenidas por radiación y por exposición a gases
  - b) cálculo de la neutralización de estados de interfaz por estímulo gaseoso (H<sub>2</sub>)

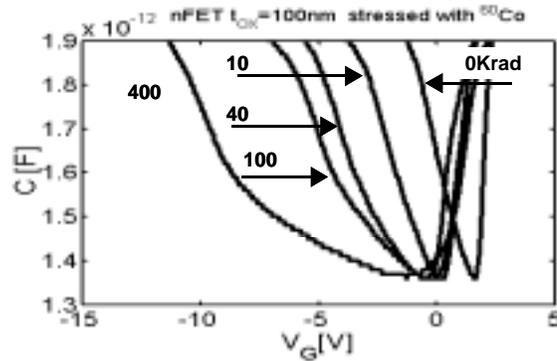


Figura 3-15: Curvas C-V, canal "n", relevadas luego de irradiación a dosis crecientes, de un dispositivo comercial.

## Ecuaciones Relevantes

Admitancia paralela equivalente para el circuito de medición:

$$Y_{it} = \frac{\omega^2 C_m C_{ox} - j \omega G_m C_{ox}}{G_m - j \omega (C_{ox} - C_m)} =$$

$$= \frac{\omega^2 C_{ox}^2 G_m}{G_m^2 + \omega^2 (C_{ox} - C_m)^2} + j \omega \frac{(C_{ox} - C_m) \omega^2 C_m C_{ox} - C_{ox} G_m^2}{G_m^2 + \omega^2 (C_{ox} - C_m)^2}$$

parte real :

$$G_p = \frac{\omega^2 C_{ox}^2 G_m}{G_m^2 + \omega^2 (C_{ox} - C_m)^2}$$

e imaginaria:

$$C_p = \frac{(C_{ox} - C_m) \omega^2 C_m C_{ox} - C_{ox} G_m^2}{G_m^2 + \omega^2 (C_{ox} - C_m)^2}$$

capacidad paralela total para el circuito equivalente (fig.3-4) correspondiente al régimen de deserción e inversión débil para un único nivel de trampas de interfaz:

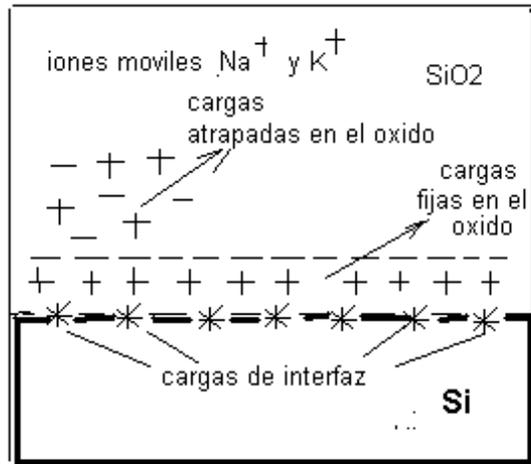


Figura 3-16: Esquema de cargas en el sistema SiO<sub>2</sub>-Si

$$C_P = C_D + \frac{C_S}{1 + \omega^2 \tau^2} = C_D + C_{it}(\omega)$$

y conductancia correspondiente a los estados de interfaz en un nivel único:

$$\frac{G_P}{\omega} = \frac{C_S \omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2}$$

La densidad de estados de interfaz para un nivel único:

$$D_{it} = j\omega C_S + G_S \quad [9]$$

y la capacidad y conductancia para un continuo de estados de interfaz:

$$C_p = C_D + C_{it}(\omega\tau)^{-1} \tan^{-1}(\omega\tau)$$

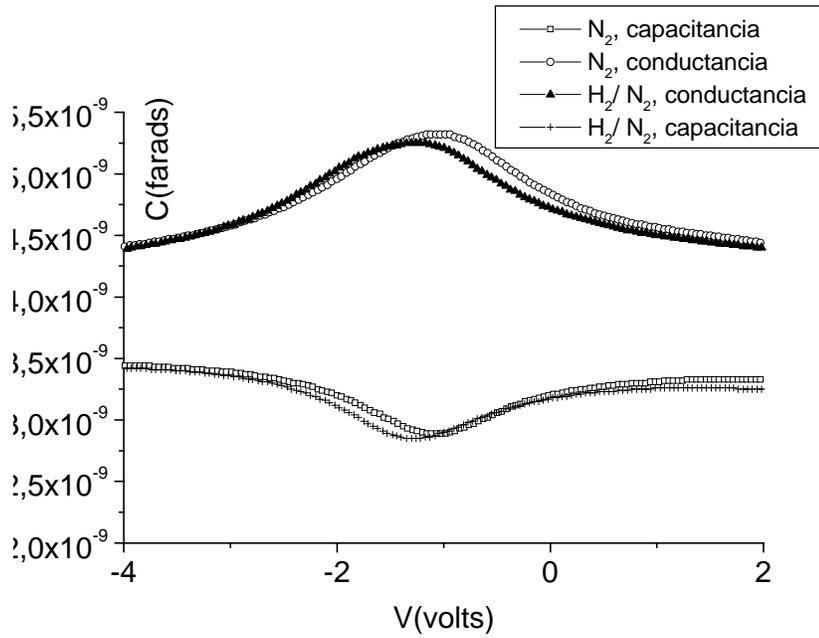


Figura 3-17: Curvas de conductancia para el dispositivo, con compuerta de Mo, a  $125^{\circ}C$ , con estímulo (1000 ppm de  $H_2$  en  $N_2$ ) y sin estímulo (superiores); y de capacitancia con y sin estímulo químico (inferiores)

$$Gp/\omega = Cit(2\omega\tau)^{-1} \ln [1 + (\omega t)]$$

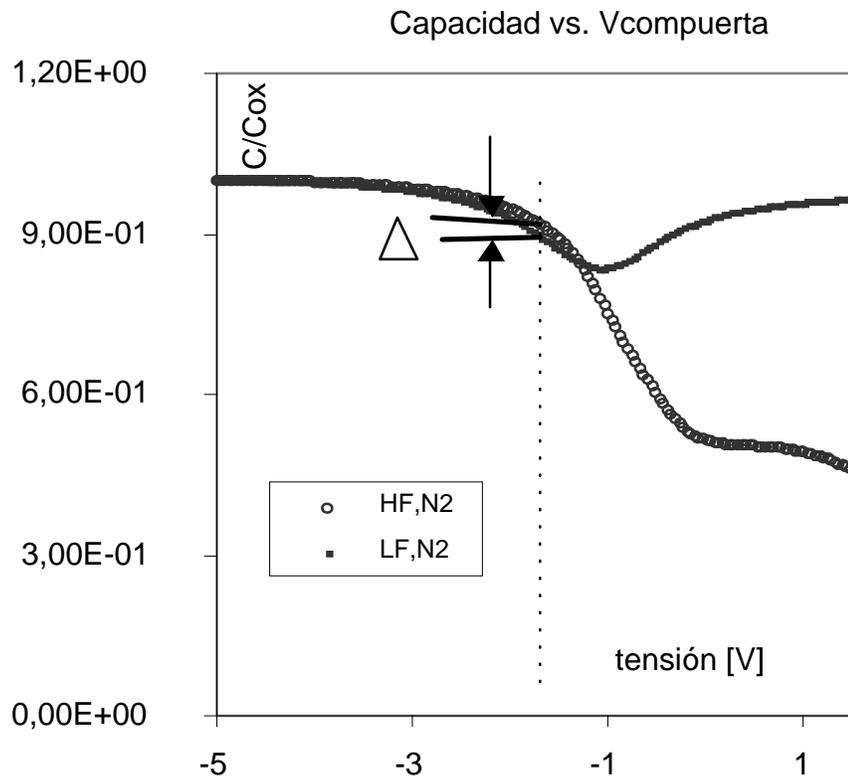
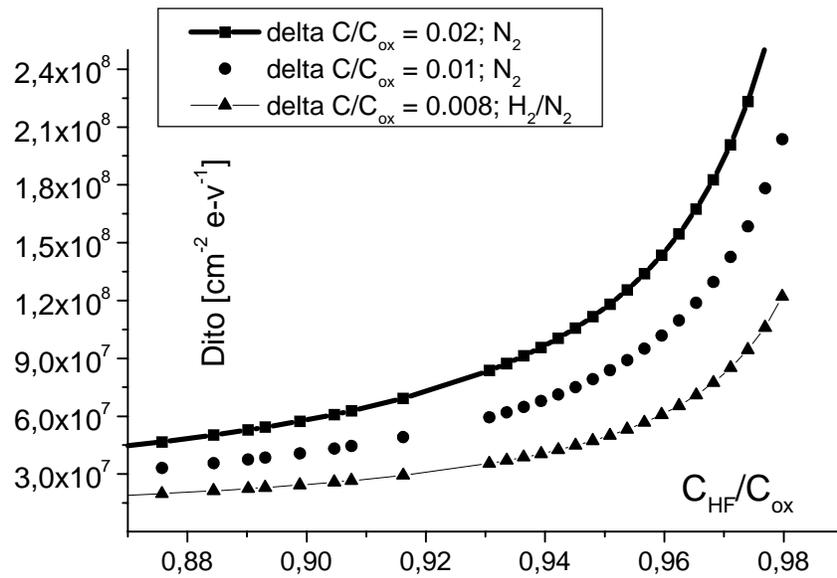


Figura 3-18: Los círculos representan la capacidad a altas frecuencias, y la de línea continua, la capacidad a baja frecuencia, en este caso, relevada a  $125^{\circ}C$ , para un dispositivo con compuerta de Mo. La diferencia marcada con el símbolo  $\Delta$  corresponde a la diferencia de capacidad en alta y baja frecuencias para tensiones de polarización desde acumulación hasta banda plana.



Figura~3-19: Dependencia de la densidad de estados de superficie, considerando el espesor del dieléctrico en  $\text{Å}^\circ$ , ( $D_{ito}$ ) con el . cociente de la capacidad a altas frecuencias y la capacidad del aislante ( $C_{HF}/C_{ox}$ ), para el dispositivo de Mo considerado en las figs.3-18, 3-13,3-12 . Los valores de  $D_{ito}$  (cargas por  $\text{e-v}^{-1}\text{cm}^{-2}$ ) cambian con cada valor de  $C_{HF}/C_{ox}$ , porque cambian su estado de carga para distintos valores de tensión de compuerta.

# Bibliografía

- [1] J.L.Moll. Institute of Radio Engineers Wescon Convention Record, Part.3, (1959), 32
- [2] L.M.Terman. Solid State Electron., 5, 286, (1962)
- [3] K.Lehovec, A.Slobodoskoy, J.L.Sprague. Phys. Stat Solids, 3, 447, (1963)
- [4] A.S.Grove,B.Deal , E.H.Snow , S.T.Sah, Solid State Electron., 8, 145, (1965)
- [5] W.Shockley and W.T. Read. Phys. Rev., 87, 835, (1952)
- [6] R.N.Hall. Phys.Rev., 87, 387, (1952)
- [7] H.Deuling, E.Klausmann, Goetzberger A., Solid State Electronics, (1972), Vol.15, pp 559-571
- [8] E.H.Nicollian and A.Goetzberger, Bell System Technical Journal , number 6,(Jul-Aug 1967)
- [9] E.H.Nicollian and J.R. Brews, “MOS Physics and Technology”, John Wiley and Sons Nov, (1981), 126
- [10] E.H.Nicollian and J.R. Brews, “MOS Physics and Technology”, John Wiley and Sons Nov, (1981), cap.IV, 223
- [11] E.H.Nicollian and J.R. Brews, “MOS Physics and Technology”, John Wiley and Sons Nov, (1981), cap.IX, 379

- [12] E.H.Nicollian and J.R. Brews, "MOS Physics and Technology", John Wiley and Sons Nov, (1981), cap.5, 222
- [13] R. Lombardi, R. Aragón "Sensibilidad a H<sub>2</sub> de Dispositivos MOS con compuerta de Mo", Anales AFA, Vol 15, 182, (2003)
- [14] P.V.Gray and D.M.Brown, Appl. Phys. Letter, 8, 31, (1966)
- [15] E.Arnold, IEEE Trans.Electronic Devices, E-D 15, 1003, (1968)
- [16] Lehovec K., Appl. Phys. Letter 8, 48, (1966)
- [17] Goetzberger, Klausmann, Schultz. CRC Critical Reviews in Solids State Sciencies, Jan 1976
- [18] Weider H.H "Laboratory Notes on Electrical and Galvanomagnetics Measurements". Material Science Monographs 2. Elsevier Scientific Publishing Company. (1979)
- [19] W. Fahrner and A.Goetzberger. Appl Phys. Letter, 17, 16, (1970)
- [20] H. Preier, Appl Phys. Letter, 361, (1967)
- [21] Castagnè. These Faculté des Sciencies d ^Orsay (1970)
- [22] E.H.Nicollian and J.R. Brews "MOS Physics and Technology" John Wiley and Sons Nov, (1981), 333
- [23] Lundstrom L., Shivaraman M.S., Svensson C.M., Appl. Phys. Letter, 26, (1975), pp 55-57
- [24] Langmuir I. J. Am. Chem. Soc., 38, 2221 (1916)
- [25] Filippini,D., Tesis Doctoral. FI-UBA, Nov.2000
- [26] Fogelberg J., Eriksson M., Dannetun H., Petersson L, J.Appl.Phys, 78(2), (1995), 1988

- [27] Eriksson M. Linkoping Studies in Science and Technology Dissertation N°504
- [28] Hofstein S.R., Warfield G., Solid-State Electron, 8, 321,138 (1966)
- [29] Nicollian E., Brews, J. “MOS Physics and Technology”. Wiley and Sons,(1982), capIV
- [30] Lombardi R., Palumbo F, Redin G., Faigón A., Anales de AFA.Vol. 12, 283, (1999)
- [31] Lombardi R., Palumbo F, Redin G., Faigón A. Proceedings IberSensor 2000, 2nd Iberoamerican Conference on Sensors, 6-8, November 2000, Buenos Aires, Argentina.
- [32] Faigon A., Palumbo F., Lombardi R., Redin G. Proceedings RADECS 2001, 6th European Conference on Radiation and Its Effects on Components and Systems. September 10 - 14, 2001. Grenoble. France
- [33] Lenahan P. M., Conley J.F., IEEE Trans. Nucl. Sci. 45(6), 2413 (1988)
- [34] Shaneyfelt M.R., Schwank J.R., Fleetwood D.M.,Winokur P.S. , Hugjes K.L., Sexton F.W, IEEE Trans. Nucl. Sci. 37(6), 2113, (1990).
- [35] DiMaria D. J., Buchanan D. A. , Stathis J. H.,Stahlbush R. E., J. Appl. Phys. 77, 2032, (1995).
- [36] Muller R., Kamins T. “Device Ekelectronics for Integrated Circuits” John Wiley and Sons, (1986), 2nd Edition, 401
- [37] Filippini D., Aragón R., Wiemar U., Anales de la Asociacion Física Argentina, Vol 12, pp175-179, (2001)
- [38] Filippini D., Rosch M., Aragón R.,Weimar U. “Field-effect NO<sub>2</sub> sensors with group IB metal gates” Sensors and Actuators B 81 (2001), pp 83-87
- [39] Filippini D., Fraigi L., Aragón R., Weimar U. “Thick film Au-gate field-effect devices sensitive to NO<sub>2</sub>”. Sensors and Actuators B, 81, (2002), pp 296-300

- [40] Filippini D., WeiB T., Aragón R., Wiemar U. “New Sensor Based on Au Gate Field Effect Devices” Proceedings of EuroSensors XIV, August 27-30, 2000, Copenhagen, pp 749-752
- [41] Nicollian E. and Brews J. “MOS Physics and Technology” J. Wiley (1981), cap VIII, 325
- [42] Sze S.M. “Physics of Semiconductor Devices” J.Wiley (1981), cap.I, 20
- [43] Engstrom O. and Carlsson A., J Appl. Phys.54(9), (1983).
- [44] Castagné R, Vapaille A. Surface Sci., 28, 557 ( 1971)
- [45] Wagner S., Berglund C., Rev. Sci.Inst., 43, 1775, (1972)
- [46] Nicollian E. and Brews J. “MOS Physics and Technology” J. Wiley (1981), cap VIII, 333

# Capítulo 4

## Técnica de luz pulsada

### 4.0.1 Introducción

El decaimiento de portadores fotoexcitados ha sido empleado para caracterizar sus tiempos de vida media en semiconductores [1].

Para Si no degenerado, el fotovoltaje inducido por iluminación continua, contiene información sobre las barreras de energía entre compuerta, SiO<sub>2</sub>, y Si [2], [3]<sup>1</sup>.

Bajo iluminación pulsada, la modulación del potencial superficial induce corrientes de desplazamiento que dominan la señal eléctrica generada, cuyo análisis en un dispositivo MOS[4], ofrece la ventaja de resolución espacial, sobre los métodos integrales de C-V y conductancia descritos previamente.

### 4.0.2 Teoría

Con el barrido de un láser pulsado sobre compuertas metálicas delgadas traslúcidas, fig.4-1, Engstrom[4] obtuvo una señal de corriente, proporcional al flujo luminoso, que induce modulación del potencial superficial  $\Psi_S$ , en la interface Si-SiO<sub>2</sub>, variable con la tensión de polarización, y genera variaciones registrables de la corriente de desplazamiento, en un circuito externo conectado a la estructura MOS, cuyo circuito equivalente

---

<sup>1</sup>La determinación de la diferencia entre barreras fue trabajo pionero de Williams[3], quien experimentó sobre sistemas MOS con compuertas de Au semitransparentes

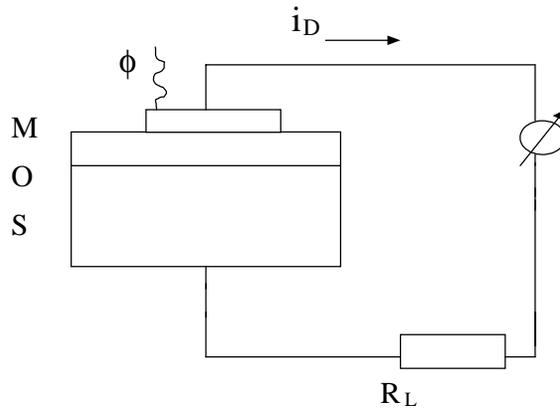


Figura 4-1: diagrama experimental para experimentos de fotocorriente en dispositivos MOS

se representa en la fig. 4-2.

Dado que el potencial superficial depende de la cantidad local de carga presente en el aislador, en los estados de interfaz y en la región de carga espacial del semiconductor [4], el registro de la corriente medida, cuando el haz de luz barre la superficie del MOS, caracteriza la variación de las propiedades de la interfaz del dispositivo.

La intensidad luminosa pulsada (fig.4-4 a) excita pares electrón-hueco; para Si tipo “p”, los electrones, únicos responsables de la respuesta en corriente, pueden recombinarse en los estados de interface, ser colectados en el potencial de superficie, o recombinarse en la región intracristalina del semiconductor.

Engstrom supone una respuesta en corriente, fig.4-4 b), correspondiente a los tiempos  $t_1, t_2, t_3$  y  $t_4$ , en la cual, los electrones ópticamente inducidos comienzan a recombinarse entre  $t_1$  y  $t_2$ , por lo que la corriente disminuye, hasta llegar a cero y el aumento del potencial a través del aislador está compensado por la caída del potencial superficial, lo que implica la reducción del ancho de la región de carga espacial, con la consiguiente disminución de portadores de carga. Este proceso continúa hasta que la corriente llega a cero en  $t_2$ .

Cuando se interrumpe el flujo luminoso, los electrones colectados en el potencial de

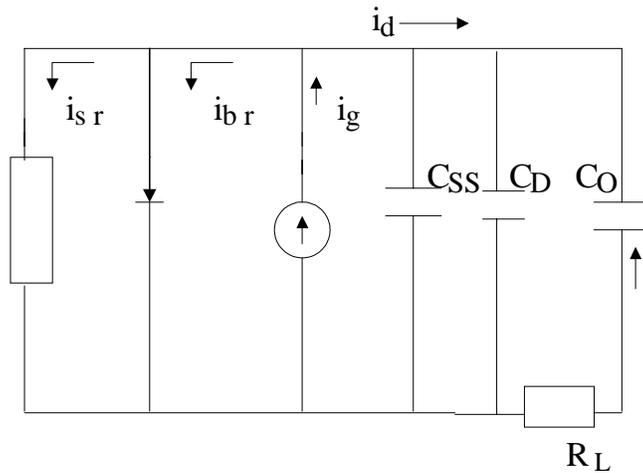


Figura 4-2: Circuito equivalente:  $C_D$  y  $C_O$  son las capacitancias del semiconductor y dieléctrico respectivamente, y  $R_L$  es la resistencia de carga.  $C_{SS}$  representa la contribución de los estados de interfaz a la capacitancia

superfície son emitidos en el semiconductor y este pasaje genera una corriente negativa entre  $t_3$  y  $t_4$ , que Engstrom asocia con huecos, repitiendo el proceso.

La caracterización dinámica de la señal de fotocorriente mediante un osciloscopio (figs 4-5, 4-6), demuestra que la representación esquemática de Engstrom (fig 4-4.) se verifica sólo en el regimen de banda plana. En inversión moderada a fuerte, la señal está dominada por una componente en fase con la oscuridad, resultante de la modulación del potencial superficial.

En el circuito 4-2 propuesto por Engstrom, la corriente, proporcional al flujo luminoso, <sup>2</sup>está representada por  $i_g$

$$i_g = q\phi \tag{4.1}$$

y se divide en tres corrientes según las ramas del circuito, a saber:  $i_{sr}$  que representa

---

<sup>2</sup>Engstrom presupone que la eficiencia cuántica es 1, es decir que por cada fotón se genera un electrón. Dado que se verifica experimentalmente que la respuesta es proporcional al flujo incidente luminoso, esta restricción es innecesaria

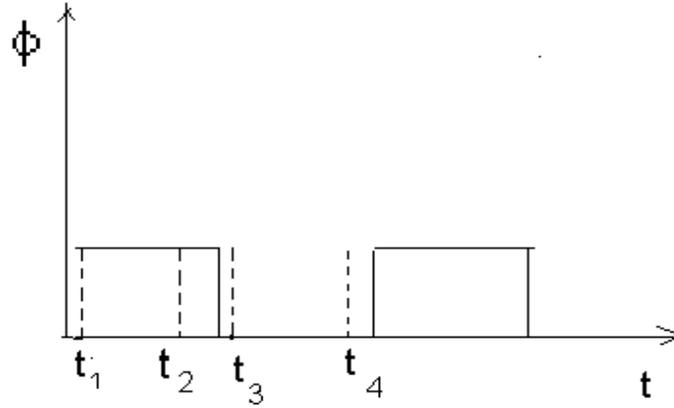


Figura 4-3: intensidad luminosa periódica  $\Phi$

la corriente de recombinación superficial,  $i_{br}$  la corriente de recombinación intracrystalina, donde el interior del semiconductor está simbolizado por un diodo, e  $i_d$  la corriente de desplazamiento, cuya derivación en el circuito externo, por la resistencia de carga  $R_L$  genera la señal monitoreada. Reconociendo que parte de los electrones que generan la corriente  $i_{sr}$ , son emitidos en la región intracrystalina, donde se recombinan para generar la corriente  $i_{br}$ ; que la corriente  $i_d$  circula por los capacitores  $C_0$  y  $C_D$ , y que  $C_D$  representa o bien la capacidad de carga superficial o el paralelo de la capacidad de carga superficial con la capacidad de los estados de interfaz, de modo que si se omite la rama del capacitor  $C_{SS}$  (ora porque no se lo considera para el análisis, o porque se lo incluye en  $C_D$ ) puede explicitarse:

$$i_{sr} = qs\Delta n^0 \quad (4.2)$$

$$i_{br} = q \frac{D_n}{L_n} \Delta n^0 \exp\left(-\frac{q(\Psi_S - \Delta\Psi_S)}{kT}\right) \quad (4.3)$$

$$i_d = \frac{d}{dt} (\Delta Q_{tot}) \quad (4.4)$$

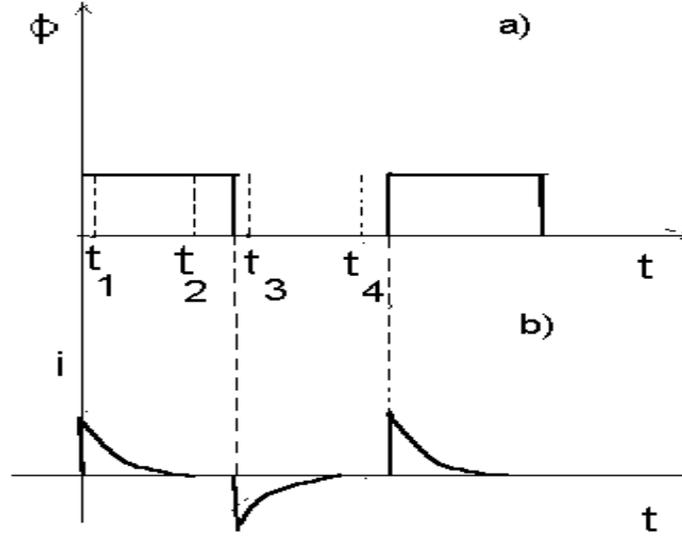


Figura 4-4: Dependencia temporal de a) Intensidad fotónica b) señal de corriente

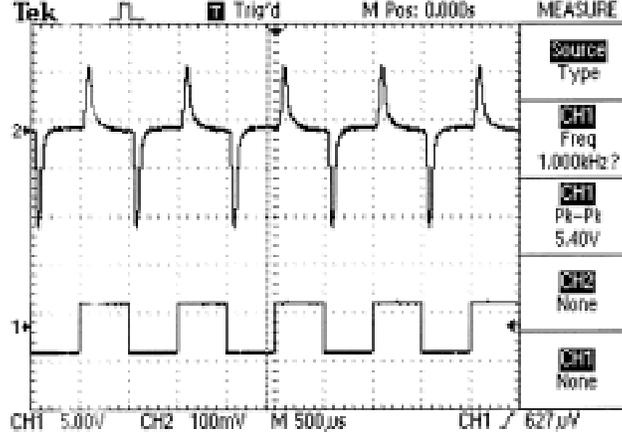
donde:

$s$ : velocidad de recombinación superficial;  $\Delta n^0$  concentración de electrones ópticamente colectados en el potencial superficial;  $D_n$ : constante de difusión;  $L_n$ : longitud de difusión (ver tabla.4-11);  $\Psi_S$ : potencial superficial;  $\Delta\Psi_S$  el cambio en el potencial por la colección de electrones ópticamente generados cerca de la superficie; y  $Q_{tot}$  es la carga total a través de la estructura debida al cambio en el potencial.

Sumando las tres contribuciones e igualando a  $i_g$ , ec.4.1, resulta:

$$q\phi = qs\Delta n^0 + q\frac{D_n}{L_n}\Delta n^0 \exp\left(-\frac{q(\Psi_S - \Delta\Psi_S)}{kT}\right) + \frac{d}{dt}(\Delta Q_{tot}) \quad (4.5)$$

Dado que las variaciones registrables de la corriente provienen del cambio en el potencial superficial, la ec. 4.5 proporciona una expresión para  $\Delta\Psi_S$ , conociendo  $\Delta Q_{tot}$ , que resulta de la suma de las cargas de los capacitores  $C_O$ , y  $C_D$ . Debido a que la capacidad  $C_O$  puede considerarse constante a lo largo del período de iluminación, siempre que los cambios en el potencial superficial sean menores que el potencial, la carga total puede escribirse como:



Figura~4-5: Traza superior: señal de respuesta (en unidades arbitrarias) vs. tiempo ( $\mu\text{seg.}$ ) para dispositivo de Pd, de espesor 100 nm,  $x_{ox} = 130$  nm y ventana de 1 mm, polarizado en tensión de banda plana. Traza inferior: señal TTL de referencia, cuyo ciclo positivo es oscuridad, en coincidencia con la propuesta de Engstrom[4].

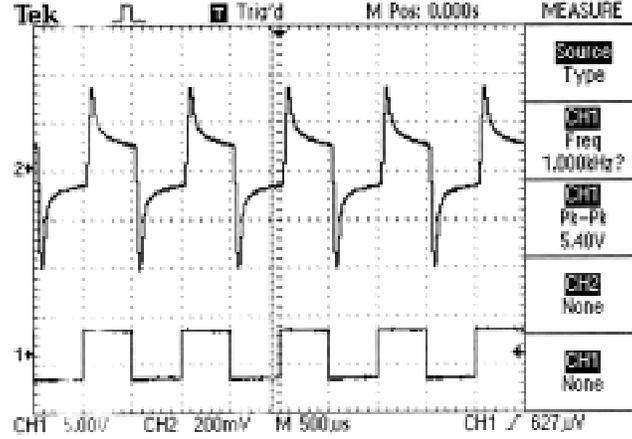
$$\Delta Q_{tot} = C_D \Delta \Psi_S + C_O \Delta V_O \quad (4.6)$$

donde :  $\Delta V_O$  es el cambio de potencial a través del aislador, que difiere del cambio en el potencial superficial  $\Delta \Psi_S$  por la caída de potencial a través de la resistencia de carga  $R_L$ ; y la carga colectada en el potencial es igual a la carga sobre la estructura, para una longitud de corte  $x_o$ , análoga al ancho del canal en un transistor MOS, por lo que:

$$\Delta Q_{tot} = q \Delta n^0 x_o \quad (4.7)$$

Considerando despreciable, en intervalos largos, la derivada temporal de  $\Delta Q_{tot}$ , la variación del potencial superficial  $\Delta \Psi_S$  será aproximadamente igual al cambio de potencial a través del aislador,  $\Delta V_O$ . En consecuencia,  $\frac{d}{dt} (\Delta Q_{tot}) = 0$ ;  $\Delta \Psi_S$  es proporcional a  $\Delta Q_{tot}$ .

Resolviendo  $\Delta n^0$  para la expresión resultante de igualar las ecuaciones 4.6, y 4.7, y reemplazando en 4.5 se obtiene:



Figura~4-6: Traza superior: señal de respuesta (en unidades arbitrarias) vs. tiempo( $\mu$ seg.) para dispositivo de Pd, de espesor 100nm,  $x_{ox} = 130$  nm y ventana de 1 mm, en inversión. Traza inferior: señal TTL de referencia, cuyo ciclo positivo es oscuridad. En inversión, la señal se superpone con la de banda plana.

$$\Delta\Psi_S = \frac{\bar{A} \phi x_o}{(C_O + C_D) s + \frac{D_n}{L_n} \exp\left[-\frac{q\Psi_S}{kT}\right]} \quad (4.8)$$

Toda vez que la caída de potencial en  $R_L$  resulta de integración temporal por detección en fase, la señal de salida constituye una medida de la carga que pasa a través del capacitor  $C_O$ , multiplicada por el valor de la resistencia de carga  $R_L$ .

$$u = \int_0^{\infty} V_L(t) dt = R_L C_O \Delta\Psi_S \quad (4.9)$$

Reemplazando el valor de  $\Delta\Psi_S$ , de la ecuación 4.8, en la ecuación 4.9, se obtiene:

$$u = \frac{C_O}{(C_O + C_D)} \frac{\bar{A} R_L \phi x_o}{s + \frac{D_n}{L_n} \exp\left[-\frac{q\Psi_S}{kT}\right]} \quad (4.10)$$

### 4.0.3 Estado del arte

Filippini and Lundstrom [9] [10] aplicaron la técnica de luz pulsada, sobre el borde de capacitores MOS con compuertas discretas (fig. 4-7). Observaron mayor respuesta por ausencia de la atenuación inherente a compuertas metálicas semitransparentes, e interpretaron los resultados invocando el modelo de corriente lateral propuesto por Nicollian and Goetzberger [11]. que considera la influencia de la capa de inversión causada por los estados de interfaz entre el Si y el  $\text{SiO}_2$ .

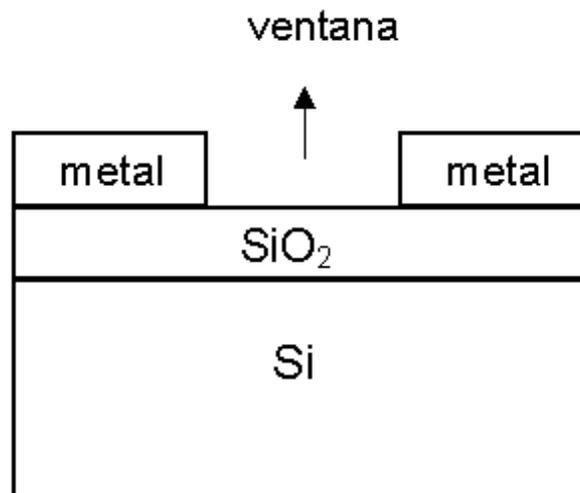


Figura 4-7: Esquema de un capacitor MOS con ventana en la compuerta.

Holmberg [12] atribuye dicha capa de cargas negativas en la superficie del semiconductor, a la inducción de las cargas positivas que, en la superficie del óxido, habrían sido llevadas por difusión de los átomos de hidrógeno adsorbidos en el metal por acción catalítica de Pd sobre  $\text{H}_2$ , advirtiendo sin embargo, que este canal podría formarse en ausencia de hidrógeno.

Dado que Holmberg describe la superficie del semiconductor como una línea de transmisión RC, con una resistencia  $r$  y una capacidad  $c$ , el circuito equivalente que invoca en nada difiere del circuito de la fig.4-8, ni tampoco del de la fig.3-4 del capítulo 3, que atribuye la capacidad  $C_s$  y la conductancia  $G_s$  a los estados de interfaz.

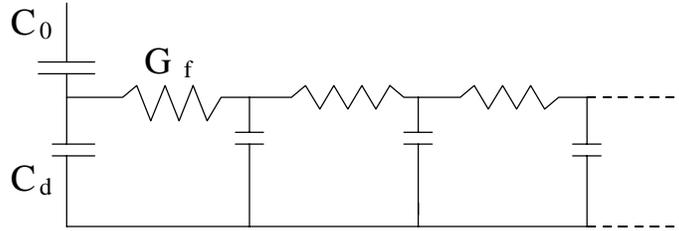


Figura 4-8: Esquema del MOS mostrando las resistencias y capacidades distribuidas en el canal.

El canal resultante, en la ventana, fuera del metal, puede representarse en un diagrama eléctrico de resistencias y capacidades distribuidas (fig. 4-8), cuyo circuito equivalente (fig.4-9) para un semiconductor tipo “p” involucra la conductancia  $G_C$  y capacitancia  $C_C$ <sup>3</sup>.

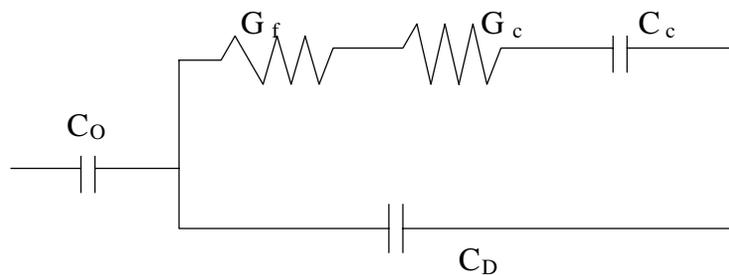


Figura 4-9: Circuito ac equivalente para canal distribuido.  $C_o$  y  $C_d$  son las capacitancias del aislador y semiconductor, respectivamente

<sup>3</sup>El circuito de la fig.4-9, difiere del de la fig. 3-4 del capítulo 3 sólo por la conductancia  $G_f$  de acople, mientras que la conductancia  $G_C$  y  $C_C$  representarían los estados de interfaz dados por la conductancia  $G_S$  y la capacitancia  $C_S$ , en el capítulo 3

La conductancia  $G_f$  corresponde al canal formado bajo la compuerta, y depende de la tensión de polarización aplicada, mientras que  $G_c$  es la del canal más alejado de la compuerta. Puede evaluarse la influencia de las tensiones de polarización o las frecuencias aplicadas. Si el análisis es por las tensiones de polarización, cuando  $G_f$  es cero, el canal más cercano a la compuerta está estrangulado (“pinch-off”) y el circuito lateral distribuido se encuentra desconectado de la placa, por lo que la capacidad está en un mínimo dado por la serie de  $C_O$  y  $C_D$ . Cuando la placa se polariza en tensiones próximas a cero,  $G_f$  aumenta, de modo que la corriente fluye en el circuito distribuido, con lo que la capacidad total se aproxima a  $C_O$ . Cuando  $C_c > C_O$ , la capacitancia total iguala  $C_O$  y el circuito se torna independiente de la polarización aplicada, en tanto que, si  $C_c$  es menor, la capacidad total sigue siendo independiente de la tensión de polarización aplicada, porque tanto  $G_c$  como  $C_c$  son independientes de la tensión aplicada, pero con valores menores a  $C_O$ .

Si, en cambio, se analiza por la frecuencia, el circuito distribuido de la fig.4-8 es un filtro pasabajo y a frecuencias crecientes, la corriente alterna se “derrama” menos bajo la línea de la compuerta - o sea presenta menor efecto de “borlas”- [11], la conductancia  $G_c$  y capacitancia  $C_c$  son menores, y la capacitancia total se independiza de la tensión a valores menores que  $C_O$ .

A frecuencia creciente, la corriente alterna circula por el circuito distribuido y, dependiendo del valor de la resistencia de la lámina formada por la capa de inversión, la capacidad total se reduce a una capacidad serie entre  $C_O$  y  $C_D$  para todos los valores de polarización aplicada.

Filippini aplicó el modelo de la figura 4-8 a compuertas discretas, representado por el circuito de la fig.4-10, en el que se observa que el canal de inversión se extiende fuera de la compuerta. El modelo predice un comportamiento de decaimiento exponencial para la tensión  $V(x)$  -potencial resultante a lo largo de un eje  $x$  paralelo a la superficie del MOS (fig. 4-1)- según [9]:

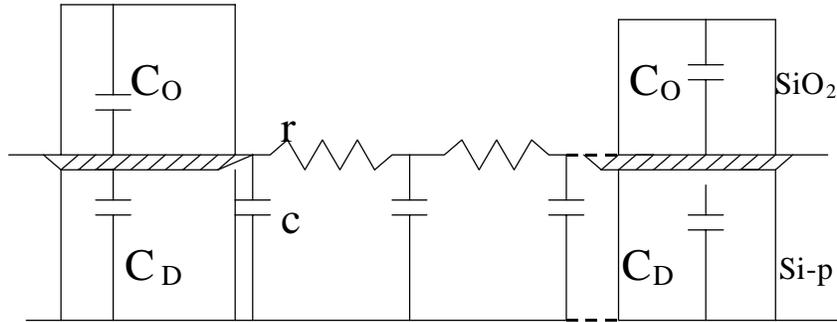


Figura 4-10: diagrama de un capacitor MOS de compuerta con ventana. Se observa las capacidades y resistencias distribuidas, en la ventana, bajo el SiO<sub>2</sub>, conforme al modelo de corriente lateral.

$$V(x) = \frac{(V - V_{FB})}{\sinh(\lambda\delta)} (\sinh \lambda(\delta - x) + \sinh(\lambda x)) \quad (4.11)$$

donde

$$\lambda = \frac{q}{j \omega c r} \quad (4.12)$$

$j = \sqrt{-1}$ ;  $\omega = 2 \pi f$  y, el producto  $c r$  corresponde a [12]:

$$c r = \frac{\varepsilon_S}{q \mu_n \omega_d (S - N_A \omega_d)} \quad (4.13)$$

donde:  $\varepsilon_S$  es la permitividad del Si,  $\mu_n$  movilidad electronica en el Si;  $\omega_d$  es el ancho de la zona de desercion[13],  $S$  es la densidad de carga inducida en la superficie del semiconductor,  $N_A$  es la concentraci3n de los aceptores. El potencial resultante a lo largo del eje  $x$ , tambi3n puede representarse por:

$$V(x) = \frac{Q_S(\psi_S)}{C_0} + \psi_S + V_{FB} \quad (4.14)$$

donde  $V_{FB}$  es la tensión de banda plana y  $Q_S$  responde a la expresión

$$Q_S = -\epsilon_S \xi_S = \mp \frac{\sqrt{2} \epsilon_S kT}{qL_D} F \left( \tilde{A}, \frac{n_{po}}{p_{po}} \right) \quad (4.15)$$

donde:

$$F \left( \tilde{A}, \frac{n_{po}}{p_{po}} \right) = \frac{e^{-\beta\psi} + \beta\psi - 1}{e^{-\beta\psi} + \beta\psi - 1} + \frac{n_{po}}{p_{po}} \frac{e^{\beta\psi} - \beta\psi - 1}{e^{\beta\psi} - \beta\psi - 1} \quad (4.16)$$

es un potencial adimensional (cap2, ec.(2.14)). La capacidad  $C_D$ , también llamada capacidad diferencial, es función de la carga  $Q_S$  y del potencial  $\psi_S$ , por la derivada [8]:

$$C_D = \frac{\partial Q_S}{\partial \psi_S} \quad (4.17)$$

El reemplazo de los valores experimentales o de referencia [9], en las ecuaciones 4.10, 4.11, 4.13, 4.14, 4.15, y 4.17, permite calcular la fotocorriente y compararla con los resultados experimentales

#### 4.0.4 Experimental

Para optimizar el diseño del dispositivo, se calcularon -según ecs. 4.10, 4.11, 4.13, 4.14, 4.15, y 4.17- respuestas eléctricas “u” para secciones de haz de diámetro : 1mm, 1.25 mm, 1.5 mm, 2 mm, y 2.5 mm para un diámetro de ventana de 2.5 mm. En las figs 4-12, 4-13, 4-14, se representa  $V(x, V_{polarización})$ ,  $\psi(x, V_{polarización})$ ;  $u(x, V_{polarización})$ , respectivamente , mientras que la convolución de la fotocorriente con un perfil gaussiano, para la intensidad de la fuente luminosa ( figs .4-15, 4-16, 4-17),..modela la señal experimental a frecuencias de interés (figs.4-19, 4-20,.4-21)

La señal  $u$  calculada, depende de la densidad de iluminación, de la resistencia de carga, y de la geometría de la muestra, a traves de la capacidad del óxido, que se fijan por condiciones experimentales. El modelo invoca dos parámetros de ajuste: la tensión de banda plana, y la densidad de carga superficial que aparece sobre el semiconductor, mediada para algunos investigadores [11] por los estados de interfaz y para otros [12], por la inducción de las cargas positivas, que aparecen sobre el óxido por “derrame” del

Constante	Valor adoptado	Unidad
$C_0$	$3.5 \cdot 10^4$	$F \cdot m^{-1}$
$R_L$	$10 \cdot 10^3$	$\Omega$
$s$	$1 \cdot 10^3$	$m \cdot s^{-1}$
$D_n$	$1.46 \cdot 10^3$	$m^2 \cdot s^{-1}$
$L_n$	$3.87 \cdot 10^6$	$m$
$f$	$1 \cdot 10^3$	$Hz$
$q$	$1.6 \cdot 10^{19}$	$C$
$k$	$1.38 \cdot 10^{12}$	$Joule/^{\circ}K$
$\epsilon_s$	$1.053 \cdot 10^{10}$	$C^2/N^2 \cdot m^2$
$\mu_s$	$4 \cdot 10^{12}$	$m^2 / V \cdot s$
$N_A$	$1 \cdot 10^{21}$	$m^{-3}$
$n_i$	$4 \cdot 10^{19}$	$m^{-3}$

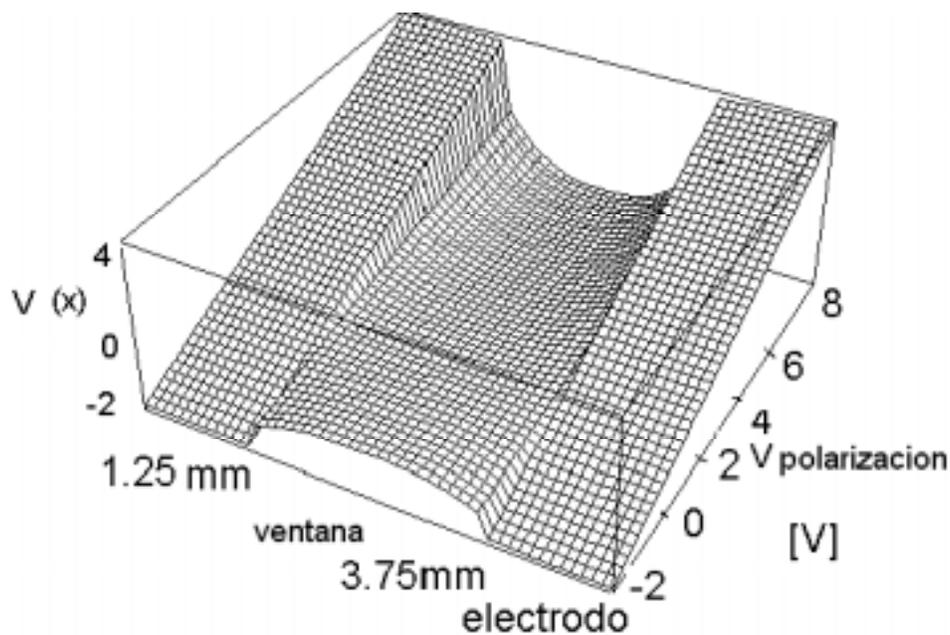
Figura 4-11: Valores de las constantes adoptadas a  $150^{\circ}C$ , en el programa de cálculo hidrógeno.

El dispositivo consiste en una oblea de Si, oxidado térmicamente con espesor  $d_{ox}=130nm$ , sobre el que se depositó una capa metálica de Pd, de espesor  $100 \text{ nm}$ , por “magnetron sputtering” a través de máscara física con una ventana central que expone el  $SiO_2$  (fig.4-7).

El estímulo empleado inicialmente a temperatura ambiente, fue luz proveniente de un diodo emisor de luz (LED), de baja divergencia ( $\pm 3^{\circ}$ ), de  $630 \text{ nm}$  de longitud de onda, a corriente controlada, pulsado a  $f=1Khz$ , y la fotocorriente que pasa por una resistencia de carga  $R_L$  (fig.4-2) en un circuito externo, monitoreada, luego de una conversión  $I/V$  ( $10^4 \text{ V/A}$ ) con un amplificador “lock-in” a tensión de polarización controlada.

#### 4.0.5 Resultados y Discusión

Los efectos de un haz de ancho finito fueron tomados en cuenta en la respuestas eléctricas “u”, obtenidas por convolución de un perfil Gaussiano radialmente distribuido,



Figura~4-12: Potencial  $V(x)$  sobre el dispositivo, en un gráfico 3D en función de la coordenada espacial, y la tensión de polarización

con la respuesta calculada para una ventana de diámetro fijo, en este caso de 2.5 mm (figs. 4-15, 4-16, 4-17).

Para el haz de 1mm de diámetro (fig.4-15) puede advertirse una clara concentración de la respuesta en los bordes de la ventana, alrededor de una zona sin señal centrada en la misma, con sustancial atenuación de la topología de la respuesta “u” observada en la fig. 4-14, aún cuando alcanza saturación en inversión profunda. El aumento del diámetro del haz a 2mm, atenúa en forma importante el efecto de zona sin señal observado para diámetros menores hasta que a 3mm de diámetro toda evidencia de zona muerta se ha perdido y el dispositivo no presenta saturación a ninguna tensión de polarización (figs.4-16, y 4-17 ), cuando el diámetro del haz excede el diámetro de la ventana. Un aumento de frecuencia realza estos efectos, dada la dependencia funcional con la tensión  $V(x)$  (ec.4.11.) a través del parámetro  $\lambda$  (ec.4.12), desplazando las curvas de respuesta hacia tensiones de inversión o disminuyendo la fotocorriente

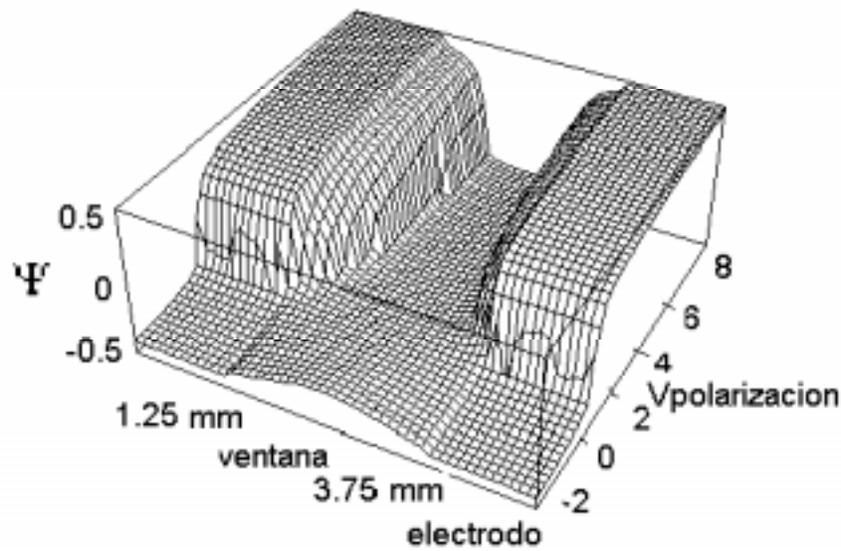


Figura 4-13: Dependencia del Potencial superficial, con la . coordenada espacial x, y la tensión de polarización

observada a valores de tensión de polarización constante para cada diámetro de haz (curvas experimentales. 4-19, 4-20, 4-21). y saturando las respuestas para diámetros de 2.2 y 2.3 mm de sección de haz, consecuentemente con la reducción del área efectiva del canal con frecuencia creciente informada por Nicollian and Goetzberger ([11]) en dispositivos MOS.

El modelo predice señal uniforme en la ventana para un diámetro  $\phi = 1mm$ , fig 4-18.

La convolución de la fotorespuesta, para ventana de 1mm, variando el diámetro de haz, confirma la necesidad de estrecha colimación, para mejorar la intensidad de la señal obtenida.

Dado que la dependencia de los sitios de cobertura del analito con la temperatura, obliga a operar los dispositivos a temperaturas del orden de  $150^{\circ}C$  y que el aumento de temperatura disminuye la intensidad de la fotorespuesta, porque la fotocorriente decrece exponencialmente con el aumento de la temperatura ( 4.10), el modelo expuesto

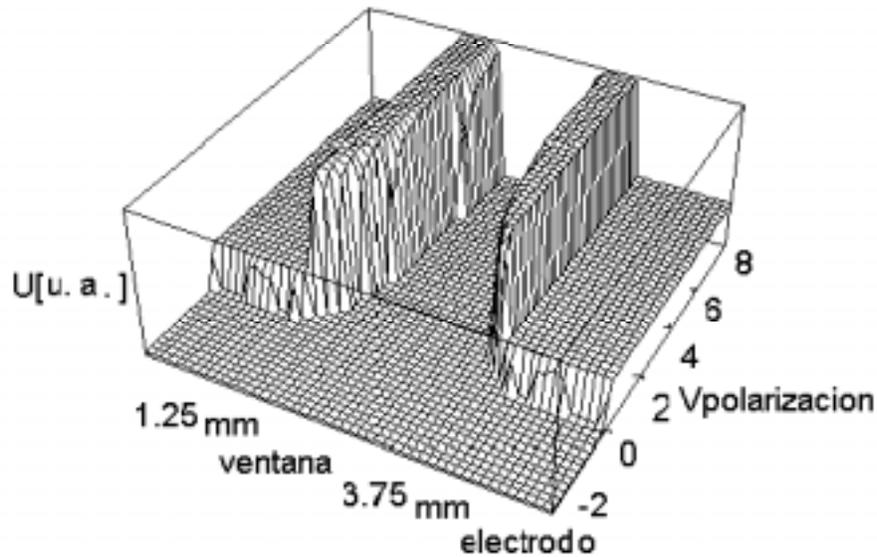


Figura 4-14: Dependencia de la fotocorriente  $u$ , en unidades arbitrarias, con la coordenada transversal  $x$ , y el potencial de polarización

demuestra claramente la necesidad de un láser cuya efectiva colimación aumente la señal a nivel práctico.

## En Resumen...

En este capítulo se expusieron:

- Los antecedentes de la técnica de luz pulsada
- Estado del arte con compuertas discretas[9] con dos modelos : el de Nicollian[11], que propone una capa de inversión debida a los estados de superficie, en el semiconductor fuera de la compuerta metálica, y por ende una corriente lateral; y el de Holmberg[12]. que propone que dicha capa de inversión se altera por acción del hidrógeno, en compuertas catalíticas, como respuesta a la migración de átomos de hidrógeno en la capa de óxido, provenientes del metal. Esta última hipótesis, no es aplicada si las cargas depositadas fueran negativas.

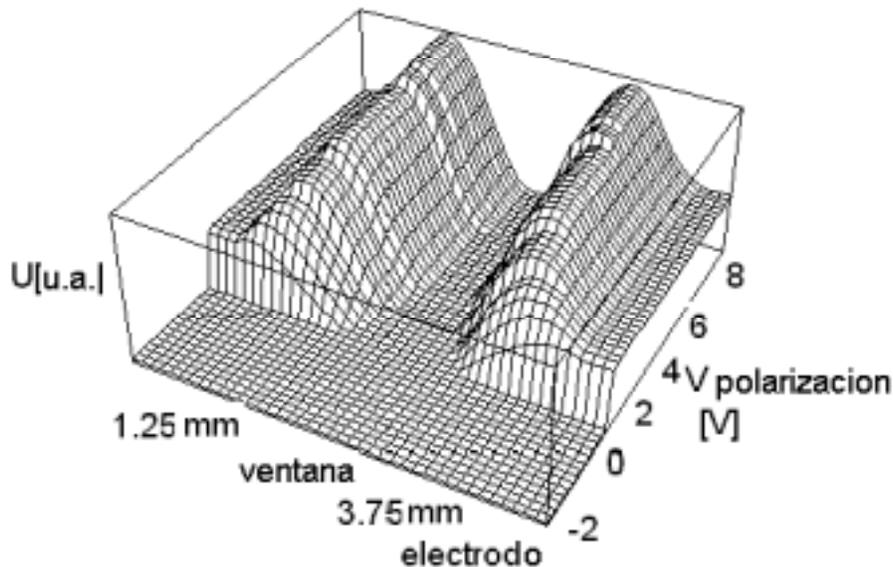


Figura 4-15: Convolución de la fotocorriente  $u$ , en unidades arbitrarias, con un haz gaussiano de 1mm de sección transversal y una ventana de 2.5 mm

El modelo propuesto por Nicollian invoca una conductancia de acople entre la superficie del semiconductor bajo la compuerta y la superficie del semiconductor en contacto con el aislador sin compuerta suprayacente; el de Holmberg propone que la superficie del semiconductor, bajo el  $\text{SiO}_2$  expuesto, constituye una línea de transmisión RC.

Ambas hipótesis coinciden en el circuito apropiado que, por otra parte, reitera el ya analizado en el capítulo III, para la conductancia y la capacidad de los estados de interfaz.

- El modelo del experimento de fotocorriente, a temperatura ambiente, inducido por LED pulsado, en función de la tensión de banda plana ( $V_{FB}$ ) y la densidad de cargas negativas ( $S$ ) en la superficie del semiconductor

## Ecuaciones Relevantes

Señal fotoeléctrica (unidades arbitrarias)

$$u = \frac{C_O}{(C_O + C_D)} \frac{R_L \phi x_o}{s + \frac{D_n}{L_n} \exp\left(-\frac{q\Psi_S}{kT}\right)}$$

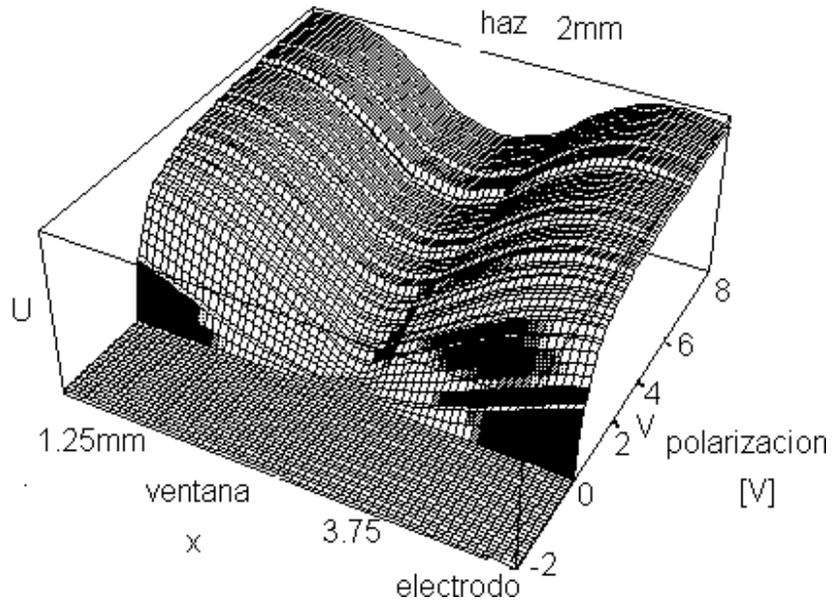


Figura 4-16: Convolución de la fotocorriente  $u$ , en unidades arbitrarias, con un haz gaussiano de 2mm de sección transversal y una ventana de 2.5 mm

$C_O$  capacidad del óxido.

$C_D$  representa o bien la capacidad de carga superficial o el paralelo de la capacidad de carga superficial con la capacidad de los estados de interfaz.

Potencial Resultante

$V(x)$  para el circuito 4-10 como:

$$V(x) = \frac{Q_S(\psi_S)}{C_0} + \psi_S + V_{FB}$$

y,  $V(x)$  potencial resultante a lo largo de un eje  $x$  paralelo a la sección transversal del MOS .

$$V(x) = \frac{(V - V_{FB})}{\sinh(\lambda\delta)} (\sinh \lambda(\delta - x) + \sinh(\lambda x))$$

donde

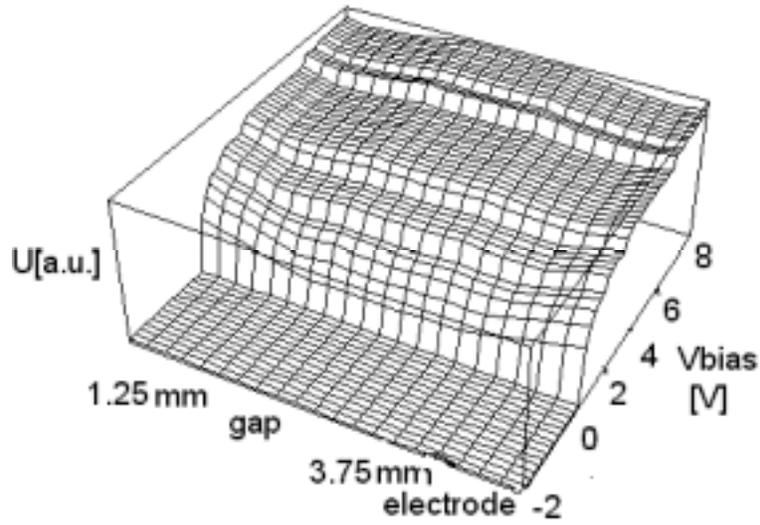


Figura 4-17: Convolución de la fotocorriente  $u$ , en unidades arbitrarias, con un haz gaussiano de 3 mm de sección transversal y una ventana de 2.5 mm

$$\lambda = \frac{q}{j \omega c r}$$

$j = \sqrt{-1}$ ;  $\omega = 2 \pi f$  y, el producto  $c r$  (según Holmberg, capacidad y resistencia de la línea de transmisión de la superficie del semiconductor) corresponde a [12]:

$$c r = \frac{\epsilon_S}{q \mu_n \omega_d (S - N_A \omega_d)}$$

donde:  $\epsilon_S$  es la permitividad del Si,  $\mu_n$  movilidad electronica en el Si;  $\omega_d$  es el ancho de la zona de deserción,  $S$  es la densidad de carga inducida en la superficie del semiconductor,  $N_A$  es la concentración de los aceptores.

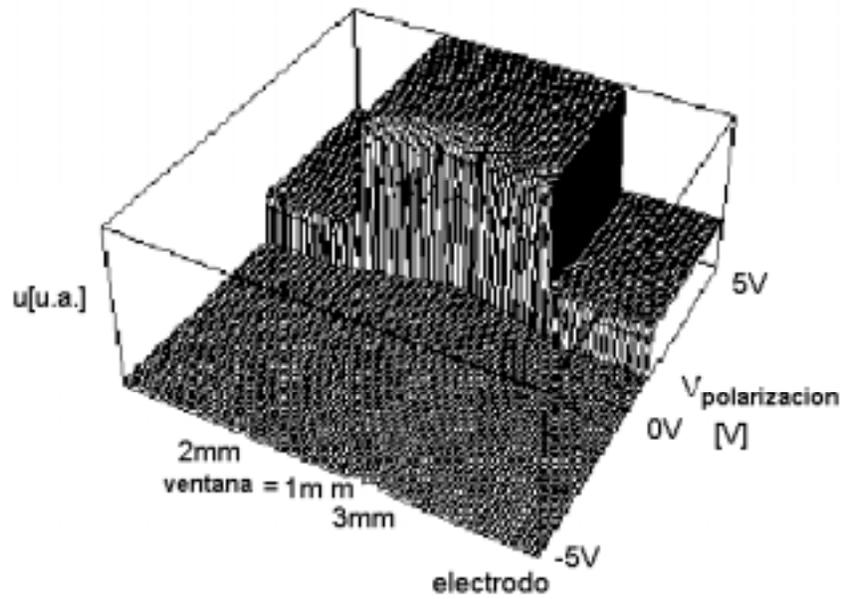


Figura 4-18: Fotocorriente “ $u$ ” modelada para ventana de 1mm con un haz puntual

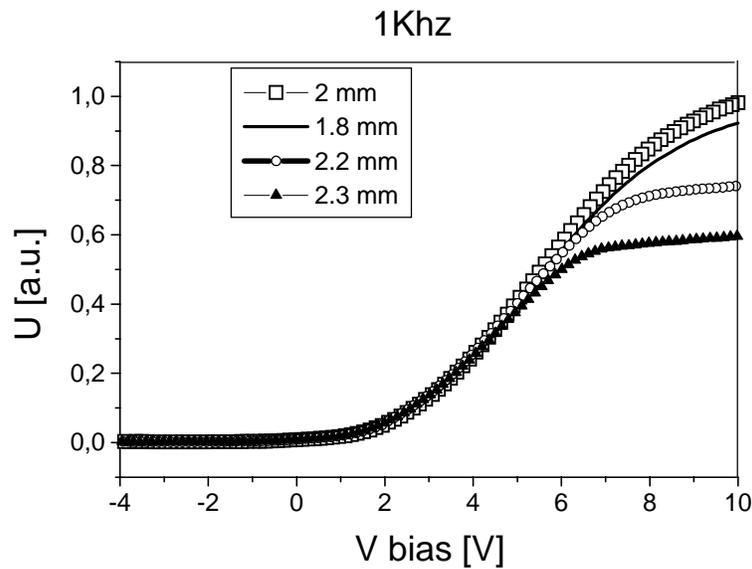
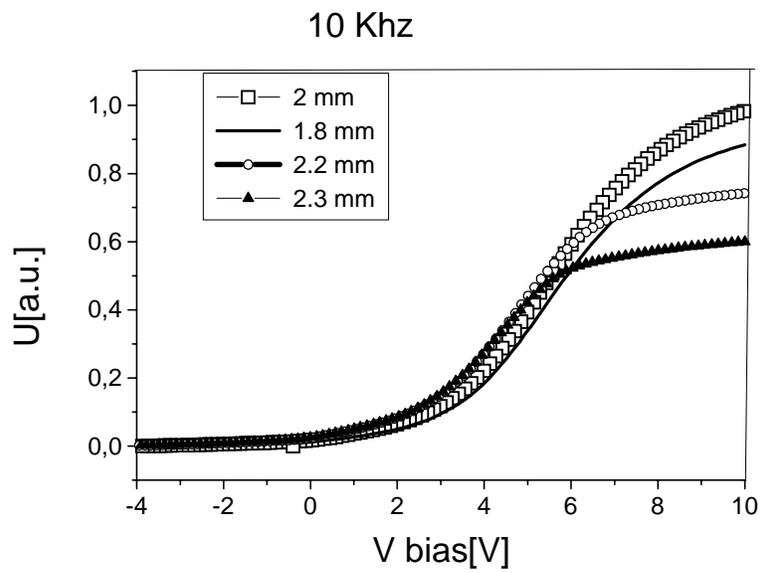
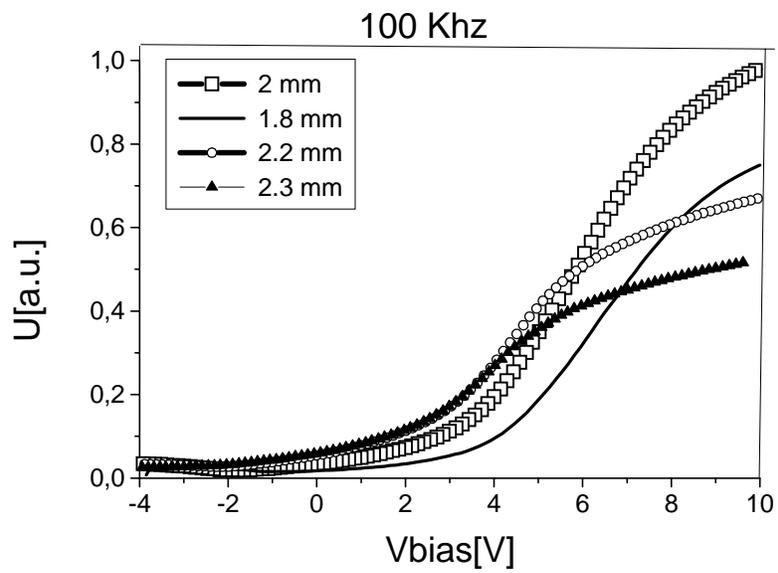


Figura 4-19: Fotocorriente experimental para distintas secciones de haz a 1Khz, para un dispositivo con compuerta de Pd de espesor 100 nm,  $x_{ox} = 130$  nm, y ventana de 2.5 mm



Figura~4-20: Fotocorriente experimental para distintas secciones de haz a 10Khz, de un dispositivo con compuerta de Pd, de espesor 100 nm, y  $x_{ox} = 130$  nm, y ventana de 2.5 mm



Figura~4-21: Fotocorriente experimental para distintas secciones de haz a 100Khz de un dispositivo con compuerta de Pd de espesor 100 nm,  $x_{ox} = 130$  nm, y ventana de 2.5 mm

# Bibliografía

- [1] Stevenson D., Keyes R., “Measurement of Carrier Lifetime in Germanium and Silicon” J. Appl. Phys., 26, 190, (1955)
- [2] E.H.Nicollian and J.R. Brews “MOS Physics and Technology” John Wiley and Sons, Nov 1981
- [3] Williams R., Phys.Rev., A569, 140, (1965)
- [4] Engstrom O., Carlsson A., J. Appl. Phys 54(9), (1983), 5245
- [5] Engstrom O., Drugge B., Tove A., Physics Scripta 18, 699, (1976)
- [6] Engstrom O., Drugge B., Tove A., “Lifetime Factors in Silicon”, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, (1980), 239
- [7] Yun B.H. Appl. Phys. Letter, 21, 194, (1972)
- [8] Sze S.M., “Physics of Semiconductor Devices” Wiley and Sons. NYC. (1981), cap.VII
- [9] Filippini D., Lundstrom I., J. Appl. Phys., Vol 91, n 6, (2002), 3896
- [10] Filippini D., Lundstrom I Sensors and Actuators, B 95, (2003), pp 116-122
- [11] Nicollian E., Goetzberger A. IEEE Transactions on Electron Devices, ED-12, (1965), 108
- [12] Holmberg M., Lundstrom I., Appl Surf. Sci.,93,67, (1996)

- [13] Muller R., Kamins T., "Device Electronics For Integrated Circuits", 2nd Edition, Wiley and Sons, NYC, 1986

# Capítulo 5

## Detección de especies gaseosas por la técnica de luz pulsada

### 5.1 Introducción

La técnica de fotocorriente pulsada en capacitores MOS, se implementó como alternativa para C-V, en la detección de especies químicas, con estructuras Pd-SiO<sub>2</sub>-Si cuya sensibilidad a hidrógeno está bien establecida [1],[2].

El método, al igual que en medidas C-V, se basa en el desplazamiento de las curvas de la señal de fotocorriente, en el caso de luz pulsada, análogamente al de capacidad con tensión de polarización en el caso de C-V, por adsorción de hidrógeno, parametrizado por el corrimiento de valores característicos para la tensión de banda plana ( $V_{FB}$ ) y la de encendido del canal ( $V_T$ ).

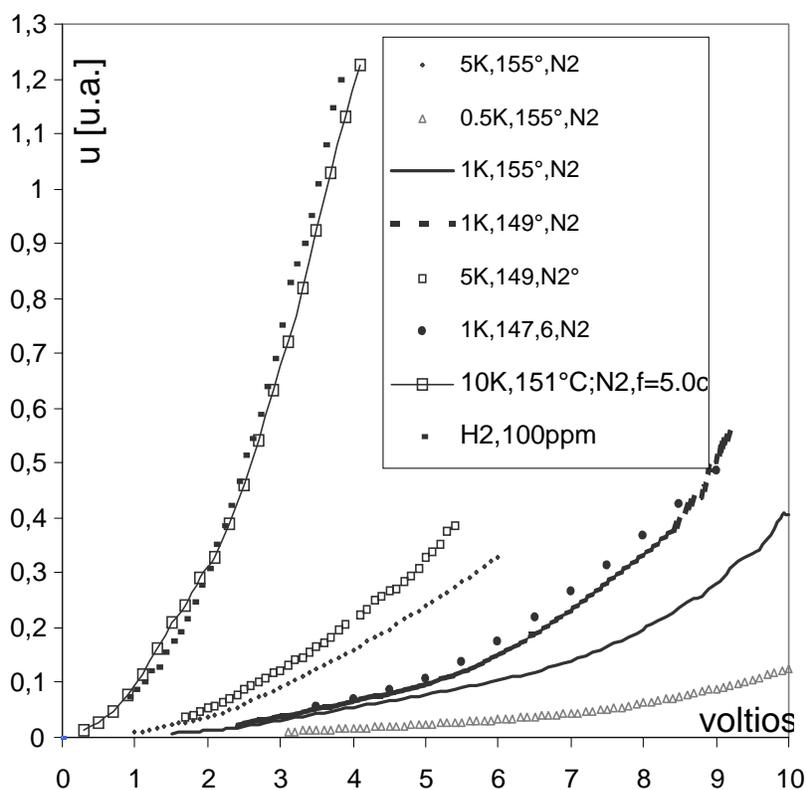
#### 5.1.1 Objetivo del estudio

La evaluación del comportamiento del dispositivo como detector de especies químicas gaseosas en los regímenes de deserción e inversión, requiere maximizar señal y respuesta, distinguiendo por respuesta, el cambio de señal de fotocorriente ante el estímulo.

Dado que la señal  $u$  (cap. 4, ec.(4.10)) es proporcional a la densidad de iluminación,

a la resistencia de carga, y a la capacidad del óxido  $C_o$ , se busca maximizarla para una densidad de iluminación limitada por la potencia del láser (3.5mW) y una resistencia de carga de  $10K\Omega$ . Para optimizar la relación señal/ruido,  $C_o$  debe ser del orden de  $2,6 \text{ nF}$ , consistente para un espesor de óxido de 132 nm, con una compuerta de  $10 \text{ mm}^2$  de área.

Cambios en la resistencia de carga producen variaciones de la pendiente de  $u$  con  $V_{\text{polarización}}$  (fig.5-1), que se suman a la dependencia térmica.



Figura~5-1: Desplazamiento de la señal a menor tensión para resistencias de carga crecientes, y temperaturas decrecientes. La mayor pendiente (en  $N_2$  y 100 ppm de  $H_2/N_2$ ) corresponde a un haz colimado a distancia focal 5.0 cm y resistencia de carga de  $10 K\Omega$ . En las dos curvas relevadas con resistencia de carga de  $10K\Omega$ , a  $151^\circ C$ , con distancia focal de 5.0 cm en  $N_2$  e  $H_2/N_2$ , se observa la intersección de las señales, en tensiones próximas a los 2 voltios.

Estos parámetros limitan la práctica, ya sea porque la señal excede el rango dinámi-

co del sistema de detección o porque los pulsos luminosos no alcanzan para producir la modulación de potencial superficial necesaria para generar la corriente de desplazamiento, en cuyo caso se alcanza el límite de compliancia, y la señal no es observable. Láseres de mayor potencia permitirían acceder a un rango de tensiones superior. Este trabajo compete al rango de 1 a 6 voltios de tensión de polarización, que incluye tensiones cercanas a las de umbral o encendido (“turn-on” o “threshold”), para caracterizar su desplazamiento, frente a estímulo químico, conforme al de la tensión de banda plana[3]. La tensión de encendido,  $V_T$  (“threshold”), corresponde a :

$$V_T = V_{FB} + 2\psi_B + \frac{q \sqrt{2 \epsilon_S q N_A (2\psi_B)}}{C_O} \quad (5.1)$$

donde:  $V_{FB}$  es la tensión de banda plana (“*flatband*”),  $\epsilon_S$  permitividad del Si,  $\psi_B$  potencial intracrystalino,  $N_A$  densidad de aceptores,  $q$  carga electrónica. y  $C_O$  capacidad del óxido o aislante.

### 5.1.2 Tensión de encendido a temperatura ambiente

La luz incidente modula el potencial superficial, e induce modificaciones de la carga que circula en la zona de carga espacial. Cuando las bandas de energía se curvan hacia la banda de valencia ( en un MOS tipo “p”) lo suficiente para que el potencial de superficie sea aproximadamente igual a dos veces el potencial intracrystalino, se apantalla mayor penetración del campo eléctrico, de modo que cualquier pequeño aumento de la curvatura de las bandas, que incrementa levemente el ancho de la zona de deserción, redundan en un gran aumento de la densidad de carga negativa acumulada en la capa de inversión. La tensión de compuerta a la cual ocurre este fenómeno constituye la tensión de encendido. En estas condiciones el ancho máximo de la zona de deserción está descrito por([4], [5]):

$$W_m = \frac{S \sqrt{2 \epsilon_S \psi_S}}{q N_A} \quad (5.2)$$

con:  $\psi_S$  potencial superficial

Dado que el potencial intracristalino ( en el semiconductor) es

$$\psi_B = \frac{kT}{q} \ln \frac{N_A}{n_i} \quad (5.3)$$

con: k la constante de Boltzman,  $n_i$  la densidad de portadores intrínsecos; y, la tensión de encendido, considerando idealmente la tensión de banda plana como cero, es:

$$V_T = \frac{Q_S}{C_O} + 2\psi_B \quad (5.4)$$

donde  $Q_S$  es la carga del semiconductor en inversión fuerte y se expresa como:

$$Q_S = qN_A W_m \quad (5.5)$$

pueden reemplazarse las variables por los valores correspondientes, a saber:

$C_O = 2.61 \times 10^{-4} F/m^2$ ,  $\epsilon_s = 1.036 \times 10^{-10} F/m$ ,  $q = 1.6 \times 10^{-19} \text{coulomb}$ ,  $N_A = 2 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$ ,  
 $n_i = 1.45 \times 10^{10} \text{cm}^{-3}$ ,  $\psi_B \simeq 0.31 \text{voltios}$ ,  $W_m = 0.63 \mu m$ , para obtener:

$$V_T \simeq 1.4 \text{ voltios} \quad (5.6)$$

Este valor de la tensión de umbral se ve modificado por :

a) la tensión de banda plana, que adopta experimentalmente [6], valores negativos, a temperatura ambiente, (fig. 5-2),

b) la temperatura, en ausencia de estímulo gaseoso, o sea con el dispositivo en gas inerte.

Filippini [17], ajusta valores experimentales para la tensión de banda plana a  $V_{FB} \simeq 0.62$ , para Pd en aire seco, a  $150^\circ C$ .

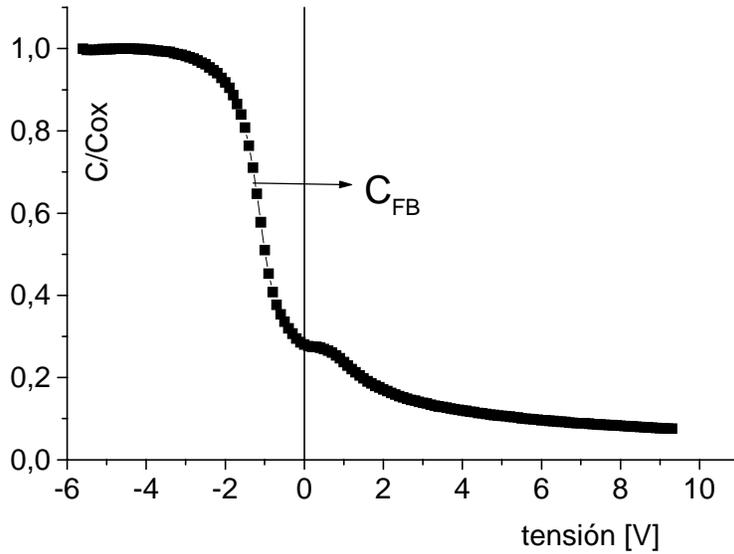


Figura 5-2: C-V para dispositivo (resistividad 4-40  $\Omega/cm$ ) con compuerta de Pd, a temperatura ambiente. La tensión de banda plana es negativa

### Dependencia con la temperatura

La temperatura afecta los parámetros del dispositivo, especialmente la movilidad, la tensión de umbral y de subumbral.

La relación entre la tensión de banda plana y de encendido, ecuación (5.1) es:

$$V_T = V_{FB} + 2\psi_B + \frac{q \sqrt{2 \epsilon_S q N_A (2\psi_B)}}{C_O}$$

Dado que la tensión de banda plana puede escribirse, en su expresión completa (capítulo 3, sección 3.3.3, ecuación(3.5)) como:

$$V_{FB} = \psi_{MS} - \frac{Q_f}{C_{ox}} - \frac{1}{C_{ox}} \int_0^{x_{ox}} \frac{x}{x_{ox}} \rho(x) dx$$

y sin tener en cuenta para este cálculo, los estados de interfaz, descritos por el

tercer término de la expresión, puede escribirse la tensión de encendido como[7]:

$$V_T = \psi_{MS} - \frac{Q_f}{C_{ox}} + 2\psi_B + \frac{q \sqrt{\frac{2 \epsilon_S q N_A (2\psi_B)}{C_O}}}{C_O} \quad (5.7)$$

La función trabajo entre el metal y el semiconductor  $\psi_{MS}$  y las cargas fijas en el óxido  $\frac{Q_f}{C_{ox}}$  no dependen de la temperatura, según Vadasz y Grove[8], de modo que la derivada térmica de la expresión 5.7 se reduce a:

$$\frac{dV_T}{dT} = \frac{d\Psi_B}{dT} \left[ 2 + \frac{1}{C_{ox}} \frac{\epsilon_S q N_A}{\Psi_B} \right]$$

Sze[7] representa gráficamente datos experimentales para la tensión de encendido con la temperatura, para el rango entre  $-50$  y  $150$  °C, y el cociente incremental de la tensión de umbral con la temperatura en función del dopado del Si, con el espesor del óxido como parámetro. Para  $T = 150^\circ C$ , admitiendo la tolerancia especificada para las obleas empleadas, el rango admisible para  $\Delta V_T$  es:

$$-0.3 \leq \Delta V_T \leq -0.1$$

con un promedio de  $\Delta V_T \simeq -0,2$  V

$$V_T(150^\circ C) - V_T(t.ambiente) \simeq -0.2 V$$

dado que por la ec.(5.6), la tensión de encendido a temperatura ambiente es:  $V_T = 1.4V$ , resulta

$$V_T(150^\circ C) \simeq -0.2 V + V_T(t.ambiente) = 1.2V$$

la tensión de encendido se desplaza negativamente a mayor temperatura, para una tensión de banda plana ideal de cero. Considerando el valor de la tensión de banda plana ( $V_{FB}$ ) a  $150^\circ$ , para el caso de Pd-SiO<sub>2</sub>-Si, aproximadamente igual a  $0,62$  V [17],

se obtiene el valor de la tensión de encendido para el caso de MOS con compuerta de Pd:

$$V_T(150^\circ C) \simeq V_T(t.ambiente) - 0.2 V + V_{FB}(150^\circ C) \simeq 1.82V$$

Se comprobó experimentalmente que el ascenso de temperatura atenúa la señal, deformando la curva C-V, y desplazando la tensión de banda plana positivamente y la de encendido negativamente, con el consecuente estrechamiento observado en las curvas C-V a la temperatura operativa ( $150^\circ C$ ).

## 5.2 Experimental

Los dispositivos fueron fabricados según lo expuesto en el capítulo IV “Técnica de Luz Pulsada”, subsección “Experimental”. El fotohaz se obtuvo con un diodo láser de longitud de onda  $\lambda = 638,2$  nm, 3.5 mW de potencia, a 53 mA de corriente, clase IIIA, pulsado sincrónicamente a 1Khz, colimado en la ventana para maximizar la señal, conforme al modelo de corriente lateral [9], [10], [11], [12].

La fotocorriente “u”, se midió resuelta en fase, en unidades arbitrarias[13], sobre la resistencia de carga de 10 K $\Omega$  (figs. 0-1 y 0-2 del capítulo IV), con el dispositivo polarizado a tensión constante de entre 0 y 5 V, correspondiente a regimenes de deserción e inversión, en cámara óptica bajo gas inerte ( $N_2$ ) a una temperatura de  $155^\circ C$ .

La señal se registró con un amplificador lock-in Signal Recovery DSP 7265, a una frecuencia de 1Khz, tras preamplificación por un conversor I-V ad hoc  $< 1pA$  derivados.

El dispositivo fue polarizado y estabilizado a la temperatura de operación durante 8 horas en gas inerte, y expuesto luego al estímulo, en distintas concentraciones, en ciclos sucesivos de carga y descarga.

### 5.3 Detección de H<sub>2</sub> mediante dispositivos con compuerta de Pd

Trabajos pioneros informaron la viabilidad para detección de gases[14],[15],[16], con dispositivos MOS, mediante medidas capacitivas y fotoamperométricas.

Las medidas de luz pulsada sobre dispositivos con compuerta de Pd, se realizaron, a temperaturas de 155°C y 151°C, polarizando la compuerta a tensión constante, a saber:

- 2V, que para la dependencia de  $u$  con  $v_{\text{polarización}}$ , a 155°C, en gas inerte, (fig.5-3), corresponde a una tensión a media escala.

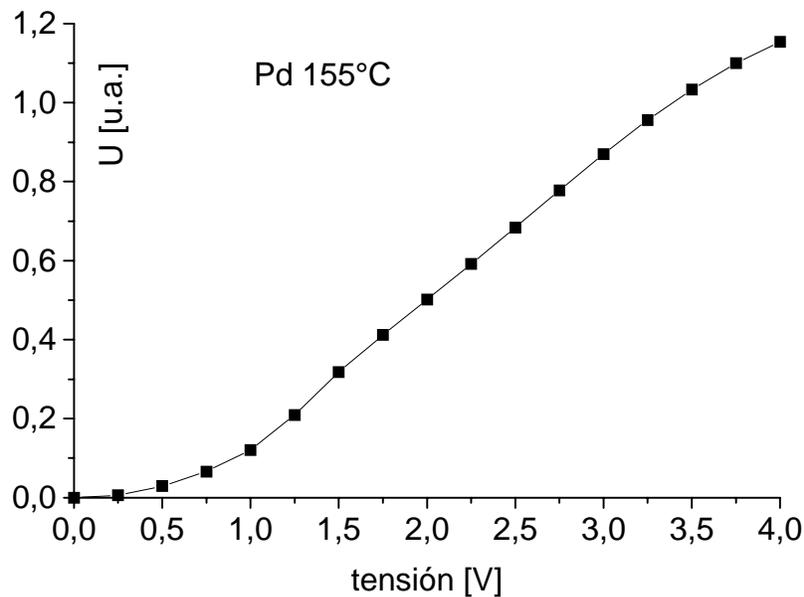


Figura 5-3: Dependencia de la fotocorriente con la polarización para MOS con compuerta de Pd, ventana de 1 mm, haz de 0.2 mm de diámetro y distancia focal 5.0 cm, en atmósfera inerte a 155°C

- 1.4, 1.6, 1.8, 2.5 y 3.3 voltios a 151°C, los tres primeros próximos a la tensión de encendido y los dos últimos por encima de este límite (fig.5-4).

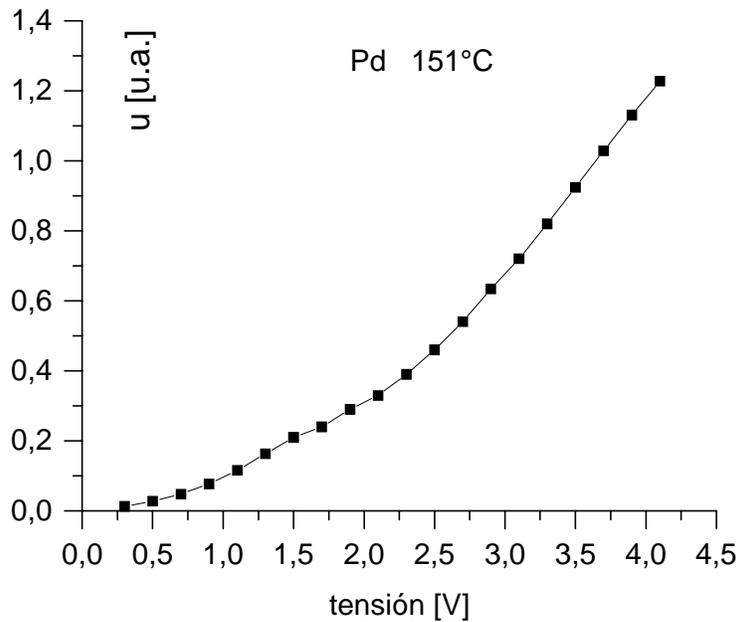


Figura 5-4: Dependencia de la fotocorriente con la tensión de polarización para MOS con compuerta de Pd, ventana de 1 mm, haz de 0.2mm de diámetro y distancia focal 5.0 cm,  $R_L = 10 \text{ K}\Omega$ , en atmósfera inerte a  $151^\circ\text{C}$

### 5.3.1 Procedimiento de lectura y registro de respuesta y sensibilidad

Similarmente al caso de capacitores MOS [17], dos procedimientos de lectura son posibles para obtener el desplazamiento en tensión de la señal, a partir de la fotocorriente en unidades arbitrarias:

- modo realimentado [18], si la tensión de polarización se controla por un circuito PID para mantener la fotocorriente constante,

- registro de fotocorriente a tensión de polarización constante[19]. Se implementó la segunda alternativa, a cuyo fin, a temperatura de operación y sin estímulo químico, se relevó una curva de fotorespuesta en función de tensión de polarización y se obtuvo la pendiente en el entorno de la tensión de polarización elegida.

El corrimiento  $\Delta V$  para cada valor de fotocorriente “u” obtenido, a la tensión de referencia fue calculado, a partir de u, para las curvas de carga y descarga.

### 5.3.2 Dependencia temporal de la fotocorriente, a polarización constante, por exposición cíclica a estímulo químico

De la fotocorriente u, medida en función del tiempo, se calculó el desplazamiento en tensión equivalente, para el MOS de Pd, expuesto cíclicamente, a atmósferas controladas de H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>:

a) a 2V, en H<sub>2</sub> a concentraciones de 10, 50 y 100 ppm en el gas portador (N<sub>2</sub>), fig. 5-5, en ciclos de carga y descarga de 30 minutos, a 155°C, con 100 cm<sup>3</sup>/seg de flujo total.

b) a 1.4, 1.6, 1.8, 2.5 y 3.3 voltios en H<sub>2</sub> a concentraciones de 50 y 100 ppm en el gas portador (N<sub>2</sub>), figs 5-6, 5-7, y 5-8, en ciclos de carga y descarga de 20 minutos, a 151°C, con 100 cm<sup>3</sup>/seg de flujo total.

### 5.3.3 Resultados y discusión

Históricamente [20], [21], [22] se explicaron los corrimientos en tensión,  $\Delta V$ , en función del tiempo y de la concentración de H<sub>2</sub> en el gas portador (N<sub>2</sub>) como correspondientes con estados de adsorción ocupados por dipolos, provenientes de la disociación de la molécula de hidrógeno, establecidos en la interfaz del dióxido con el metal, que serían dominantes, según algunos autores ([23]), en la respuesta del sensor.

En este modelo de disociación de moléculas de H<sub>2</sub> en la superficie del metal catalítico, los átomos adsorbidos se ionizan a H<sup>+</sup>, difunden a través de la película de Pd, y se adsorben en la interfaz óxido-metal.

La caída de tensión en la capa dipolar, es proporcional a la ocupación de los sitios de adsorción (cap.1):

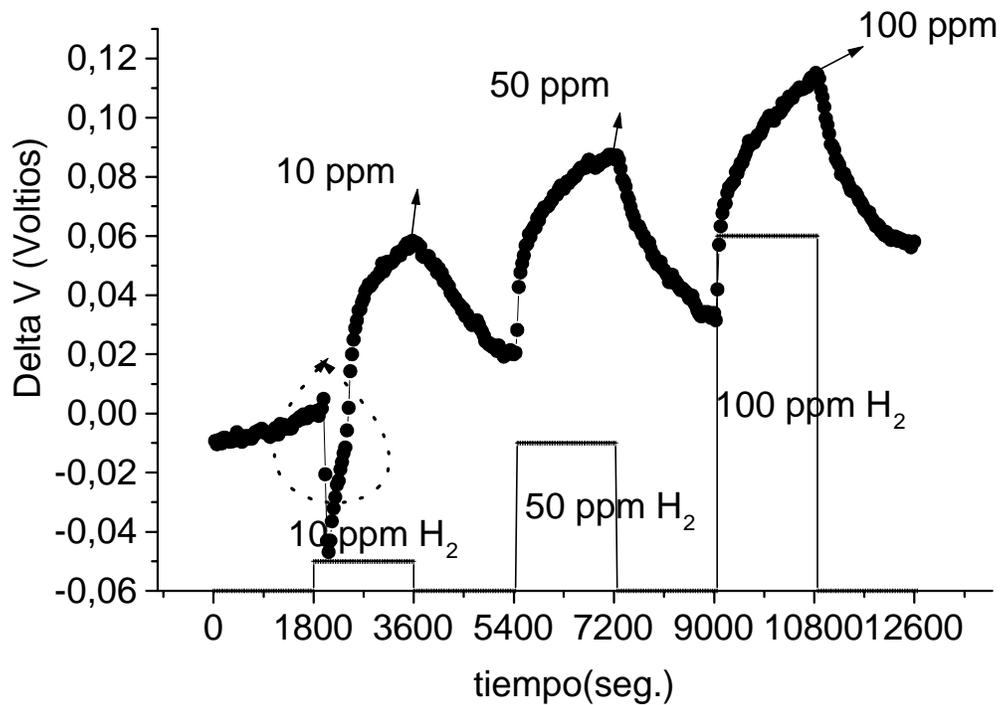


Figura 5-5: Dependencia temporal del corrimiento en tensión de dispositivo de Pd polarizado a 2 voltios. El estímulo ( $H_2$ ) fue de 10,50 y 100 ppm en  $N_2$  ( $100 \text{ cm}^3/\text{seg}$  de flujo total).

$$\Delta V = \Delta V_{\max} \theta \quad (5.8)$$

donde :  $\Delta V_{\max}$  es el corrimiento máximo en tensión, que se alcanza con el detector saturado, y  $\theta$  es el recubrimiento de la interfaz.

En la fig.5-9 se representan los datos experimentales  $\Delta V$  vs. concentración de  $H_2$ , sobre la isoterma de Langmuir, para el dispositivo polarizado a 2V, demostrando que los valores de  $\theta$  se vinculan con la presión parcial de hidrógeno conforme a la isoterma (ec. (1-1), cap.1) de adsorción.

Para 2 V de polarización, se obtuvieron corrimientos del orden de 120 mV, 90

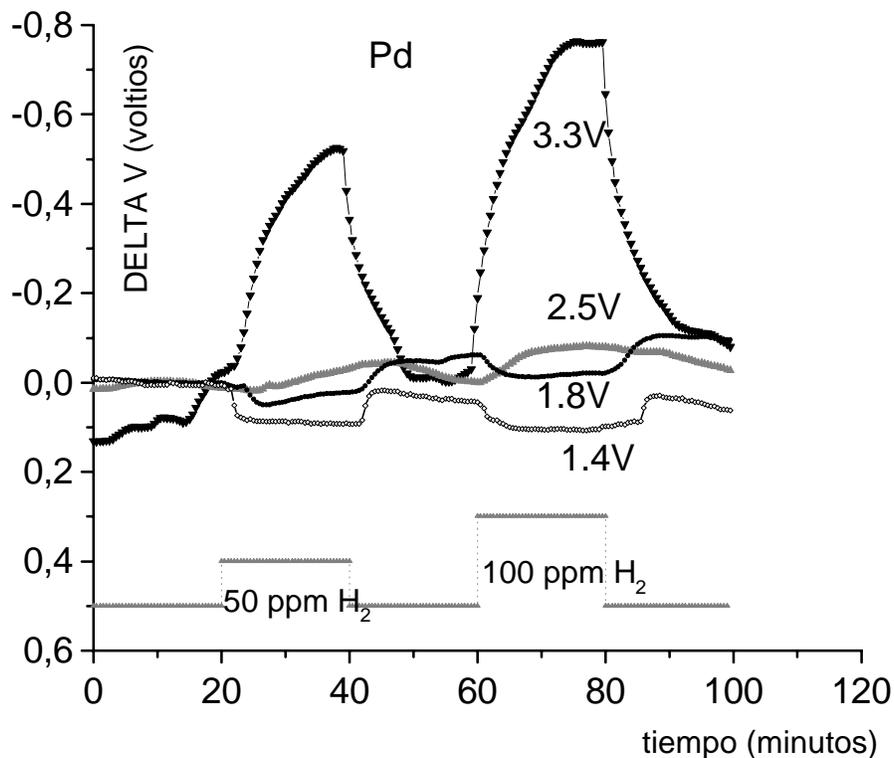


Figura 5-6: Dependencia temporal del corrimiento en tensión para dispositivo de Pd, polarizado a 1.4, 1.8, 2.5 y 3.3 voltios. El estímulo ( $H_2$ ) fue de 50 y 100 ppm en  $N_2$ , en ciclos de carga y descarga de 20 minutos. A 3.3 V se manifiestan las transientes asociadas al transporte de hidrógeno a la interfaz Pd-SiO<sub>2</sub>

mV, y 60 mV para 100, 50, y 10 ppm, respectivamente, de  $H_2$  en  $N_2$ , concordantes con los publicados en condiciones experimentales similares [17] [19], donde se empleó un barrido en superficie del fotohaz sobre capacitores con compuertas discretas, que exponen el dieléctrico, exhibiendo mayores respuestas de fotocorriente en el dieléctrico desnudo[10].

La magnitud de los desplazamientos medidos a 2 V, concuerdan con lo informado en investigaciones previas[17], sin embargo, el signo de la respuesta, que revela desplazamientos positivos de la tensión de banda plana frente a estímulo de hidrógeno, es

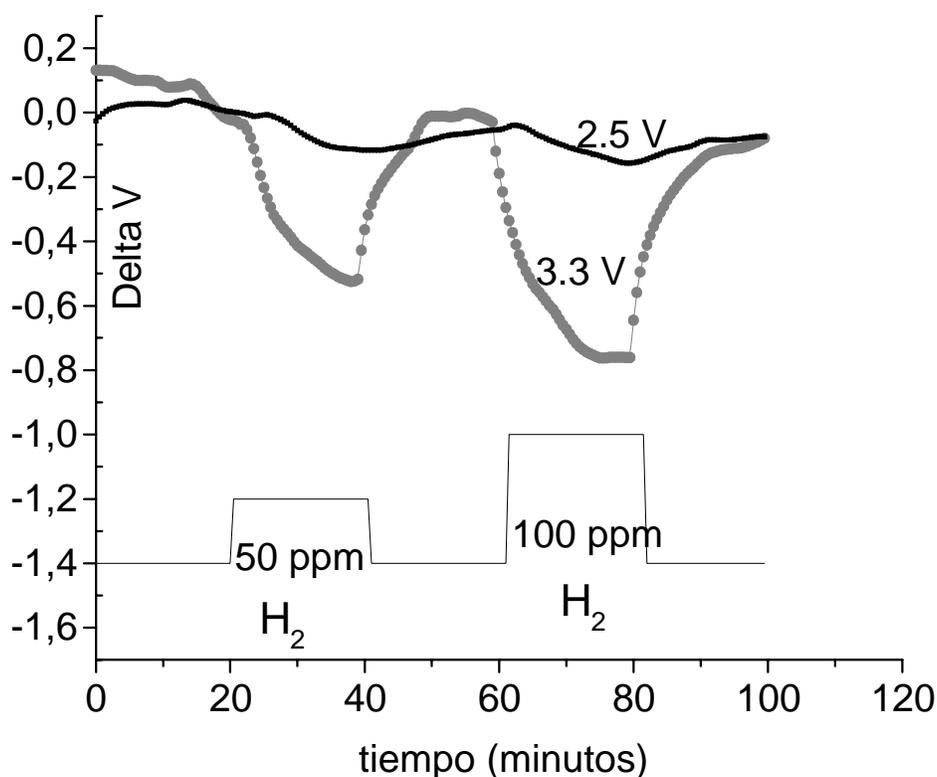


Figura 5-7: Dependencia temporal del corrimiento en tensión, con dispositivo de Pd, polarizado a a 3.3 y 2.5 voltios. El estímulo ( $H_2$ ) fue de 50 y 100 ppm en  $N_2$ , en ciclos de carga y descarga de 20 minutos.

opuesto al informado. Un relevamiento detallado de la respuesta a  $H_2$ , con tensiones de polarización crecientes (figs.5-6, 5-7, 5-8), corroboró que tanto el signo como su magnitud son dependientes de la polarización. Dado el rango dinámico definido por la potencia del láser y la geometría del dispositivo, las mediciones se realizaron a tensiones de polarización entre 1.4 y 3.5 voltios.

El transitorio de la exposición a 10 ppm de  $H_2$ , destacado en líneas punteadas en la fig.5-5, es debido al estado de carga inicial del dispositivo, y fue observado también, en experimentos de otros investigadores[26]

Los cálculos realizados en la sección (5.1.2), aproximan una tensión de encendido

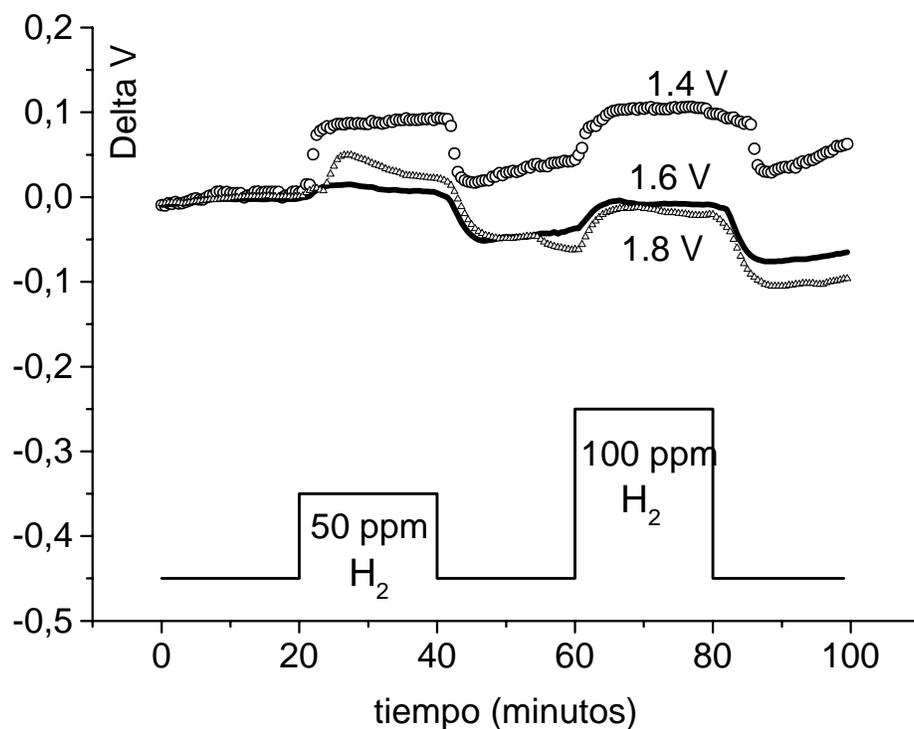


Figura 5-8: Dependencia temporal del corrimiento en tensión, con dispositivo de Pd, polarizado a 1.4; 1.6, 1.8 voltios. El estímulo fue de 50 y 100 ppm de H<sub>2</sub> en N<sub>2</sub>, en ciclos de carga y descarga de 20 minutos

de 1.9 V, a 150°C, en aire sintético. En el rango de tensiones de polarización entre 1.4 y 2 voltios se obtienen respuestas, o sea diferencias entre la señal con y sin estímulo químico, negativas, y, para tensiones mayores a 2 V las respuestas son positivas, o lo que es equivalente, los desplazamientos en tensión son positivos entre 1.4 y 2 V, en tanto que negativos a tensiones de polarización mayores (2.5 y 3.3V). La dependencia de  $\Delta V$  en signo, así como en sensibilidad, con la polarización demuestra que el estímulo químico no se limita a desplazar la característica u-V sobre el eje de abscisas, sino que modifica su pendiente, (fig. 5-10), consistentemente con cambios de comportamiento del dispositivo, alrededor de la tensión de encendido, atribuibles a cambios en el estado

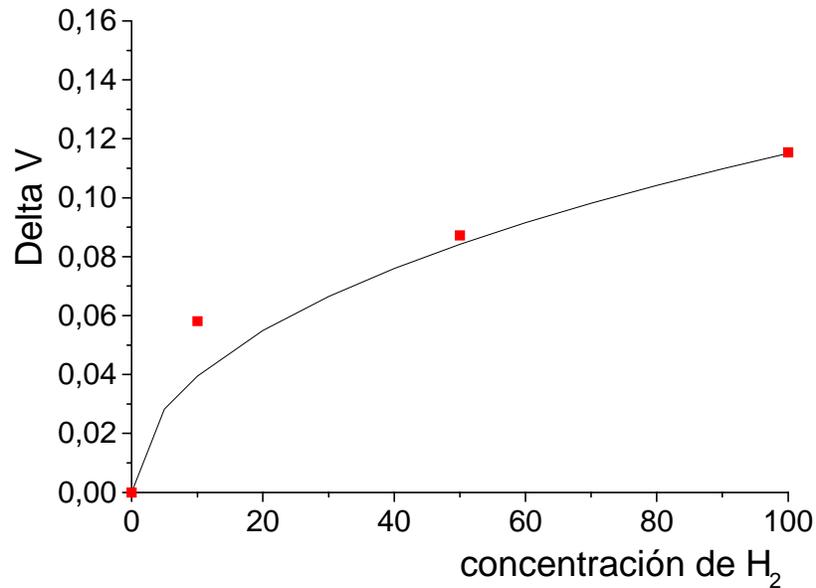


Figura 5-9:  $\Delta V$  (10, 50 y 100 ppm) como función de concentración de  $H_2$ , comparados con la isoterma de Langmuir, para el dispositivo polarizado a 2V.

de carga.

Filippini [17], modela sus experimentos conforme al circuito propuesto por Engstrom[13] fig.(4.2), con parámetros escalares ajustables para la tensión de banda plana ( $V_{FB}$ ) y la densidad de carga en la interfaz del dieléctrico y el semiconductor ( $S$ ), para calcular la señal conforme al modelo de corriente lateral[10], que describe el refuerzo de la señal en el borde de la compuerta, con el circuito de la fig. (4.8) discutido en el cap.IV

La descripción de la sensibilidad a  $H_2$ , en este caso, es la invocada por Holmberg[11], quien atribuye a los átomos de hidrógeno la capacidad de adsorber sobre el aislador por transporte desde el metal catalítico de la compuerta. Este efecto de derrame (“spillover”), justificaría un aumento de la capacidad del dispositivo, tipo “p”, en el régimen de inversión, cuando es expuesto a  $H_2$ , por cambios en las propiedades del  $SiO_2$ , mediando transferencia de carga del metal al óxido. Dado que en MOS “p”, tensiones de polarización positivas inducen inversión, el semiconductor, en la interfaz con el

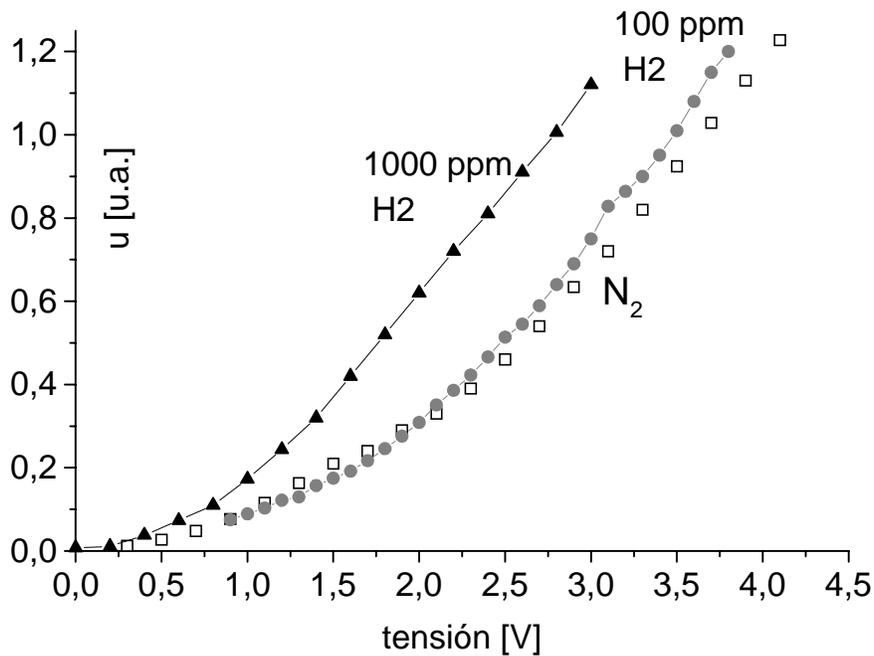


Figura 5-10: Dependencia de la fotocorriente  $u$  con la tensión de polarización para MOS de Pd en  $N_2$  y  $N_2/H_2$  en 100 y 1000 ppm. A 100 ppm,  $u$  cruza la curva de  $N_2$  alrededor de 2 voltios, valor de la tensión de encendido a  $150^\circ C$ . El cambio de pendiente es más pronunciado a menor concentración.

óxido, presenta una capa de inversión, frente a una zona de deserción, generada por portadores mayoritarios cuando se polariza desde tensiones negativas (acumulación) a tensiones positivas, cuyo máxima profundidad es  $W_m$  (ec. 5.2).

Según este modelo, la capa de inversión, se extendería, conforme a las cargas positivas que, en el óxido, se mueven fuera del aislante adyacente al metal, por efecto del derrame de los átomos de hidrógeno. Holmberg señala que si las cargas sobre el óxido fueran negativas este efecto no tendría lugar. Esta afirmación se ve desvirtuada por la demostrada [26], [27] sensibilidad de compuertas de Au a  $NO_2$ , cuya adsorción no disociativa [28], induce desplazamientos positivos en las características C-V, así como de la señal  $u$  con polarización (fig 5-11), opuestos a los observados para Pd/ $H_2$ .

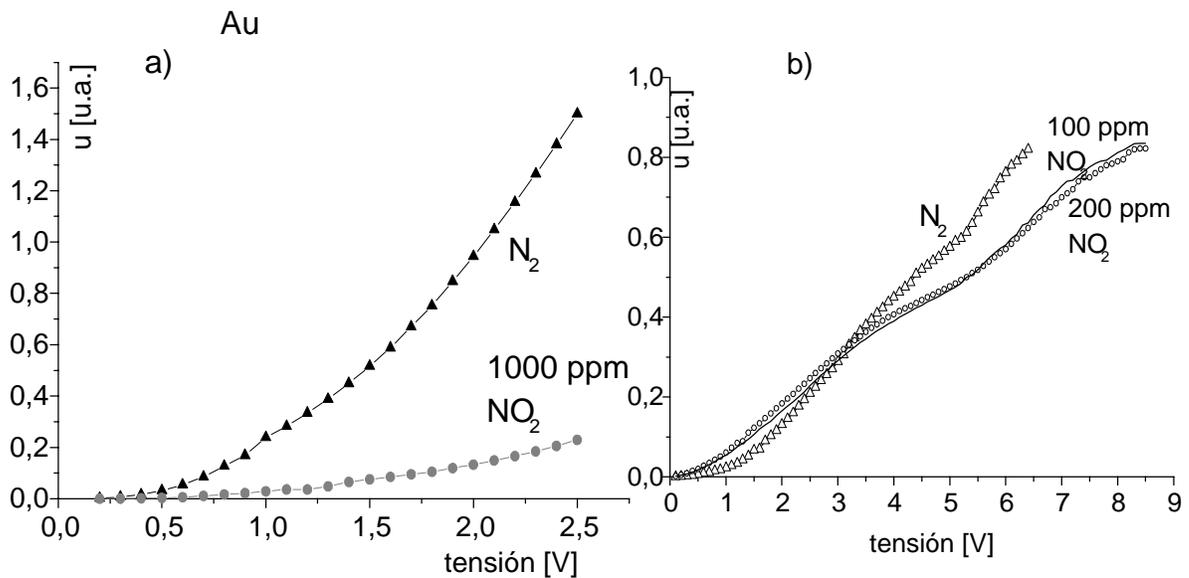


Figura 5-11: Capacitor MOS Au-SiO<sub>2</sub>-Si, espesor Au = 50 nm,  $x_{ox}$  = 130 nm y ventana de 1mm. a) A 1000 ppm de NO<sub>2</sub>, la señal de fotocorriente aparece desplazada positivamente respecto de la de gas inerte ( $\Delta V > 0$ ). b) Las curvas de fotocorriente a 100 y 200 ppm de NO<sub>2</sub>, cruzan la de N<sub>2</sub> a 3 V

Tanto la teoría de corriente lateral como el "derrame" del H<sub>2</sub> en el óxido desde la compuerta de Pd, justifican ampliamente el realce de la señal en la interfaz del semiconductor con el SiO<sub>2</sub>, con un circuito equivalente idéntico al empleado para calcular los estados de interfaz, desde el régimen de deserción al de inversión débil, ya adoptado por otros investigadores[29], [30], [31].

La aplicación de un modelo caracterizado únicamente por la tensión de banda plana y la densidad de carga negativa en la interfaz del semiconductor con el dieléctrico, resumido en el apéndice, permitió optimizar los parámetros del circuito y las dimensiones de la muestra para obtener un mejor compromiso entre señal, respuesta y rango

dinámico. Sin embargo, no alcanza para explicar lo observado en los experimentos, a saber: los cambios de pendiente en las curvas de fotocorriente vs. tensión de polarización y la sensibilidad dependiente de la tensión de polarización, compatible con el estado de carga preexistente en el dispositivo, modificado por la tensión de polarización y el arribo del analito a la interfaz metal-óxido.

$V_{\text{puerta}}$ voltios	$\Delta V$ voltios	N (cargas [ $\text{cm}^{-2}$ ] en interfaz metal óxido)	$\Delta V_{\text{FB}}$ voltios	$\Delta V_{\text{T}}$ voltios	$C_{\text{total}}$ [ $\text{F}/\text{m}^{-2}$ ]
1.4	0.071	$1.2 \times 10^{10}$	0.071	0.071	$1.29 \times 10^{-4}$
1.6	0.074	$1.2 \times 10^{10}$	0.074	0.074	$1.29 \times 10^{-4}$
1.8	0.093	$1.5 \times 10^{10}$	0.093	0.093	$1.31 \times 10^{-4}$
2	0.120	$1.9 \times 10^{10}$	0.120	0.120	$1.33 \times 10^{-4}$
2.5	-0.157	$2.5 \times 10^{10}$	-0.157	-0.157	$1.25 \times 10^{-4}$
3.3	-0.681	$11 \times 10^{10}$	-0.681	-0.681	$1.25 \times 10^{-4}$

Figura 5-12: En un CMOS de Pd-SiO<sub>2</sub>-Si, ventana de 1mm, a 100 ppm de H<sub>2</sub>, según la tensión de polarización; el desplazamiento inducido por la llegada del analito a la interfaz metal-óxido; el n° de cargas de interfaz neutralizadas o creadas en el semiconductor por la llegada de los átomos de hidrógeno a la interfaz metal-óxido; el desplazamiento de la tensión de banda plana; el desplazamiento de la tensión de encendido; y la capacidad total del dispositivo incluyendo la capacidad de los estados de interfaz en los regímenes de deserción e inversión débil

La Tabla 5-12 resume los cálculos para interpretar el comportamiento del dispositivo con la llegada del estímulo en distintas condiciones de polarización, en términos del tratamiento usual para estados de interfaz de MOS. La concentración elegida para estos cálculos ilustrativos es de 100 ppm en todos los casos.

En la primera columna de la tabla se enumeran los valores de la tensión de compuerta y en la segunda los desplazamientos en tensión, negativos para corrimientos de

la curva hacia valores menos positivos, en el eje de abscisas. Los valores calculados de las cargas positivas provenientes de la disociación de hidrógeno molecular en la interfaz metal-óxido, vinculadas con la neutralización o creación de cargas en los estados de interfaz, se listan en la tercera columna.

La intervención de los estados de interfaz es determinante para el comportamiento de estos dispositivos; en primer lugar, porque el potencial de superficie depende de la distribución de los estados en la banda de energías del semiconductor de una manera complicada y no es fácil deducir una expresión que describa sus efectos, [31]; más aún, conforman a la tensión de compuerta en un rango importante de polarización, desde la tensión de banda plana, cuando la densidad de los portadores mayoritarios aumenta, favoreciendo una captura más rápida con constantes de tiempo más cortas ([32]).

La convención utilizada para los estados de interfaz es la usual en la teoría de semiconductores ([33],[34]) : estados donores son aquellos que, ocupados por electrones son neutros y desocupados positivos, y aceptores los que, vacantes son neutros y ocupados por electrones negativos. Consecuentemente, la disminución de la ocupación de estados tanto donores como aceptores implica agregar cargas positivas para los donores, y/o la reducción de cargas negativas para los aceptores, y su recíproca: el aumento de la ocupación para cualquiera de los dos estados implica la reducción de cargas positivas para los donores y/o el agregado de cargas negativas para los aceptores.

Los desplazamientos de la tensión de banda plana y los desplazamientos de la tensión de encendido<sup>1</sup>, para cada tensión de polarización y para cada uno de los desplazamientos en el eje de las tensiones se listan en la cuarta y quinta columnas.

El desplazamiento de la tensión de banda plana corresponde al de la curva  $u$  vs.  $v$  ante estímulo, y para la tensión de encendido, se considera que ésta aumenta con las cargas de estados de interfaz, puesto que, entre tensión de polarización cero y la tensión de encendido, éstas deben ser consideradas y contadas como cargas fijas[31], y por tanto sumadas a la carga de la región de deserción, en ese regimen del dispositivo.

---

<sup>1</sup>El desplazamiento de la tensión de encendido se calcula de :  $\Delta V_T = qN/c_{ox}$ [36]

Este efecto, no sólo desplaza la tensión de encendido, como se observa en la tabla, sino que disminuye la corriente que pasa por la resistencia de carga  $R_L$ , por el aumento de la capacidad correspondiente a los estados de interfaz,  $C_{SS}$ , que es una rama del circuito de la fig.4.2, responsable de la disminución de la señal y del desplazamiento de la curva hacia valores de tensión más positivos.

De la capacidad total del dispositivo, da cuenta la sexta columna de la tabla, calculada a partir de:

la capacidad de los estados de interfaz [35],

$$C_{SS} = N_{SS} q \quad (5.9)$$

donde:  $N_{SS}$  en  $[\text{cm}^{-2}]$  es el número de cargas positivas creadas por la disociación e ionización de  $\text{H}_2$  (tercera columna),  $q$  carga electrónica  $=1.6 \times 10^{-19}$  coulomb;

la capacidad debida a la zona de deserción, considerando la máxima profundidad  $W_m$

$$C_D = \frac{\varepsilon_{\text{Si}}}{W_m} \quad (5.10)$$

donde:  $\varepsilon_{\text{Si}}$  permitividad del Si  $= 1.036 \times 10^{-10}$  F/m, y el ancho de la región de deserción a  $150^\circ\text{C}$ :  $W_m = .43 \mu\text{m}$ , por lo que la capacidad de la zona de deserción (carga espacial) a  $150^\circ\text{C}$  es :  $C_D = 2.4 \times 10^{-4} \text{F/m}^2$

el paralelo de capacidad de los estados de interfaz y de la zona de deserción (cap.III, ec.(3.37))

$$C_P = C_{SS} + C_D \quad (5.11)$$

por lo que la capacidad total (cap.III, fig. (3.4)) es :

$$\frac{1}{C_T} = \frac{1}{C_{ox}} + \frac{1}{C_P} \quad (5.12)$$

donde :  $C_{ox}$  capacidad del aislante  $= 2.61 \times 10^{-4} \text{F/m}^2$

**Conclusiones** Con el dispositivo polarizado hasta la tensión de encendido,  $V \simeq 1.9$  V, los desplazamientos en tensión, para 100 ppm de  $H_2$  son positivos.

Las cargas positivas, en la interfaz metal - óxido, provenientes de la disociación e ionización de hidrógeno molecular, deben tener su imagen especular en la de  $SiO_2/Si$  para mantener neutralidad de carga a ambos lados del dieléctrico. Dado que el canal de inversión se instala en la tensión de encendido, si el dispositivo se polariza a una tensión menor, disminuye la ocupación de los estados de interfaz, proporcionando la carga negativa necesaria para compensar la positiva en la interfaz metal-óxido, constituyendo una capacidad, correspondiente a los estados de interfaz, que disminuye la señal, y aumenta la carga positiva en el semiconductor.

Las cuatro primeras filas de la tabla, revelan que las cargas creadas en la superficie del semiconductor, por las cargas positivas en la interfaz óxido-metal, son:  $1.2 \times 10^{10}$ ,  $1.2 \times 10^{10}$ ,  $1.5 \times 10^{10}$  y  $1.9 \times 10^{10} \text{ ev}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ .

Según calculos de Wieder[32], la densidad de estados de interfaz es del orden de  $10^{11} \text{ ev}^{-1} \text{ cm}^{-2}$  hasta media banda <sup>2</sup> y, dado que las cargas requeridas en la superficie del semiconductor se extraen de los estados de interfaz para dar lugar a la capacidad  $C_{ss}$  del circuito de Engstrom[13] (fig. 4.2), aumentan la capacidad total del dispositivo, respecto a la calculada para esa tensión en ausencia de estímulo, y disminuyen la corriente de desplazamiento a través de la resistencia de carga  $R_L$ .

Por oposición, a tensiones de polarización ligeramente mayores que las de encendido, existen portadores libres en el canal de inversión, y, a medida que se completan los sitios de adsorción en la interfaz compuerta- $SiO_2$ , por arriba del estímulo, se requieren más cargas negativas en el semiconductor, por lo que el dispositivo contiene mayor cantidad de portadores minoritarios que los que corresponden a la tensión de polarización sin estímulo y la señal aumenta, dando lugar a desplazamientos  $\Delta V$  negativos.

Dado que la capacidad  $C_{sc}$  de la región de carga espacial, aumenta exponencialmen-

---

<sup>2</sup>Se conoce como estado de media banda -“mid-gap”- al de inversión débil, es decir cuando el potencial superficial es aproximadamente igual al potencial intracristalino,  $\Psi_S = \Psi_B$

te con  $\Psi_S$  ( $C_{SC} \simeq \frac{\partial Q_S}{\partial \Psi_S}$  (cap.2, ec.(2.16)) y  $Q_S \simeq -e \frac{q\Psi_S}{2kT}$ ), la capacidad de los estados de interfaz es pequeña y puede despreciarse[31] , y la capacidad total aproximarse por la serie de Cox y Csc. A tensiones superiores, la capacidad total vuelve a ser la del aislante, cuando la frecuencia es suficientemente baja (hasta 1000 Hz según Grove[37], y con límites de frecuencia bastante inferiores según Nicollian[38] ), o cuando la temperatura supera los 100 °C. Dado que la capacidad total del circuito se aproxima a la del aislante, la señal aumenta y se obtienen desplazamientos negativos para la tensión de banda plana y de encendido.

La ausencia de transientes de transporte de masa (fig. 5-8) por debajo de la tensión  $V_T$ , demuestra que en este regimen la cinética de adsorción y difusión del analito, no constituye la etapa control del proceso. Los tiempos de respuesta y relajación son en cambio del orden del intervalo de muestreo (30 seg) y reflejan, por ende, fenómenos electrónicos que pueden asociarse a la recombinación de estados de superficie. Asimismo el estado estacionario que se alcanza, evidencia saturación, por la carencia de proporcionalidad entre respuesta y estímulo. Esta situación se revierte en la tensión de media banda (fig. 5-5) cuando, aunque preservando la inversión de respuesta, el modo transiente está completamente desarrollado y no existe evidencia de saturación. Este carácter se extiende al comportamiento por encima de  $V_T$  con respuestas canónicas hasta alcanzar la saturación química ( $\theta = 1$ )

## 5.4 Detección de H<sub>2</sub> con dispositivos con compuerta de Mo

### 5.4.1 Introducción

La técnica de luz pulsada se empleó para caracterizar sensibilidad a H<sub>2</sub> en capacitores MOS con compuertas de Mo, para complementar las medidas capacitivas C-V (cap. 3, sección (3.3.3)) previas.

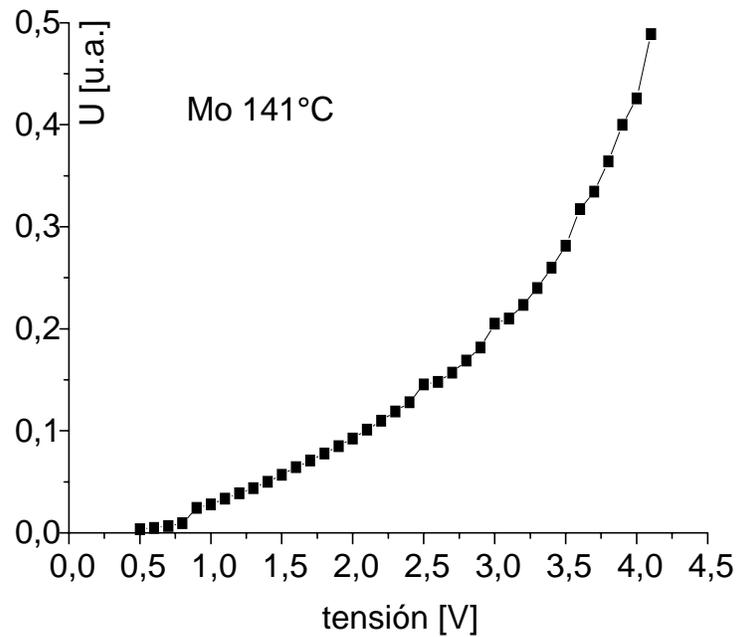


Figura 5-13: Dependencia de la fotocorriente  $u$  con polarización para un dispositivo MOS con compuerta de Mo, a  $141^{\circ}\text{C}$

### 5.4.2 Experimental

La dependencia de  $u$  con la polarización en atmósfera inerte (fig.5-13) se midió siguiendo el procedimiento detallado para dispositivos con compuertas de Pd. Se registraron, asimismo, los desplazamientos en tensión ( $\Delta V$  vs. tiempo), para tensión de polarización 3.1V, a  $141^{\circ}\text{C}$ , fig. 5-14

### 5.4.3 Discusión

Los detectores estudiados son capacitores MOS, y por lo analizado en capítulos precedentes, el proceso de detección involucra un cambio en el estado de carga del dispositivo. Dado que la carga se acumula a ambos lados del dieléctrico, el rango dinámico está condicionado por la carga que pueda acumular el dispositivo, y, como predice la teoría

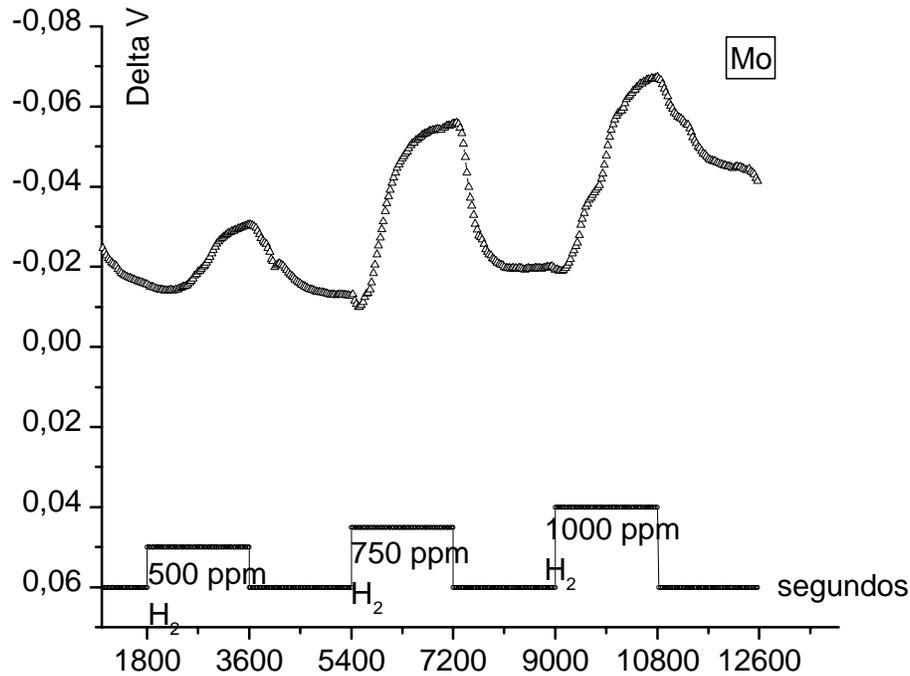


Figura 5-14: Desplazamientos en tensión (voltios) vs. tiempo (segundos) para dispositivo de Mo polarizado a 3.1 voltios y 141°C. El estímulo (H<sub>2</sub>) fue de 500, 750 y 1000 ppm en N<sub>2</sub>, en ciclos de carga y descarga de 30 minutos

de MOS, variable, debido a la dependencia del potencial superficial con la tensión de polarización, determinante de cada régimen del dispositivo. (Tabla I, del apéndice).

Muller [39] calcula, para tensiones superiores a la de encendido, en régimen de inversión, una densidad superficial de electrones del mismo orden de magnitud que la densidad de átomos donores (por unidad de área). Aún cuando, para cálculos precisos de la densidad superficial de electrones, sería necesario conocer el perfil de dopaje; suponiendo distribución uniforme, Muller calcula la densidad superficial como  $N_A^{(2/3)}$ , lo que aproxima una densidad de electrones del orden de  $10^{11} \text{ cm}^{-2}$ , para las muestras empleadas en esta investigación.

El equilibrio de cargas a ambos lados del dieléctrico, requiere que la máxima respuesta corresponda al número de cargas negativas provenientes de los estados de interfaz,

o de los electrones en el canal, según sea la tensión de polarización, inferior o superior a la de encendido, respectivamente.

La correspondencia entre este rango dinámico eléctrico para el dispositivo y la respuesta química, depende de la habilidad del material de compuerta para adsorber e ionizar el analito. Dado que el Mo tiene una entalpía de adsorción cuatro veces mayor que los metales del grupo VIII (Pd, Ni, Pt) [24], el número de sitios de adsorción activos ( $\theta$ , cap.1, ec.(1.10)) es proporcionalmente menor, requiriendo presiones parciales mayores de  $H_2$  para una señal equivalente. Esta extensión del rango dinámico químico tiene utilidad práctica frente a  $H_2$ , cuyo límite de detonación en aire es del 4% y, por tanto, en gran exceso del límite de saturación de 200 ppm de los dispositivos de Pd; en cualquier caso, se alcanza necesariamente a costa de sensibilidad disminuída.

Asimismo las energías de activación son mayores para Mo que para Pd, porque contienen la entalpía de adsorción, reduciendo las constantes cinéticas específicas y aumentando los tiempos de respuesta y relajación.

Consecuentemente, aunque el dispositivo no satura sus sitios de adsorción disponibles a  $150^\circ C$ , no es práctico disminuír sustancialmente la temperatura operativa, porque los fenómenos de transporte se tornan excesivamente lentos.

Se observa en las dos concentraciones mayores, 750 y 1000 ppm, fig.5-14, insinuarse el estado estacionario del dispositivo, así como desplazamientos negativos de tensión, consistentes con crecimiento de la señal con estímulo, compatibles con disociación molecular e ionización del hidrógeno en la compuerta catalítica de Mo, de modo enteramente análogo a los dispositivos de Pd.

A tensiones de polarización mayores que la de encendido, la curva  $u$  vs.  $v$  del dispositivo con estímulo, se desplaza hacia valores negativos de tensión, disminuyendo las tensiones de encendido y banda plana, tal como sucede con el  $H_2$  en Pd.

## En Resumen...

En este capítulo se expusieron

-Antecedentes experimentales que condujeron a la elección de la configuración final de los parámetros de medición para el sensado de gases mediante fotovoltaje: resistencia de carga  $R_L$ ; rango de tensión de polarización; temperatura.

-Dependencia de la tensión de encendido con la tensión de banda plana y la temperatura.

-Procedimientos de lectura y registro de fotocorriente y sensibilidad para MOS de Pd-SiO<sub>2</sub>-Si.

-Dependencia de la fotocorriente con la tensión de polarización para dispositivo con compuerta de Pd a 155, y 151°C.

-Curvas de sensibilidad de dispositivo de Pd-SiO<sub>2</sub>-Si con ventana de 1 mm y haz pulsado a 1Khz, por exposición cíclica de 30 minutos a estímulo de 10, 50 y 100 ppm de H<sub>2</sub> en N<sub>2</sub>, con flujo de 100 cm<sup>3</sup>/seg a 155°C, en tensión de polarización de 2 V; y por exposición cíclica de 20 minutos a estímulo de 50 y 100 ppm de H<sub>2</sub> en N<sub>2</sub>, con flujo de 100 cm<sup>3</sup>/seg a 151°C, en tensiones de polarización de 1.4, 1.6, 1.8, 2.5 y 3.3 V.

-Curva de dependencia de fotocorriente con tensión de polarización en N<sub>2</sub>; y a 100, y 1000 ppm de H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> para MOS de Pd.

-Curva de dependencia de fotocorriente con tensión de polarización en N<sub>2</sub>; y a 100, 200 y 1000 ppm de NO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> para MOS de Au-SiO<sub>2</sub>-Si.

-Cálculo de número de cargas creadas o neutralizadas en la interfaz dieléctrico-semiconductor por la presencia de estímulo en la interfaz metal-dieléctrico; desplazamientos de la tensión de banda plana y de encendido, para dispositivos de compuerta de Pd, a 100 ppm de H<sub>2</sub> en N<sub>2</sub>

-Detección de H<sub>2</sub> en dispositivos con compuerta de Mo.

-Dependencia de la fotocorriente con la tensión de polarización para dispositivo con compuerta de Mo a 141°C.

-Curvas de sensibilidad de dispositivo de Mo-SiO<sub>2</sub>-Si con ventana de 1 mm y haz pulsado a 1Khz, por exposición cíclica de 30 minutos a estímulo de 500, 750 y 1000 ppm de H<sub>2</sub> en N<sub>2</sub>, con flujo de 100 cm<sup>3</sup>/seg a 141°C, en tensión de polarización de 3.1V.

# Ecuaciones Relevantes

Tensión de banda plana, considerando las cargas móviles en el óxido y los estados de interfaz::

$$V_{FB} = \psi_{MS} - \frac{Q_f}{C_{ox}} - \frac{1}{C_{ox}} \int_0^{x_{ox}} \frac{x}{x_{ox}} \rho(x) dx$$

Tensión de encendido:

$$V_T = V_{FB} + 2\psi_B + \frac{q \frac{2 \epsilon_S q N_A (2\psi_B)}{C_O}}{C_O}$$

Ancho máximo de la zona de deserción:

$$W_m = \frac{S \frac{2 \epsilon_S \psi_S}{q N_A}}{q N_A}$$

Potencial intracristalino:

$$\psi_B = \frac{kT}{q} \ln \frac{N_A}{n_i}$$

# Bibliografía

- [1] Lundstrom I., Shivaraman M, Svensson C., “Chemical reactions on palladium surfaces studied with Pd-MOS structures”, Surf. Sci.,64,(1977), pp.141-144
- [2] Cassidy J., Pons S., Janata J., “Hydrogen response of palladium coated suspended gate field effect transistor”, Anal. Chem., 58,(1986), pp. 1757-1761
- [3] Sze S.M. “Physics of Semiconductors Devices” John Wiley and Sons. 2nd edition.1981, 442
- [4] Sze S.M. “Physics of Semiconductors Devices” John Wiley and Sons. 2nd edition.1981, 373
- [5] Muller R., Kamins T., “Device Electronics for Integrated Circuits” John Wiley and Sons. 2nd edition.1986, 383
- [6] Muller R., Kamins T., “Device electronics for Integrated Circuits” John Wiley and Sons. 2nd edition.1986, 443
- [7] Sze S.M. “Physics of Semiconductors Devices” John Wiley and Sons. 2nd edition.1981, 451
- [8] Vadasz L.,Grove A.S., IEEE Transactions on Electron Devices, ED-13, 863, (1966)
- [9] Hofstein S., Zaininger K., Warfield G. Proc. IEEE, vol 52, Aug. 1964, pp 971-2
- [10] Nicollian E., Goetzberger A. IEEE Transactions on Electron Devices, ED-12, (1965), 108

- [11] Holmberg M., Lundstrom I., Appl. Surface Science 93 (1996), pp 67-76
- [12] Lofdahl M., Lundstrom I., J. Appl. Phys., 86, 2, 1999, 1106
- [13] Engstrom O., Carlsson A., J. Appl. Phys. 54(9), (1983), 5245
- [14] Lundström I., Shivaraman M.S., Svensson C.M., “Hydrogen sensitive Pd-gate MOS transistor” J. Appl. Phys., 46, 9, (1975), pp.3876-3881
- [15] Lundström I., Shivaraman M.S., Svensson C.M., Lundkvist L., “Hydrogen sensitive MOS field effect transistor” Appl. Phys. Lett., 26, (1975), pp 55-57
- [16] Lundström I., “Hydrogen sensitive MOS structure part I: principles and applications” Sensors and Actuators, I, (1981), pp 403-426
- [17] Filippini D., Lundstrom I., J. Appl. Phys., Vol 91, 6, 15, (2002), 3896
- [18] Lundstrom I., Sundgren H., Winqvist F., J. Appl. Phys., 74, (1993), pp 6953-6961
- [19] Filippini D., Lundstrom I., Sensors and Actuators B, 95, (2003), pp116-122
- [20] Tompkins F.C., Flood E.A., The Solid-gas interface, Dekker, N.Y., (1967), cap 25.
- [21] Morrison Roy S., “The Chemical Physics of Surfaces”, Plenum press, N.Y. (1990), cap2
- [22] Fogelberg J., Eriksson M., Dannetun H., Petersson L.G., “Kinetic modeling of hydrogen adsorption/absorption in thin films on hydrogen-sensitive field-effect devices: Observation of large hydrogen-induced dipoles at the Pd-SiO<sub>2</sub> interface” J. Appl. Phys., 78, (1995), pp 988-996
- [23] Eriksson M., Ekedahl G., “Hydrogen adsorption states at Pd/SiO<sub>2</sub> interface of a Pd metal-oxide-semiconductor hydrogen sensor” Doctoral Thesis, Linköping, 1997
- [24] Borg R., Dienes G., “The Physical Chemistry of Solids” Academic Press Inc., Boston, 1992

- [25] Langmuir I., J. Am. Chem. Soc., 38, 2221 (1916)
- [26] Filippini D., “Sensores MOS con compuertas metálicas de los grupos VIII y IB”. Tesis Doctoral. Facultad de Ingeniería. Universidad de Buenos Aires. Noviembre de 2000
- [27] Filippini D., Fraigi L., Aragón R., Weimar U., “Thick film Au-gate field-effect devices sensitive to NO<sub>2</sub>” Sensors and Actuators B, 81, (2002), pp 296-300
- [28] Filippini D., Rösch M., Aragón R., Weimar U., “Field-effect NO<sub>2</sub> sensors with group IB metal gates” Sensors and Actuators B, 81, (2001), pp 83-87
- [29] Nicollian E., Goetzberger A. “The Si-SiO<sub>2</sub> Interface-Electrical Properties as Determined by the Metal-Insulator- Silicon Conductance Technique” The Bell System Technical Journal. Vol. XLVI. July-August 1967, Number 6
- [30] Deuling H, Klausmann E., Goetzberger A. “Interface States in Si-SiO<sub>2</sub> Interfaces” Solid State Electronics, (1972), Vol 15, pp 559-571
- [31] Goetzberger A., Klausmann E., Schulz M., “Interface States on Semiconductor Insulator Surfaces”. Critical Reviews in Solid State Sciences , (1976), pp 1-43
- [32] Wieder H. “Laboratory Notes on Electrical and Galvanomagnetic measurements” Material Science Monographs 2. Elsevier Scientific Publishing Company” 1979
- [33] Ziegler K., Klausmann E., Appl. Phys. Lett, 28, 678, (1976)
- [34] Ziegler K., Appl. Phys. Lett, 32, 249, (1978)
- [35] Nicollian E., Brews J., “MOS Physics and Technology” John Wiley and Sons, N.Y., 1981, 195
- [36] Muller R., Kamins T., “Device electronics for Integrated Circuits” John Wiley and Sons. 2nd edition. 1986, 447
- [37] Grove A.S., Snow E., Deal B., Sah C., J. Appl. Phys , 35, (1964), 2458

- [38] Nicollian E., Brews J., “MOS Physics and Technology” John Wiley and Sons, N.Y., 1981, 376
- [39] Muller R., Kamins T., “Device electronics for Integrated Circuits” John Wiley and Sons. 2nd edition.1986, 399

# Capítulo 6

## Conclusiones

Las aplicaciones de dispositivos MOS como sensores pueden resumirse recordando que un capacitor es fundamentalmente un transductor de carga. En primera instancia, su respuesta depende de la energía del estímulo; cuando ésta excede la banda prohibida del SiO<sub>2</sub> (8,4 eV), como es el caso en sensores de radiación, se inducen pares electrón-hueco en el dieléctrico como proceso inicial [1] y generación de cargas en el óxido y estados de interfaz en el SiO<sub>2</sub>-Si en procesos subsiguientes, predichos por varios modelos [2] [3], cuyo efecto puede reducirse por tratamiento térmico, y en algunos casos combinando el tratamiento térmico con distintas tensiones de polarización, aún cuando investigaciones de tratamientos post-irradiación indican que una fracción significativa de las cargas positivas inducidas por radiación no son removidas del dispositivo [4], y que, por el contrario, si el tratamiento subsecuente es en atmósfera de hidrógeno, se observa aumento de la densidad de estados de interfaz ( $D_{it}$ ), en un mecanismo que, por la dependencia observada de la densidad de estados con la longitud de la compuerta metálica [5], fue atribuído a la creación de estados superficiales por difusión lateral de hidrógeno molecular (H<sub>2</sub>) a través del óxido. Conversamente, para sensores químicos, en los que las energías relevantes son del orden de kT, el comportamiento es en primer orden reversible por remoción del estímulo.

Puede entenderse por lo tanto que, en detección de gases, la investigación a la fecha se haya centrado en la descripción cinética de los fenómenos de adsorción y transporte

necesarios para mediar la respuesta eléctrica [6] [7] [8]. Propuestas iniciales de asociarla a cambios en la función trabajo del metal de compuerta fueron rápidamente descartadas, debido a la escasez de pares metal-analito de probada actividad y finalmente eliminadas, por el estudio de compuertas reactivas de los grupos VIII y IB, frente a agentes oxidantes como  $\text{NO}_2$  [9]. En este caso, la respuesta obtenida está inversamente vinculada al cambio de la función trabajo superficial medido por efecto fotoeléctrico (HVUV) [10], demostrando que la respuesta está estrictamente condicionada por la tasa de arribo del analito a la interfaz metal-dieléctrico y que la reactividad de la compuerta secuestra el analito, sin contribuir a la señal.

Hasta la presente década, los dispositivos de efecto de campo químicamente sensibles (CSFED), se han restringido a la detección de hidrógeno, o de sus compuestos, cuya disociación catalítica suministra los protones que generan la respuesta y la compuerta de preferencia ha sido de paladio, porque suma a su acción catalítica, una difusividad intracristalina singularmente elevada para  $\text{H}^+$  [11] [12] [13]. La extrema localización y especificidad de la respuesta condujo a una descripción física que invoca el campo eléctrico asociado al momento dipolar del estímulo acumulado en la interfaz compuerta-dieléctrico [14] [15].

Cabe señalar que, aunque la presencia de  $\text{H}^+$  en paladio está plenamente demostrada, la interfaz compuerta - dieléctrico es inaccesible a técnicas analíticas de superficie, por lo que la fenomenología impone la familiar dificultad de proponer una descripción microscópica a partir de datos experimentales estrictamente macroscópicos. Con el descubrimiento de sensibilidad selectiva en compuertas de oro a estímulo de  $\text{NO}_2$ , se demostró que el acceso del analito no está necesariamente restringido por un requerimiento de difusividad intracristalina y que la notoria ausencia de actividad catalítica en Au impone adsorción no-disociativa, como ha sido corroborado experimentalmente [10]. Más aún, la respuesta de capacitores MOS con compuerta de oro a estímulo de  $\text{NO}_2$  corresponde a corrimientos positivos de la característica C-V y por ende opuestos a los descriptos para  $\text{H}_2$  sobre Pd [16].

Claramente, perseverar en la descripción prevalente en la literatura para sensibilidad

química en CSFED requeriría un modelo diferente para el par Au-NO<sub>2</sub> u otros que pudieran encontrarse.

Frente a esta situación, cabe la reflexión que el modelo dipolar plantea más interrogantes que soluciones. Visto que el acceso del analito a la interfaz compuerta-dieléctrico está claramente habilitado por difusión por borde de grano, no se explica la total ausencia de sensibilidad de los CSFED a moléculas diatómicas heteronucleares con momento dipolar permanente, tales como CO. Más aún, la débil sensibilidad de compuertas de Au a NO sólo se manifiesta por oxidación a NO<sub>2</sub> y está casi ausente una respuesta apreciable a H<sub>2</sub> [17].

El presente estudio propone extender el rango de interacción relevante para considerar la relación especular de carga acumulada a ambos lados del dieléctrico, o sea por acción del analito en la interfaz metal - SiO<sub>2</sub>, balanceada por cargas del signo opuesto en la correspondiente a SiO<sub>2</sub>-Si. Es relevante destacar que, como se ha demostrado en capítulos previos, un único circuito equivalente representa todas las configuraciones experimentales (cap. 3, fig. 3-4; cap.4, fig. 4-9), así como los diversos modelos microscópicos invocados. El caso particular de la señal de fotocorriente en áreas expuestas del dieléctrico requiere reemplazar el capacitor asociado a estados superficiales, C<sub>S</sub> (fig. 3-4), por una red capacitiva - resistiva distribuída (cap.4, fig. 4-10), que Nicollian atribuye a estados de interfaz [18] [19] por el modelo de corriente lateral y Holmberg [20] postula consecuencia de fenómenos de derrame del analito sobre el dieléctrico. La naturaleza macroscópica de las medidas eléctricas no basta para optar entre éstas u otras alternativas posibles. Cabe señalar sin embargo en esta instancia, que la presencia de señal aún en atmósfera inerte [20] constituye evidencia que su origen es intrínseco al dispositivo. Se ha intentado aquí demostrar que el tratamiento convencional de dispositivos MOS, con las aproximaciones usuales para sus regímenes de operación, es suficiente para describir los resultados experimentales.

Con esta propuesta, el sentido del desplazamiento en polarización de las señales características, tanto de capacitancia como de fotocorriente, corresponde al signo de las cargas inducidas en la interfaz SiO<sub>2</sub>-Si (cap.5, fig. 5-8), y es por lo tanto opuesto

al de las acumuladas en la compuerta por acción del estímulo, a saber: positivas para  $\text{H}_2/\text{Pd}$  ( cap.5, figs. 5-7 y 5-10) y negativas para  $\text{NO}_2/\text{Au}$  (cap.5, fig. 5-11), en concordancia con su carácter dador o aceptor, respectivamente. El sistema  $\text{H}_2/\text{Pd}$  ha sido exhaustivamente estudiado y puede considerarse demostrada la existencia de  $\text{H}^+$  en la interfaz  $\text{Pd}/\text{SiO}_2$ . En el caso de  $\text{NO}_2/\text{Au}$ , la caracterización superficial disponible es substancialmente menor pero existe evidencia reciente que, para oro en tamaño de grano del orden de 5 nm, comparable al prevalente en deposición PVD, el carácter aceptor del  $\text{NO}_2$  se manifiesta, por oxidación catalítica de óxidos de nitrógeno[21].

La existencia de fenómenos de inversión de respuesta, atribuidos originalmente a compuertas impuras de películas gruesas de oro[22], contradice aparentemente esta hipótesis. Sin embargo, la investigación presente demuestra que, lejos de constituir una instancia fortuita, este comportamiento también está presente en el sistema  $\text{H}_2/\text{Pd}$  y responde a modificaciones en la densidad de estados superficiales preexistentes, con dispositivos operados por debajo de la tensión de encendido (cap.5, figs. 5-5 y 5-8), para el rango de concentraciones de interés, justificando asimismo las transientes opuestas frecuentemente observadas en la etapa inicial de la primera exposición a estímulo (cap.5, fig. 5-5). La cinética de la respuesta está controlada, por encima de la tensión de encendido ( $V_T$ ), por el transporte del analito a la interfaz compuerta- $\text{SiO}_2$ , mientras que por debajo de  $V_T$ , es evidente la recombinación de estados superficiales.

El rango dinámico de la respuesta eléctrica de estos sensores esta condicionado por la carga máxima que puede acumularse en la interfaz, a saber:  $10^{11} \text{ cm}^{-2}$  (cap. 5, pp.115) [23] para dispositivos similares a los empleados en este trabajo. Se ha demostrado aquí, que es posible extender el rango dinámico químico del sensor, empleando en la compuerta metales con mayor entalpía de adsorción, con los que la fracción de interfaz adsorbida sea menor y saturen por ende, a mayor concentración de estímulo, aunque a costa de sensibilidad reducida (cap. 5, sección 5.4). Este beneficio no promueve una posible reducción significativa de la temperatura de operación, porque las energías de activación para los procesos de transporte aumentan en consecuencia y los tiempos de respuesta y relajación se vuelven excesivos.

Es posible finalmente inferir porqué son tan escasos los pares metal - analito activos en CSFED. La condición para actividad puede resumirse por la necesidad de obtener especies con carga eléctrica por interacciones gas - sólido. Para este propósito, la resolución espacial inherente a los métodos de fotocorriente (cap. 4) ofrece la mejor oportunidad de extender la aplicación de CSFED, en la medida que permite establecer una capa de inversión [24] bajo una ventana de la compuerta, que puede recubrirse con cualquier material activo, relevado, en este caso, de funcionalidad eléctrica.

# Bibliografía

- [1] Scharf S., Schmidt M., Wulf F., Bräuning D., “Comparison of the Generation of Interfaces States in MOS Structures due to  $^{60}\text{Co}$  and VUV Irradiation Accompanied with Photoinjection of Electrons”, IEEE Trans.of Nuclear Sci, Vol.41, N°3, (1994), 461
- [2] Balasinski A., Tso-Ping Ma, “Impact of Radiation Induced Nonuniform Damage Near MOSFET Junctions”,IEEE Trans.of Nuclear Sci, Vol.40, N°6, (1993), 1286
- [3] Zupac D., Galloway F., Khosropour S.R., Anderson S.R., Schrimpf R., “Separation of effects of Oxide-Trapped Charge and interface-Trapped Charge on Mobility in Irradiated Power MOSFETs”, IEEE Trans.of Nuclear Sci, Vol.40, N°6, 1993, 1307
- [4] Fleetwood D.M., Shaneyfelt M.R., Riewe L., Winokur P.S., Rebert R., “The Role of Border Traps in the High-Temperature Postirradiation Annealing Response”, IEEE Trans.of Nuclear Sci, Vol.40, N°6, 1993, 1323.
- [5] Saks N., Klein R., Stahlbush R., Mrstik B., Rendell R., ”Effects of Post-Stress Hydrogen Annealing on MOS Oxides after  $^{60}\text{Co}$  Irradiation or Fowler \_Nordheim Injection”, IEEE Trans.of Nuclear Sci, Vol.40, N°6, (1993), 1341
- [6] Petersson L., Danmetun H., Lundstrom I., Surf. Sci. 161,77, (1985)
- [7] Fogelberg J., Linköping Studies in Science and Technology, Dissertation N°346, Linköping University,Sweden

- [8] Fogelberg J., Eriksson M., Dannetun H., Petersson L., “Kinetic modeling of hydrogen adsorption /absorption in thin films on hydrogen sensitive field-effect devices. Observation of large hydrogen-induced dipoles at the Pd-SiO<sub>2</sub> interface” J. Appl. Phys., 78 (2),(1995)
- [9] Filippini D., “Sensores MOS con compuertas metálicas de los grupos VIII y IB”, Tesis Doctoral, Facultad de Ingeniería, Universidad de Buenos Aires, Nov.2000.
- [10] Filippini D., Rösch M., Aragón R., Weimar U., “Field Effect NO<sub>2</sub> sensors with group IB metal Gates”. Sensors and Actuators B 81 (2001) 83-87
- [11] Lundstrom I., Shivaraman M., Svensson S., “A hydrogen sensitive Pd gate MOS transistor”, J. Appl. Phys., Vol 46, N°9, (1975), 3876
- [12] Lundstrom I., Shivaraman M., Svensson S., Lundkvist L., “Hydrogen sensitive MOS field effect transistor” Applied Phys. Letter, 26, (1975), 55-57
- [13] Steele M., Hile J., MacIver B. “Hydrogen sensitive palladium gate MOS capacitors”, J. Appl. Phys., Vol 46, (1976), 2537.
- [14] Lundstrom I., Shivaraman M., Svensson S., J.Appl. Phys., 46, 3876, (1975)
- [15] Eriksson M., Lundstrom I., Ekedahl Lars., “A Model of the Temkin isotherm behaviour for hydrogen adsorption at Pd-SiO<sub>2</sub> interfaces” J. Appl. Phys., 82 (6),1997, pp 3143.
- [16] Filippini D., Aragón R., Weimar U., “NO<sub>2</sub> sensitive Au-gate MOS capacitors” J. Appl. Phys., Vol 90, N°5, (2001), 1883.
- [17] Filippini D., Weib T., Aragón R., Weimar U., “New NO<sub>2</sub> sensor Based on Au Gate Field Effect Devices”. Eurosensors 14th European Conference on Solid-State Transducers, Aug 27-30, (2000), Copenhagen

- [18] Nicollian E., Goetzberger A., “Lateral AC Current Flow Model for Metal-Insulator-Semiconductors Capacitors” IEEE Trans. on Electronic Devices, ED-12, (1965), 108.
- [19] Lofdalh M., Lundstrom I., “Monitoring of hydrogen consumption along a palladium surface by using a scanning pulse technique” J. Appl. Phys., 86, 2, (1999)
- [20] Holmberg M., Lundstrom I., “A new method for the detection of hydrogen spillover” Appl. Surf.Sci. 93 (1996), pp 67-76
- [21] McClure S., Kim T., Stiehl J., Tanaka P., Mullins B., “Adsorption and Reaction of Nitric Oxide with Atomic Oxygen Covered Au(111)” J. Phys. Chem. B., (2004), 108, pp 17952-17958
- [22] Filippini D., Fraigi L., Aragón R., Weimar U., “Thick film Au-gate field-effect devices sensitive to NO<sub>2</sub>” Sensors and Actuators B 81, (2002), pp 296-300
- [23] Muller R., Kamins Th., “Device Electronics for Integrated Circuits”, J. Wiley and Sons, (1977), 399
- [24] Filippini D., Lundstrom I., “Gap-gate field effect gas sensing device for chemical image generation”, Appl. Phys.Lett., Vol. 94, April (2004), pp 2946-2948

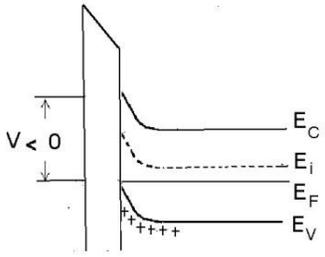
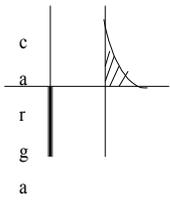
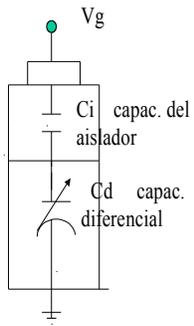
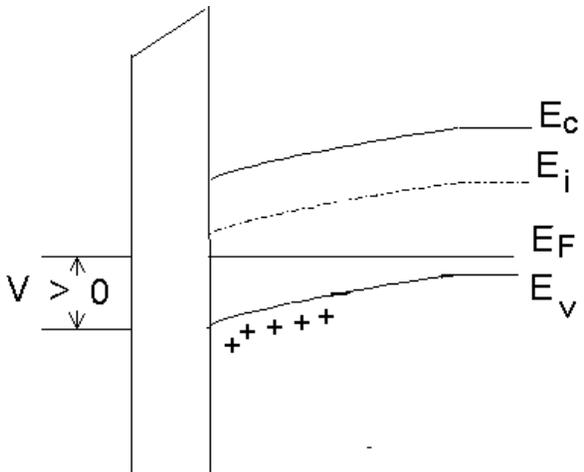
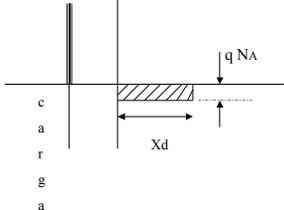
<p>Dispositivo en acumulación</p>	<p>Regimen de Acumulación para Si tipo "p"</p> 
<p>Campo <math>\xi</math></p> $\xi = \frac{\partial \psi}{\partial x}$ <p>para acumulación toma la forma:</p> $\xi = \frac{\pm \sqrt{2} kT}{q L_D} F\left(\beta \psi, \frac{n_0}{p_0}\right)$	<p>Potencial adimensional</p> $F\left(\beta \psi, \frac{n_0}{p_0}\right)$ $F\left(\beta \psi, \frac{n_0}{p_0}\right) = \left[ \left( e^{-\beta \psi} + \beta \psi - 1 \right) + \frac{n_0}{p_0} \left( e^{\beta \psi} - \beta \psi - 1 \right) \right]^{1/2}$ <p>Para acumulación toma la forma:</p> $F \propto \left( e^{-\beta \psi} \right)^{1/2}$
<p>Carga <math>Q_s</math> para dispositivo en Acumulación</p> <p><math>Q_s &gt; 0</math>      <math>Q_s = -\epsilon_s \cdot \xi</math></p> $Q_s \cong e \frac{q \psi_s}{2kT}$ 	<p>Potencial <math>\psi</math></p> <p>para acumulación <math>\psi_s &lt; 0</math></p>

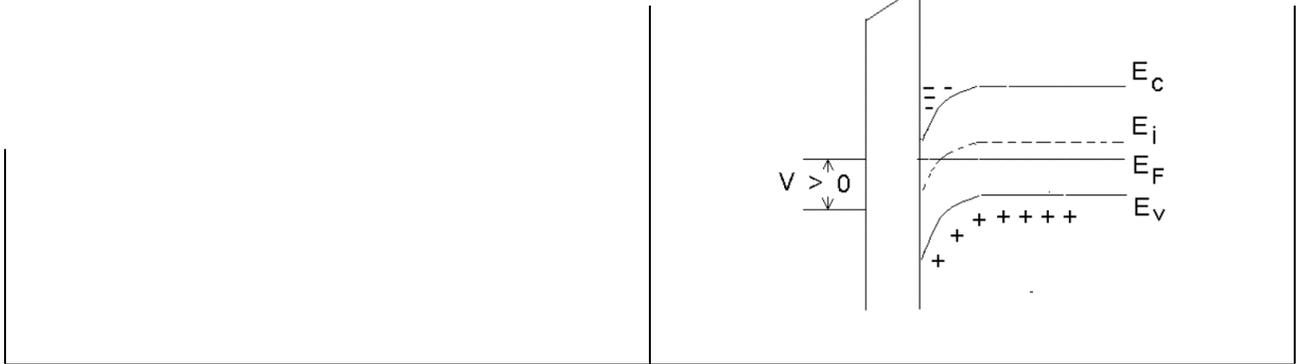
TABLA I

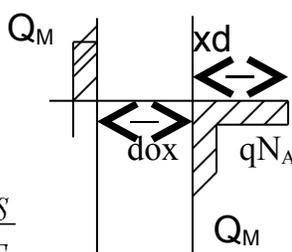
Tesis: Lombardi, Rina

2

<p>Capacidad <math>C_D = \frac{\partial Q}{\partial V}</math></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• La capacidad tiene un máximo para el dispositivo en acumulación.</li> <li>• <math>\epsilon_{ox}</math> es la permitividad del Si/SiO<sub>2</sub></li> <li>• <math>X_{ox}</math> es el espesor del Si/SiO<sub>2</sub></li> </ul> $C_{ox} = \frac{\epsilon_{ox}}{X_{ox}}$	<p>Circuito equivalente para el dispositivo</p> 
<p>Tensión</p> <p>La caída de tensión sobre el SiO<sub>2</sub> y el Si se expresa como:</p> $V = V_{aislador} + \phi_s$	<p>Dispositivo en deserción</p> 
<p>Regimen de Deserción para Si tipo "p"</p> 	<p>Campo</p> $\xi_s = \sqrt{\frac{\epsilon_s}{q N_A}}$ $\xi(x) = \xi_s \left( 1 - \frac{x}{x_d} \right)$ $x_d = \left( \frac{2 \epsilon_s \phi_s}{q N_A} \right)^{1/2}$ <p><math>x_d</math> ancho de la zona de deserción  <math>N_A</math> densidad aceptora</p>

<p>Potencial adimensional F para dispositivo en deserción</p> $F \approx (\beta \psi)^{1/2}$	
<p>Potencial</p> $\psi_s = \frac{\xi_s x_d}{2}$ $0 < \psi_s < \psi_B$ <p><math>\psi_s</math> potencial de superficie  <math>\psi_B</math> potencial de bulk</p> $\psi_x = \psi_s \left( 1 - \frac{x}{x_d} \right)^2$	<p>Capacidad diferencial <math>C_D = \frac{Q_s}{\psi_s}</math></p> $C_D = \frac{\xi_s}{\sqrt{2} L_D} \frac{\left[ 1 - e^{-\psi_s} \left( \frac{n_D}{p_D} \right) \left( e^{\psi_s} - 1 \right) \right]}{F \left( \psi_s, \frac{n_D}{p_D} \right)} = \frac{1}{c_{ox} \xi_s} \frac{1}{x_d}$ <p>con: <math>L_D</math> longitud de Debye</p> $L_D = \sqrt{\frac{\xi_s}{q} \frac{1}{N_A}} = \sqrt{\frac{\xi_s k T}{q^2 N_A}}$
<p>Dispositivo en Inversión</p>	<p>Regimen de Inversión para Si tipo "p"</p> <p>Carga Qs para dispositivo en Deserción</p> <p><math>Q_s &lt; 0</math></p> <p><math>Q_s \gg -q N_A x_d</math></p> 



<p>Carga <math>Q_s</math> para dispositivo en Inversión</p> <p><math>Q_S &lt; 0</math>                      <math>Q_S = -e_s \cdot x</math></p>  $Q_{AMPO} \approx -e \frac{q \psi_S}{2kT}$ $\xi = - \frac{\partial \psi}{\partial x}$	<p>Potencial adimensional</p> $F\left(\beta\psi, \frac{n_0}{p_0}\right)$ $F\left(\beta\psi, \frac{n_0}{p_0}\right) = \left[ (e^{-\sigma\psi} + \beta\psi - 1) + \frac{n_0}{p_0} (e^{\sigma\psi} - \beta\psi - 1) \right]^{1/2}$ <p>Para inversión toma la forma:</p> $F \propto (e^{\beta\psi})^{1/2}$
<p>para inversión toma la forma:</p> $\xi = \frac{\pm \sqrt{2} kT}{q L_D} (e^{\beta\psi})^{1/2}$	<p><math>\psi_S = \psi_B</math> inversión débil ("mid-gap")</p> <p><math>\psi_S = 2\psi_B</math> inversión fuerte</p>

**Apéndice A**

**A.1 Comparación de curvas experimentales del “Varicap” con las de especificación**

Se comparan las siguientes curvas experimentales (considerando el varicap como un dispositivo de capacidad y resistencia en paralelo) con las especificaciones del fabricante para el Varicap BB329, marca SEMTECH ELECTRONICS

f=250KHz y V= 0.04V .

Tensión	Capacidad	Tensión	Capacidad	Tensión	Capacidad
0	5,60323E-11	0	5,58553E-11	0	5,64757E-11
0,1812	5,26656E-11	0,1812	5,5888E-11	0,29898	5,25762E-11
0,3624	4,8569E-11	0,3624	5,10956E-11	0,59796	4,7697E-11
0,5436	4,47377E-11	0,5436	4,7265E-11	0,89694	4,30007E-11
0,7248	4,24987E-11	0,7248	4,16273E-11	1,19592	4,01797E-11
0,906	3,97781E-11	0,906	3,93713E-11	1,4949	3,63129E-11
1,0872	3,89485E-11	1,0872	3,74645E-11	1,79388	3,32757E-11
1,2684	3,62449E-11	1,2684	3,58559E-11	2,09286	3,21473E-11
1,4496	3,52994E-11	1,4496	3,45126E-11	2,39184	3,0289E-11
1,6308	3,34418E-11	1,6308	3,33352E-11	2,69082	2,84463E-11
1,812	3,2546E-11	1,812	3,14448E-11		
1,9932	3,10363E-11	1,9932	3,0416E-11		
2,1744	2,90627E-11	2,1744	2,97693E-11		
2,3556	2,87311E-11	2,3556	2,88074E-11		
2,5368	2,74868E-11	2,5368	2,78462E-11		
2,718	2,69724E-11	2,718	2,68836E-11		

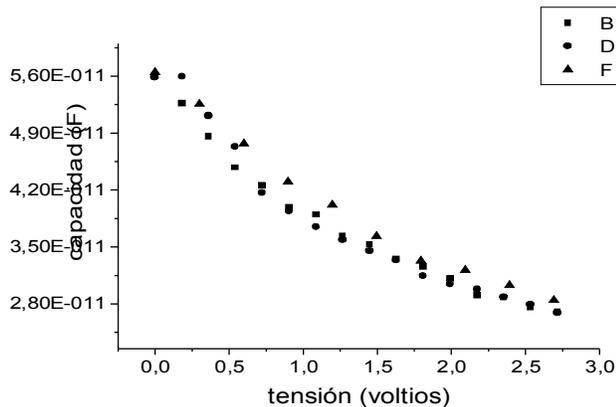


fig.A.1-1

Las tres curvas de la fig. A 1-1, corresponden a distintas series de mediciones, del mismo dispositivo, Los gráficos siguientes representan las tres curvas, de la fig. A.1, en escala logarítmica. Se observa la coincidencia con los valores dados por el fabricante (ver hoja de datos correspondiente al dispositivo)

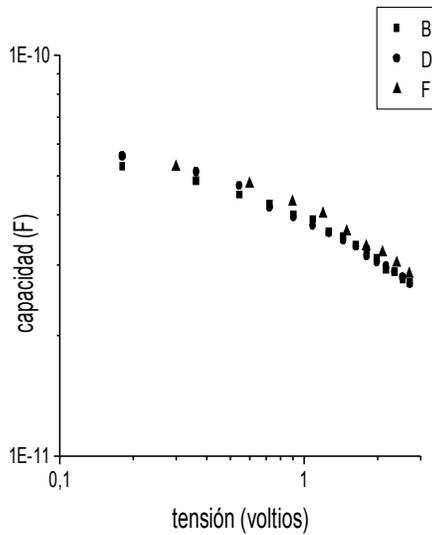


fig.A.1-2

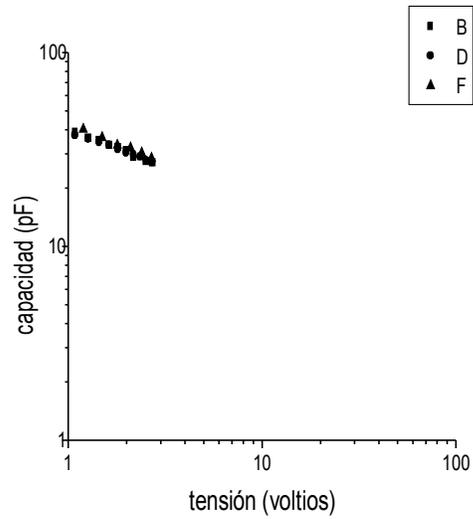


fig. A.1-3

A.2 Gráficos comparativos de las capacidades del Varicap BB329, tomando la tensión de excitación compleja y la tensión de excitación en módulo .

A.2- 1) Valores de Referencia

Vr	Vexcx(V)	Vexcy (V)	Frec(Hertz)
0,05 V	4,79E-02	-1,28E-02	150000

tensión(correg) (Volts)	Vleído x	Vleído y	tensión	Ccorreg	Cs/correg
0	1,62E-02	1,58E-02	0,00E+00	6,00E-11	5,72755E-11
0,1812	1,48E-02	1,44E-02	0,2	5,45E-11	5,20518E-11
0,3624	1,35E-02	1,33E-02	0,4	5,02E-11	4,79517E-11
0,5436	1,26E-02	1,23E-02	0,6	4,66E-11	4,44721E-11
0,7248	1,18E-02	1,15E-02	0,8	4,36E-11	4,16142E-11
0,906	1,10E-02	1,09E-02	1	4,10E-11	3,9218E-11
1,0872	1,05E-02	1,03E-02	1,2	3,88E-11	3,70419E-11
1,2684	9,94E-03	9,74E-03	1,4	3,68E-11	3,51745E-11
1,4496	9,44E-03	9,27E-03	1,6	3,50E-11	3,34505E-11
1,6308	9,00E-03	8,80E-03	1,8	3,33E-11	3,18052E-11
1,812	8,64E-03	8,42E-03	2	3,19E-11	3,04693E-11
1,9932	8,26E-03	8,08E-03	2,2	3,06E-11	2,91981E-11
2,1744	7,90E-03	7,78E-03	2,4	2,93E-11	2,80442E-11
2,3556	7,63E-03	7,43E-03	2,6	2,82E-11	2,68945E-11
2,5368	7,34E-03	7,15E-03	2,8	2,71E-11	2,58777E-11
2,718	7,09E-03	6,89E-03	3	2,62E-11	2,49589E-11

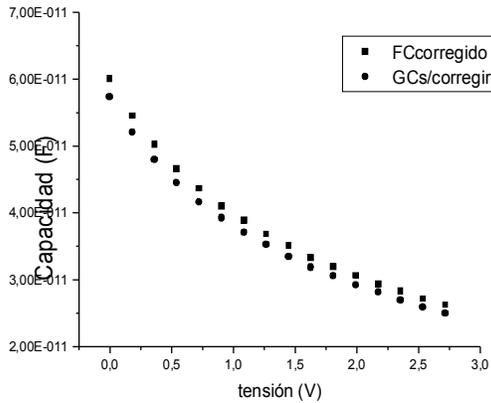


fig.A.2-1

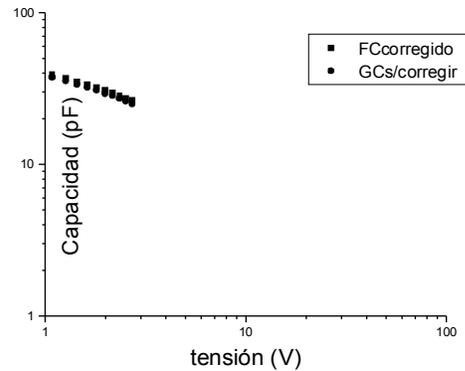


fig.A.2-2

Se ve en la fig. A.2-1 la dispersión de los valores de la capacidad vs. tensión continua aplicada entre compuerta y sustrato, considerando la tensión de excitación como compleja y en módulo. La fig. A.2-2 muestra las dos curvas anteriores en escala de  $\text{Log}_{10}$ , en valores de tensión de 1 a 3 V para la comparación con los valores del fabricante, según hoja de datos; hay coincidencia de valores de capacidad vs. tensión respecto de la curva de fabricación. Las columnas de las tablas e subsiguientes correspondientes a los gráficos A.2-3, A.2-4, A.2-5 y A.2-6 corroboraron mediciones a distintas frecuencias de trabajo.

#### A.2- 2) Valores de Referencia

Vr	Vexx(V)	Vexy (V)	Frec(Hertz)
0,05V	0,04883	-0,008	60000

tensión(correg) (Volts)	Vleído x	Vleído y	tensión	Ccorreg	Cs/corregir
0	3,97E-03	9,23E-03	0,00E+00	5,92E-11	5,76836E-11
0,1812	3,60E-03	8,39E-03	0,2	5,38E-11	5,24226E-11
0,3624	3,31E-03	7,72E-03	0,4	4,95E-11	4,8233E-11
0,5436	3,08E-03	7,18E-03	0,6	4,61E-11	4,48612E-11
0,7248	2,88E-03	6,73E-03	0,8	4,32E-11	4,20404E-11
0,906	2,71E-03	6,34E-03	1	4,06E-11	3,96001E-11
1,0872	2,57E-03	6,00E-03	1,2	3,85E-11	3,74834E-11
1,2684	2,44E-03	5,69E-03	1,4	3,65E-11	3,55504E-11
1,4496	2,32E-03	5,42E-03	1,6	3,48E-11	3,3858E-11
1,6308	2,21E-03	5,18E-03	1,8	3,32E-11	3,23492E-11
1,812	2,12E-03	4,95E-03	2	3,17E-11	3,09235E-11
1,9932	2,03E-03	4,75E-03	2,2	3,05E-11	2,96684E-11
2,1744	1,94E-03	4,55E-03	2,4	2,92E-11	2,84133E-11
2,3556	1,87E-03	4,38E-03	2,6	2,81E-11	2,73549E-11
2,5368	1,80E-03	4,21E-03	2,8	2,70E-11	2,62966E-11
2,718	1,73E-03	4,06E-03	3	2,60E-11	2,5352E-11

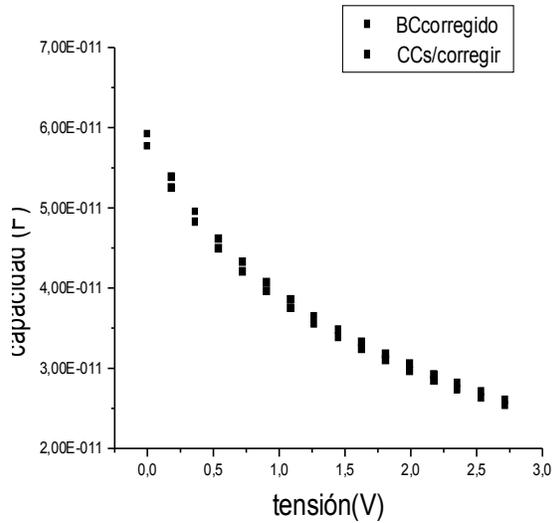


fig.A.2-3

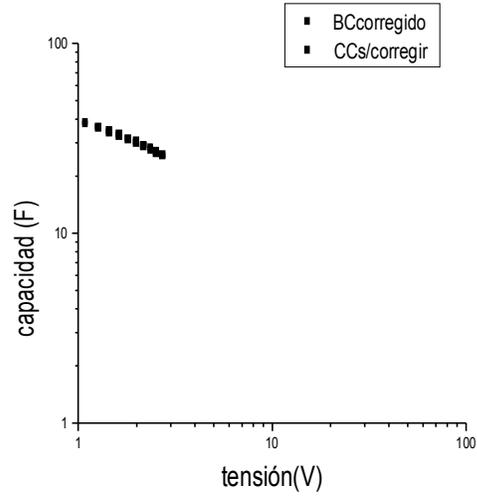


fig.A.2-4

A.2- 3) Valores de Referencia

Vr	Vexx(V)	Vexy (V)	Frec(Hertz)
0,05 V	4,95E-02	-3,37E-03	50000

tensión(correg)V olts	Vleído x	Vleído y	tensión (volts)	Ccorreg	C s/corregir
0	2,28E-03	8,20E-03	0,00E+00	5,96E-11	5,89382E-11
0,1812	2,07E-03	7,45E-03	0,2	5,41E-11	5,35456E-11
0,3624	1,91E-03	6,86E-03	0,4	4,99E-11	4,93103E-11
0,5436	1,78E-03	6,38E-03	0,6	4,64E-11	4,58648E-11
0,7248	1,66E-03	5,99E-03	0,8	4,35E-11	4,30464E-11
0,906	1,57E-03	5,64E-03	1	4,10E-11	4,05404E-11
1,0872	1,48E-03	5,34E-03	1,2	3,88E-11	3,83755E-11
1,2684	1,41E-03	5,06E-03	1,4	3,68E-11	3,63732E-11
1,4496	1,34E-03	4,83E-03	1,6	3,51E-11	3,47122E-11
1,6308	1,28E-03	4,61E-03	1,8	3,35E-11	3,31324E-11
1,812	1,22E-03	4,42E-03	2	3,21E-11	3,17574E-11
1,9932	1,17E-03	4,23E-03	2,2	3,07E-11	3,03955E-11
2,1744	1,13E-03	4,07E-03	2,4	2,96E-11	2,92513E-11
2,3556	1,08E-03	3,91E-03	2,6	2,84E-11	2,80941E-11
2,5368	1,04E-03	3,77E-03	2,8	2,74E-11	2,70864E-11
2,718	1,00E-03	3,63E-03	3	2,64E-11	2,60787E-11

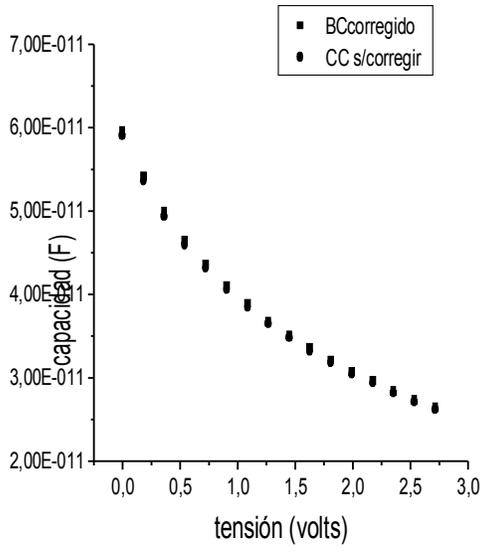


fig.A.2-5

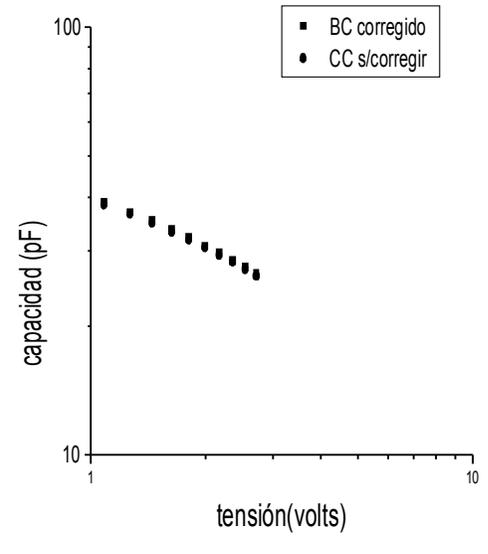


fig.A.2-6

## APÉNDICE B

### Tabla I

Medición de Resistencia : vishay 8884,8P,vsr4,(20K00358 1%)

Frec.	ohmios	Apart.	WCR(adim.)	$V_{exx}^2 + V_{exy}^2$	Vexy	2R	Vly (leido)	Vlx(leido)
12000	20184,27778	1.94%	0,046076985	0,002448655	-0,00062	9330	0,00139	2,30E-02
120000	20091,42705	0.44%	0,460769855	0,002487732	-9,10E-03		-1,24E-02	1,70E-02
100000	20239,1028	1.17%	0,383974879	0,002468517	-7,40E-03		-1,07E-02	1,85E-02
150000	20002,39661	0.005%	0,575962318	0,002485851	-1,09E-02		-1,40E-02	1,46E-02
200000	20327,7978	1.6%	0,767949758	0,002593053	-1,72E-02		-1,55E-02	1,02E-02
250000	19994,85604	0.04%	0,959937197	0,002546128	-1,92E-02		-1,58E-02	6,36E-03

La tabla I corresponde a mediciones realizadas sobre la resistencia de referencia, considerando la señal de excitación como compleja (columnas 5 y 6). Las columnas 7 y 8 muestran los valores de lectura del lock-in, y las columnas 3 y 4 los valores medidos de resistencia y los apartamientos del valor nominal, respectivamente

### Tabla II

La siguiente tabla (II) muestra, para frecuencias iguales a las de la Tabla I, mediciones de la resistencia de referencia. Se observa que el porcentaje de desviación del valor nominal es mayor en las mediciones si se considera el módulo de la tensión de excitación. El error porcentual de las medidas no justifica la complejidad que agrega considerar las componentes de la tensión de excitación

Frecuencia	(ohmios)	Apart %	WCR(adim.)	$(V_{exx})^2 + (V_{exy})^2$	Vexy	2R	Vly(leido en y)	Vlx(leido en x)
12000	2,04E+04	1,811	0,046076985	0,002448655	-0,00062	9330	0,00139	2,30E-02
120000	2,05E+04	2,259	0,460769855	0,002487732	-9,10E-03		-1,24E-02	1,70E-02
100000	2,05E+04	2,466	0,383974879	0,002468517	-7,40E-03		-1,07E-02	1,85E-02
150000	2,06E+04	2,95	0,575962318	0,002485851	-1,09E-02		-1,40E-02	1,46E-02
200000	2,05E+04	2,482	0,767949758	0,002593053	-1,72E-02		-1,55E-02	1,02E-02
250000	2,07E+04	3,481	0,959937197	0,002546128	-1,92E-02		-1,58E-02	6,36E-03

prom. R (ohms) = 20518,65858

**APENDICE C : MEDICIONES DE UN CAPACITOR CERÁMICO**

**Capacidad nominal 47.2pF**

Frecuenc	Cm(farads)	WCR(adim.)	W	Vexx^2 +Vexy^2	Vexx	Vexy	2R	Vly(leido er	Vlx(leido en x
1000	4,46192E-11	0,003839749	6283,185307	0,002470095	4,97E-02	-7,00E-05	9330	1,30E-04	0,00E+00
10000	4,74843E-11	0,038397488	62831,85307	0,002467671	4,97E-02	-7,50E-04		1,38E-03	7,00E-05
20000	4,76555E-11	0,076794976	125663,7061	0,002463834	4,96E-02	-1,30E-03		2,75E-03	2,90E-04
25000	4,77039E-11	0,09599372	157079,6327	0,002458627	4,96E-02	-1,56E-03		3,42E-03	4,60E-04
50000	4,77379E-11	0,191987439	314159,2654	0,002456953	4,95E-02	-3,11E-03		6,57E-03	1,80E-03
80000	4,79768E-11	0,307179903	502654,8246	0,002483002	4,94E-02	-6,22E-03		9,66E-03	4,65E-03
100000	4,78034E-11	0,383974879	628318,5307	0,002482101	4,93E-02	-7,32E-03		1,11E-02	6,85E-03
120000	4,79033E-11	0,460769855	753982,2369	0,00249574	4,91E-02	-9,00E-03		1,22E-02	9,26E-03
150000	4,78523E-11	0,575962318	942477,7961	0,002507448	4,88E-02	-1,11E-02		1,28E-02	1,30E-02
200000	4,78849E-11	0,767949758	1256637,061	0,002537402	4,82E-02	-1,47E-02		1,18E-02	1,92E-02

**4,74622E-11**

**Apartamiento:**

**valor no 0,71%**

Tabla 1

Medidas para un capacitor cerámico de 47.2pF de valor nominal, considerando las componentes de la tensión de excitación, y la desviación porcentual del promedio con la del valor nominal

**Capacidad nomin 47.2pF**

Frecuen	Cm(farads)	WCR(adim.)	W	Vexx^2 +Vexy^2	Vexx	Vexy	2R	Vly(leido €	Vlx(leido en
1000	4,4352E-11	0,00383975	6283,185307	0,002470095	4,97E-02	-7,00E-05	9330	1,30E-04	0,00E+00
10000	4,7173E-11	0,03839749	62831,85307	0,002467671	4,97E-02	-7,50E-04		1,38E-03	7,00E-05
20000	4,7291E-11	0,07679498	125663,7061	0,002463834	4,96E-02	-1,30E-03		2,75E-03	2,90E-04
25000	4,7274E-11	0,09599372	157079,6327	0,002458627	4,96E-02	-1,56E-03		3,42E-03	4,60E-04
50000	4,7187E-11	0,19198744	314159,2654	0,002456953	4,95E-02	-3,11E-03		6,57E-03	1,80E-03
80000	4,7288E-11	0,3071799	502654,8246	0,002483002	4,94E-02	-6,22E-03		9,66E-03	4,65E-03
100000	4,6843E-11	0,38397488	628318,5307	0,002482101	4,93E-02	-7,32E-03		1,11E-02	6,85E-03
120000	4,6759E-11	0,46076985	753982,2369	0,00249574	4,91E-02	-9,00E-03		1,22E-02	9,26E-03
150000	4,6237E-11	0,57596232	942477,7961	0,002507448	4,88E-02	-1,11E-02		1,28E-02	1,30E-02
200000	4,5156E-11	0,76794976	1256637,061	0,002537402	4,82E-02	-1,47E-02		1,18E-02	1,92E-02

**promed 4,6556E-11**

**desviac 1,15381356 %**

**valor nominal**

Tabla 2.

Resultados para las medidas de la Tabla 1, aproximando por el módulo de la tensión de excitación. La desviación porcentual del valor nominal es de 1.15%

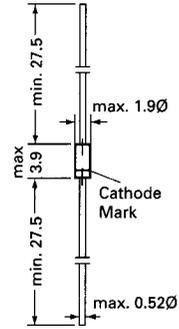
# BB329

## Tuner Diodes

Si Epitaxial Planar Capacitance Diode with very high effective capacitance ratio for tuning the whole VHF range in TV receivers, also suited for CTV.

These diodes are delivered matched according to the tracking condition described below.

The diodes are delivered taped.  
Details see "Taping".

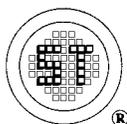


Glass case JEDEC DO-35  
54 A 2 according to DIN 41 880

Weight approx. 0.13 g  
Dimensions in mm

## Absolute Maximum Ratings ( $T_a = 25^\circ\text{C}$ )

	Symbol	Value	Unit
Reverse Voltage	$V_R$	32	V
Junction Temperature	$T_j$	125	$^\circ\text{C}$
Storage Temperature Range	$T_s$	-55 to + 150	$^\circ\text{C}$



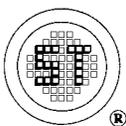
**SEMTECH ELECTRONICS LTD.**  
( wholly owned subsidiary of HONEY TECHNOLOGY LTD. )



**Characteristics at  $T_{amb} = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$**

	Symbol	Min.	Typ.	Max.	Unit
Capacitance at $f = 1\text{ MHz}$ at $V_R = 1\text{ V}$ at $V_R = 3\text{ V}$	$C_{tot}$ $C_{tot}$	- 2.5	35 -	- 3.2	pF pF
Effective Capacitance Ratio at $V_R = 1\text{ to }28\text{ V}$	$\frac{C_{tot}(1V)}{C_{tot}(28V)}$	12	-	-	-
Series Resistance at $f = 330\text{ MHz}$ , $C_{tot} = 25\text{ pF}$	$r_s$	-	0.85	-	$\Omega$
Q-Factor at $f = 50\text{ MHz}$ , $V_R = 3\text{ V}$ at $f = 300\text{ MHz}$ , $V_R = 25\text{ V}$	Q Q	- -	180 250	- -	- -
Cutoff Frequency for $Q = 1$ at $V_R = 3\text{ V}$	$f_{Q1}$	-	9	-	GHz
Series Resonance Frequency at $V_R = 25\text{ V}$	$f_0$	-	1.5	-	GHz
Series Inductance (1.5 mm from case)	$L_s$	-	2.5	-	nH
Leakage Current at $V_R = 30\text{ V}$	$I_R$	-	-	30	nA
Reverse Breakdown Voltage at $I_R = 10\text{ }\mu\text{A}$	$V_{(BR)R}$	32	-	-	V

For any two diodes of a matched group the following tracking condition applies:  
In the reverse bias voltage range of  $V_R = 0.5\text{ V}$  to  $V_R = 28\text{ V}$  the maximum capacitance deviation is 2.5 %.

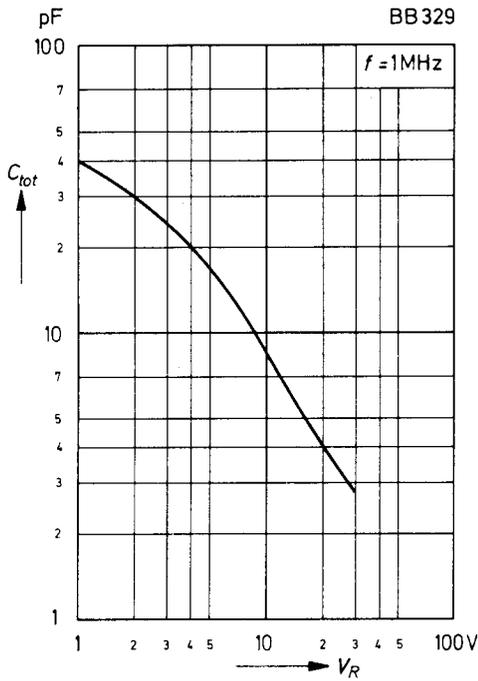


**SEMTECH ELECTRONICS LTD.**

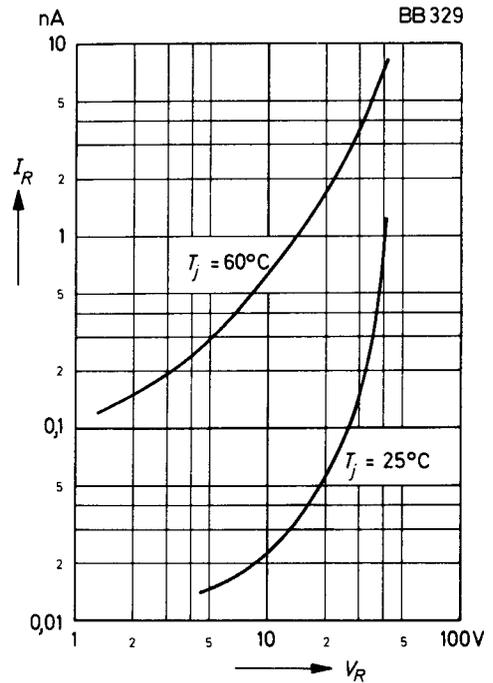
( wholly owned subsidiary of HONEY TECHNOLOGY LTD. )



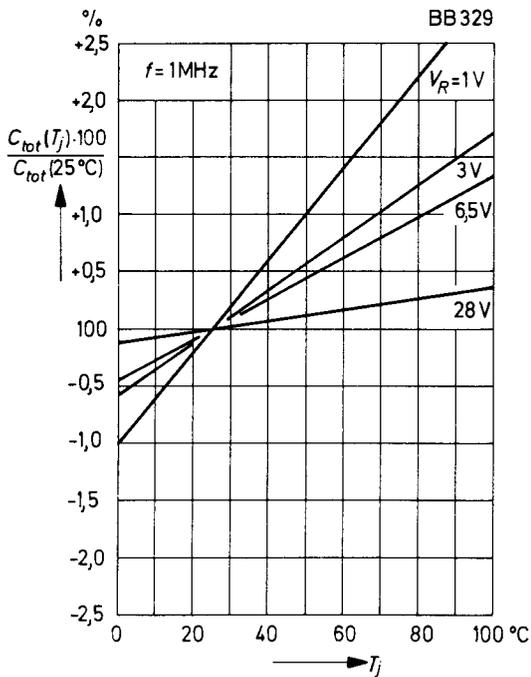
Capacitance versus reverse voltage



Leakage current versus reverse voltage



Capacitance versus junction temperature (relative values)



Q-Factor versus frequency

