

Ю. А. Вашпанов, В. А. Смынтына
Одесский национальный университет им. И. И. Мечникова

АДСОРБЦИОННАЯ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ. ОБЗОР.

Роботу виконано в рамках держбюджетної теми
“Дослідження фізичних властивостей квантових структур поруватого кремнію”

Рекомендовано до друку науковим семінаром
кафедри експериментальної фізики ОНУ 09.07.2001 р.

В огляді розглядаються різноманітні фізичні механізми адсорбційної чутливості зразків макро-, мікро- і нанопоруватого кремнію на основі вивчення структурних, хімічних, електричних властивостей і морфології поверхні при різноманітних технологіях виготовлення і легування.

В обзоре рассматриваются различные физические механизмы адсорбционной чувствительности образцов макро-, микро- и нанопористого кремния на основе изучения структурных, химических, электрических свойств и морфологии поверхности при различных технологиях изготовления и легирования.

In the review are considered the different physical mechanisms of adsorption sensitivity of macro, micro and nanoporous silicon samples on a base of study of structural, chemical, electrical properties and morphology of a surface at different technologies of manufacture and doping.

Введенне. С момента открытия уникальных люминесцентных свойств пористого кремния [1] прошло десять лет. За это время было опубликовано значительное число статей по физическим свойствам этого полупроводникового материала. Имеются прекрасные обзоры по люминесцентным, фотоэлектрическим, электрическим свойствам пористого кремния [2–4]. Надо отметить, что пористый кремний обладает значительной удельной поверхностью, что делает этот материал чувствительным к адсорбционным явлениям на его поверхности [5]. В настоящей обзорной статье приведены результаты исследований адсорбционной чувствительности пористого кремния, выполненные в Одесском университете.

В настоящее время значительные перспективы имеют сенсоры с низкой рабочей температурой [6–8]. Уже при комнатной температуре измерений наблюдается отклик электрических параметров пористого кремния при адсорбции аммиака [9]. Кроме этого, технология изготовления пористого кремния полностью совместима со стандартной микрoeлектронной технологией. В литературе по сенсорам основное внимание уделяется электропроводности полупроводниковых материалов как наиболее удобной величине для экспериментального измерения и создания сенсоров [10]. Вместе с тем круг задач, связанных с адсорбционной чувствительностью твердых тел, нельзя ограничивать только электропроводностью материала. Поиск материалов и технологий изготовления сенсоров с низкой рабочей температурой представляется одной из наиболее актуальных задач, решение которой возможно при изучении влияния адсорбции газов не только на электропроводность материала, но и на другие физические параметры твердых тел.

Целенаправленный поиск новых материалов и технологий невозможно проводить без определения адсорбционной чувствительности (АЧ) сенсоров, с одной стороны, для создания математической модели, а с другой – для точного экспериментального определения АЧ и сравнения измеренной величины с полученными расчетными данными. Это позволило бы выяснять физическую природу АЧ, природы центров

адсорбции, механизма локализации заряда на поверхности и влияние этого процесса на исследуемый физический параметр пористого кремния и на этой основе вести целенаправленный поиск технологии изготовления полупроводниковых сенсоров.

2. Адсорбционная чувствительность твердых тел и методы эксперимента.

В литературе в качестве меры чувствительности твердотельных материалов при вариациях давления газа часто используется величина относительного изменения проводимости γ [11]: $\gamma = (G - G_n) / G_n$, где G и G_n - конечное и начальное значение электропроводности. В монографии [12] для датчиков физических величин предлагается определение чувствительности $\sigma = \Delta s / \Delta m$, где Δs - вариации измеряемой величины на выходе прибора, Δm - изменение измеряемой величины. Однако с помощью этих параметров невозможно определить зависимость чувствительности от величины парциального давления (концентрации газа). Чувствительность сенсоров различна в разных диапазонах давления. Определение области давлений газа, в которой сенсор имеет максимальную чувствительность, актуально для практики.

Нами было предложено следующее универсальное определение адсорбционной чувствительности (АЧ) сенсоров: $\beta(c) = S(c)^{-1} dS(c)/dc$, где S - некий физический параметр, c - концентрация (парциальное давление) газа. В качестве параметра S может выступать любой физический параметр полупроводника (электропроводность на постоянном или переменном токе, емкость, индуктивность, величина интенсивности фото- или электролюминесценции материала, электродвижущей силы на контактах и другие), изменяющийся при адсорбции газов.

Экспериментальное определение АЧ основано на применении газогенераторов, позволяющих варьировать концентрацию газа (парциальное давление) в широкой области значений, например генераторы серии ГР-03М производства "Аналитприбор" (г.Киев). Эти генераторы с помощью метода газодинамического разбавления исследуемого газа с газом-носителем позволяют получать широкий диапазон концентрации смеси. В качестве газа-носителя нами выбран азот особой чистоты, который не влияет на параметры полупроводников при низких температурах измерений. Один чувствительный элемент находился в смеси газов, второй - в нулевом газе. Дифференциальное включение двух сенсоров позволяет компенсировать температурный дрейф измерений и повысить точность измерений. Из анализа зависимостей $\beta(c)$ можно точно указать область концентраций, при которой имеет место максимальная чувствительность к газовой компоненте. В этом случае можно ожидать наилучшую точность анализа газа. Кроме этого, можно указать области концентрации газа, в которой можно не учитывать присутствие газа при двух и более компонентном анализе [13].

Образцы пористого кремния получали методом электрохимической обработки кристаллического кремния различных марок в электролите на основе плавиковой кислоты. Технология получения образцов описана в [14]. По размерам пор полученные образцы условно разделили на макро-, микро- и нанопористый кремний. Описанию физических механизмов их адсорбционной чувствительности посвящены последующие разделы

3. Адсорбционная чувствительность структур макропористого кремния.

На рис.1 представлена морфология исследованных образцов макропористого кремния. Пористый кремний имеет значительную удельную поверхность, и образцы обнаруживали влияние адсорбции паров аммиака воды на величину импеданса при комнатной температуре измерений к адсорбции паров аммиака и воды [15]. При этом не зафиксировано влияние адсорбции газов O_2 , NO , NO_2 , CO , CO_2 , CH_4 , H_2 на электрические параметры образцов. Адсорбционная чувствительность при комнатной температуре образцов пористого кремния представляет значительный интерес для создания низкотемпературных сенсоров.

Были выполнены измерения адсорбционной чувствительности импеданса образцов Por-Si различных технологий получения. Установлено, что при адсорбции паров аммиака наблюдаются изменения электрических параметров (проводимость, концентрация и подвижность носителей тока, емкость) материала, как в сторону увеличения, так и уменьшения. Это приводило к значительному разбросу параметров величины адсорбционной чувствительности и затрудняло установление закономерных связей между величиной адсорбционной чувствительности и электронными параметрами материала. У отдельных образцов величина АЧ достигала максимального значения 10^{-2} отн.ед./ррм. Отмечено, что с ростом температуры величина АЧ уменьшалась у всех образцов, что можно связать с десорбцией молекул газов с поверхности твердого тела. Установлено, что дополнительное фторирование поверхности приводит к значительному увеличению АЧ. Обнаруженная особенность величины АЧ означает, что энергия связи адсорбированных частиц с поверхностью адсорбента незначительна и характерна для физически адсорбированных частиц. Особенностью молекул аммиака является значительный дипольный момент из всех исследованных газовых компонент (1,46 D) [16]. Фторирование поверхности пористого кремния приводит к усилению степени переноса заряда при адсорбции паров воды и аммиака и усилению влияния адсорбированных молекул на электронные параметры поверхности. Таким образом, для усиления влияния адсорбции NH_3 необходимо присутствие атомов фтора в структуре поверхности Por-Si. Интересно отметить, что эти атомы внедряются в процессе электрохимической обработки электролита на основе HF. Концентрация атомов фтора зависит от режимов травления и достигает на поверхности значения до 4 ат%.

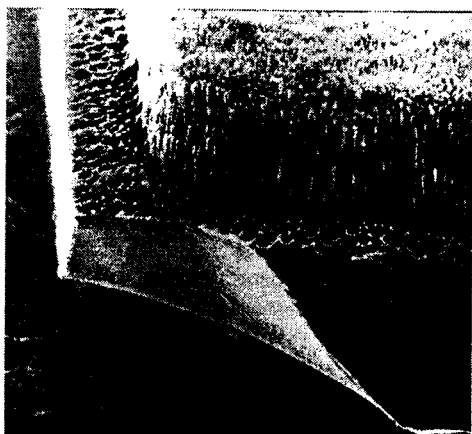


Рис.1. Морфология образцов макропористого кремния (увеличение 500 раз)

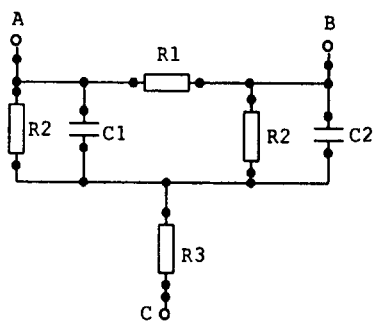


Рис.2. Электрическая схема образцов макропористого кремния

3.1. Физическая модель адсорбционной чувствительности к аммиаку макропористого кремния. Электрическая схема материала с газопрозрачными контактами щелевого типа изображена на рис.2. Между контактами А, В (рис.2) при отсутствии выпрямления схему на постоянном токе измерений можно заменить эквивалентным сопротивлением $R = (R_1^{-1} + (2R_2 + 2R_3)^{-1})^{-1}$. Здесь R_1 и R_2 – сопротивления вдоль и в глубь поверхности материала, R_3 – контактное сопротивление границы раздела Por-Si – C:Si. На переменном токе измерений в сэндвич режиме эквивалентная емкость структуры равна $C = 0,5C_1$. Импеданс структуры равен $Z = (\omega^2 C^2 + R^2)^{-0.5}$. Величина адсорбционной чувствительности импеданса Z макропористого кремния может быть записана в виде:

$$\beta_Z = -Z^{-2} \{ \omega^2 C^2 \beta_C - R^{-2} \beta_R \}, \quad (1)$$

где $\beta_C = C^{-1} dC/dc$, $\beta_R = R^{-1} dR/dc$ – величины АЧ емкости и сопротивления структуры. Так как $C = 0,5C_1$, то $\beta_C = \beta_{C1}$. Величина R_3 значительно меньше сопротивления пористого кремния, поэтому вкладом R_3 можно пренебречь. Тогда, поскольку $R = (1/R_1 + 1/2R_2)^{-1}$, АЧ будет равна:

$$\beta_R = R^{-1} dR/dc = (1/R_1 + 1/2R_2)^{-1} \{ R_1^{-1} \beta_{R1} + (2R_2)^{-1} \beta_{R2} \}. \quad (2)$$

Рассмотрим отдельно величины чувствительностей β_{R1} , β_{R2} и β_C .

3.1.1. Адсорбционная чувствительность β_{R1} . Сопротивление R_1 представляет собой сопротивление вдоль поверхности пористого материала. Для понимания процессов, происходящих в материале, рассмотрим идеальную схему, считая поры равномерно распределенными по поверхности между электрическими контактами. При этом обозначим через r радиус поры, l – расстояние между центрами пор. В силу периодичности структуры Por-Si сопротивление R_1 представляет собой сумму включенных сопротивлений R_{ij} и R_{ij}^* в виде сетки. Для используемых контактов щелевого типа чувствительный слой имеет геометрические размеры: d – толщина слоя пористого кремния, l_0 – длина межэлектродного промежутка, h_0 – ширина контакта. Между электродами по длине попадает $m = l_0/l$ пор, по ширине контакта $n = h_0/l$ пор.

При постоянном напряжении между анодом и катодом нетрудно видеть, что узлы, в которые включены сопротивления R_{ij}^* , находятся на эквипотенциальных линиях. Поэтому в соответствии с законами Кирхгофа ток через них не течет и эквивалентная схема представляет собой включенные последовательно и параллельно сопротивления R_{ij} . Величина эквивалентного сопротивления будет равна:

$$R_{ii} = \sum_j R_{ij} = nR_o; \quad R_1 = \left\{ \sum_i (nR_o)^{-1} \right\}^{-1} = nR_o/m.$$

Таким образом, эквивалентное сопротивление схемы есть величина $R_o n/m$. Здесь R_o – величина сопротивления одной ячейки. Тогда $\beta_{R1} = R_1^{-1} dR_1/dc = (R_o n/m)^{-1} \times d(R_o n/m)/dc = R_o^{-1} \times dR_o/dc$. То есть АЧ слоя макропористого кремния зависит от способности одной ячейки изменять свое сопротивление при адсорбции. Увеличение ширины межэлектродного промежутка (увеличение m) и уменьшение длины между электродами (уменьшение n) имеет смысл лишь с точки зрения уменьшения сопротивления слоя, а на величину АЧ не влияет.

Рассмотрим сопротивление одной ячейки. Общее сопротивление ячейки можно представить состоящим из параллельно соединенных двух последовательно включенных сопротивлений R_o^* . Нетрудно видеть, что сопротивление ячейки равно $R_o = R_o^*$. Таким образом, нам необходимо исследовать зависимость сопротивления R_o от технологических факторов изготовления и способность этого сопротивления изменять свою величину в результате адсорбции газов. Геометрия изучаемой структуры представлена на рис.3. В общем случае, могут реализоваться три области проводимости. Для подложек p -типа при хемосорбции паров аммиака наблюдается искривление зон вниз (донорное влияние адсорбата), поэтому будет только p -тип проводимости. Для p -типа полупроводника возможен случай n -типа проводимости при обеднении дырками вблизи пор и случай инверсии проводимости. Как показывают данные химического анализа состава образцов, приповерхностная область может быть сильно гидрогенизирована. Следовательно, поверхность поры покрыта слоем $a\text{-Si:H}$ и на расстоянии большем r_i может реализоваться p - или n -тип подложки. Изменение радиуса r_i существенно изменяет распределение носителей в межпоровом пространстве и таким образом влияет на величину АЧ.

Рассмотрим случай p -типа кремния, в котором параметр r_i всегда больше чем $l/2$. При этом каналы пор большого размера и структура кремния остается кристаллической. В этом случае при адсорбции донорных газов реализуется n -канал проводимости. Итак, контактирующая с газом поверхность представляет собой

четверть цилиндра (в изображении сверху — четверть круга), содержащую поверхностные состояния биографического и адсорбционного происхождения. В нашем случае адсорбции донорного газа величина поверхностного потенциала убывает радиально относительно центра поры. Закон изменения поверхностного потенциала в случае сохранения кристаллических свойств может быть описан формулой [17]: $y_s(r) = y_{s0} + A(r-r_0)^2$, где $A = L_d^2 (\lambda - \lambda^{-1})$, y_{s0} — величина изгиба зон на поверхности поры, радиус r равен $(x^2 + y^2)^{0.5}$, x, y — координаты на поверхности. При этом r всегда больше r_0 , $\{(x^2 + y^2)^{0.5} > r_0\}$. В случае сильной гидрогенизации приповерхностной области кремния величина поверхностного изгиба зон описывается формулой: $y_s(r) = y_{s0} \exp\{-\theta[(x^2 + y^2)^{0.5} - r_0]\}$, где $\theta = (e^2/g/\epsilon_0\epsilon_r) = 10^{-5} \text{ см}^{-1}$ ($\epsilon_r = 11,6, g = 10^{15} \text{ см}^{-3} \text{эВ}^{-1}$) [18].

Таким образом, на каждом равноудаленном расстоянии r от центра поры величина поверхностного потенциала будет одинакова, что означает равное значение концентрации электронов в этих точках. Сопротивление R_0 представим в виде: $R_0 = (en\mu_n)^{-1}(l/2)/[dl/2] = (en\mu_n d)^{-1}$, где n, μ_n — эффективные значения концентрации электронов и их подвижности. Тогда $\beta_{R_0} = (edn)^{-1}d(edn)^{-1}/dp + (ed\mu_n)^{-1}d(ed\mu_n)^{-1}/dp = -(\beta_n + \beta_{\mu_n})$. Полученный результат означает, что величина АЧ не зависит от толщины слоя пористого кремния при прочих равных условиях.

Эффективная концентрация электронов n на изучаемом участке является результирующей величиной значений $n(x, y)$. Если считать, что концентрация электронов в полупроводнике описывается положением уровня Ферми, то для зависимости $n(x, y)$ имеем:

$$n(x, y) = n_0 \exp(y_s) = n_0 \exp\{y_{s0} + A[(x^2 + y^2)^{0.5} - r_0]\}; \quad (4)$$

$$n(x, y) = n_0 \exp(y_s) = n_0 \exp\{y_{s0} \exp\{-\theta[(x^2 + y^2)^{0.5} - r_0]\}\}. \quad (5)$$

Величину n будем искать следующим образом. По строке "y" сопротивления включены параллельно, поэтому общая проводимость будет равна сумме компонент. По строке "x" сопротивления включены последовательно, поэтому общее сопротивление равно сумме компонент. Исходя из этого, можно записать:

$$n = (ds)^{-1} n_0 \exp(y_s) \{G_1^{-1} + G_2^{-1}\}, \quad (6)$$

где ds — объем изучаемой структуры,

$$G_1 = \int_0^r \left[\int_{1/2-(r-x)}^{1/2} \exp\{A[(x^2 + y^2)^{0.5} - r_0]^2\} dy \right]^{-1} dx; \quad (7)$$

$$G_2 = \int_r^{1/2} \left[\int_0^{1/2} \exp\{A[(x^2 + y^2)^{0.5} - r_0]^2\} dy \right]^{-1} dx. \quad (8)$$

Величину β_n можно представить: $\beta_n = n^{-1} dn/dy_s \times dy_s/dc = ds n_0^{-1} \exp(y_s) \{G_1^{-1} + G_2^{-1}\}^{-1} \times d\{ds n_0^{-1} \exp(y_s) \{G_1^{-1} + G_2^{-1}\}/dy_s \times dy_s/dc = dy_s/dc$. Полученный результат означает, что АЧ определяется только поверхностными свойствами материала и не зависит от геометрии и свойств объема.

Во втором случае для формулы (5) концентрация электронов n равна:

$$n = (ds)^{-1} n_0 \{G_1^{-1} + G_2^{-1}\}, \text{ где}$$

$$G_1 = \int_0^r \left[\int_{1/2-(r-x)}^{1/2} \exp\{y_{s0} \exp[\theta[(x^2 + y^2)^{0.5} - r_0]]\} dy \right]^{-1} dx;$$

$$G_2 = \int_r^{1/2} \left[\int_0^{1/2} \exp\{y_{s0} \exp[\theta[(x^2 + y^2)^{0.5} - r_0]]\} dy \right]^{-1} dx.$$

Тогда величину АЧ можно представить в виде:

$$\beta_n = n^{-1} dn/dy_s \times dy_s/dc = \{ds n_0^{-1} \{G_1^{-1} + G_2^{-1}\}^{-1}\} d\{(ds)^{-1} n_0 \{G_1^{-1} + G_2^{-1}\}\}/dy_s \times dy_s/dc = \{G_1^{-1} + G_2^{-1}\}^{-1} d\{G_1^{-1} + G_2^{-1}\}/dy_s \times dy_s/dc.$$

Из анализа полученной формулы следует, что АЧ не зависит от толщины слоя d и концентрации электронов при отсутствии изгиба зон на поверхности n_0 . Производная по y_0 в интегралах дает дополнительный коэффициент $\exp\{-\theta[(x^2+y^2)^{0.5}-r_0]\}$. Поскольку пределы интегрирования заключены от 0 до $1/2$, то с ростом параметра r_0 должно наблюдаться увеличение АЧ, связанное с увеличением модуляции проводимости между ячейками (рис.6). При определенных условиях возможно слияние областей высокой электронной проводимости.

Абсолютная величина чувствительности β_n для донорного газа всегда положительна для кремния p -типа. При этом размер области высокой электронной проводимости растет при увеличении концентрации электронов в области поры. В образцах p -типа в случае обеднения знак АЧ отрицательный, что связано с сужением канала дырочной проводимости при росте обеднения дырками в приповерхностной зоне поры. В случае малых значений расстояния между порами $\zeta = (1/2)-r_0$ может происходить соединение зон электронной проводимости в кремнии p -типа инверсии. В результате знак АЧ снова становится положительным.

Величина подвижности определяется условиями рассеивания носителей на поверхности и определяется выражением: $\mu_n = \mu_{n0}\{1+b/[ey_0/kTE_s]\}$, где μ_{n0} - подвижность в объеме слоя, параметры b, E определяют область пространственного заряда. Тогда величина АЧ составит: $\beta_\mu = \mu_n^{-1} d\mu_n/dc = [\mu_{n0}\{1+b/[ey_0/kTE_s]\}]^{-1} \times d[\mu_{n0}\{1+b/[ey_0/kTE_s]\}]/dy_0 \times dy_0/dc = \{1+b/[ey_0/kTE_s]\}^{-1} \{-b/[ey_0^2/kTE_s]\} dy_0/dc$.

Величина β_μ будет отличаться от рассмотренной ранее величины dy_0/dc множителем, который зависит от величины поверхностного потенциала. При этом знак величины АЧ будет противоположным величине dy_0/dc . Если $1 > b/[ey_0/kTE_s]$, то с ростом величины поверхностного потенциала множитель уменьшается по абсолютной величине как y_0^2 . В противном случае β_μ уменьшается линейно с ростом потенциала. Из полученных данных следует, что наибольшее влияние следует ожидать при значениях параметра r_0 больших 0,2. Это реализуется в высоколегированных исходных образцах с размерами пор близкими к длине свободного пробега. При этом величина АЧ определяется в основном вкладом β_μ .

Знак адсорбционной чувствительности β_μ отрицательный. Это свидетельствует о том, что с ростом давления газа происходит уменьшение подвижности. Исключение составляет случай значений параметра r_0 близких к 1 при значениях поверхностного потенциала близких к нулю. Поскольку величны β_n и β_μ суммируются при определении β_{R0} , то абсолютная величина АЧ будет зависеть от величин и знака этих компонент. Для увеличения АЧ необходимо, чтобы β_n и β_μ имели одинаковый знак. Это реализуется в случае обеднения на поверхности или при образовании инверсионного канала на поверхности образцов.

В других случаях АЧ будет определяться разностью β_n и β_μ . Знак АЧ зависит от большей по модулю величины. При значительных расстояниях между порами проводимость слабо будет зависеть от протекания адсорбционных процессов. При приближении к нулю параметра ζ в образцах с гидрогенизированной приповерхностной областью должен наблюдаться резкий подъем АЧ. При неизменных кристаллических свойствах поверхности АЧ от геометрии не зависит. Наибольшее значение АЧ имеет место в области значений поверхностного потенциала близкого к нулю.

В случае обеднения дырками на поверхности кристаллического кремния вкладом β_μ можно пренебречь, так как при этом подвижность практически не изменяется при изменении поверхностного потенциала. АЧ ведет себя аналогичным образом, как и в случае p -типа проводимости.

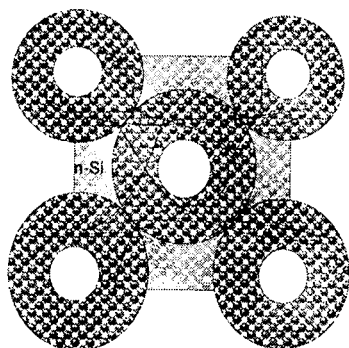


Рис. 5. Увеличение зон электронной проводимости возле пор и слияние этих областей с ростом концентрации аммиака в пористом кремнии n-типа (кривыми линиями обозначены возможные пути токов электронов)

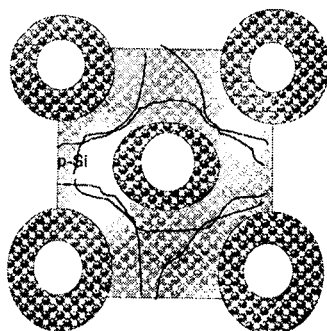


Рис. 6. Уменьшение ширины канала дырочной проводимости с ростом концентрации аммиака в образцах p-типа (кривыми линиями обозначены возможные пути токов дырок)

Особый интерес вызывает случай инверсионной проводимости при значениях параметра ζ , при котором происходит перекрывание зон инверсии. При этом могут происходить значительные изменения проводимости образца. В этом случае знаки компонент АЧ совпадают.

3.1.2. Адсорбционная чувствительность β_{R_2} . В сэндвич режиме при газопрозрачных электродах ток течет в глубь слоя через сопротивление R_2 . Если считать, что поры расположены равномерно по поверхности Por-Si, то можно показать, что АЧ определяется свойствами одной ячейки. Также как и в предыдущем случае, искривление зон приведет к изменениям значений концентрации и подвижности носителей в приповерхностной зоне поры. Для определения величины сопротивления необходимо интегрировать по z каналам с концентрацией электронов $n(x, y)$. Поскольку для всех срезов концентрация и подвижность носителей должны быть одинаковы при всех значениях z канала площадью ds , то

$$R_2 = \int_0^d [en(x, y)\mu(x, y)ds]^{-1} dz.$$

Тогда проводимость изучаемого участка пористого кремния составит: $G_2 = d^{-1} \iint_S n(x, y)\mu(x, y)ds$, где s — область интегрирования. АЧ определяется

выражением: $\beta_{R_2} = R_2^{-1} dR_2/dc = -G_2^{-1} dG_2/dy_{so} \times dy_{so}/dc$.

Для случая неизменных кристаллических свойств величина АЧ определяется значением dy_{so}/dc и не зависит от геометрии поры. В случае сильной гидрогенезации производная по y_{so} дает под знаком интеграла, находящегося в числителе, дополнительный множитель $\exp[-\theta(r-r_0)]$. При уменьшении пределов интегрирования от r_0 до $l/2$ увеличивается величина этого множителя. Это приводит к увеличению АЧ при прочих равных условиях. Нетрудно показать, что АЧ при $r \rightarrow l/2$ стремится к единице. АЧ будет определяться величиной dy_{so}/dc , максимальное значение которой зависит от величины поверхностного потенциала, энергии связи и концентрации адсорбата на поверхности.

Подвижность в канале будет также определяться значением поверхностного изгиба зон и выражаться формулой (5). Наибольшие изменения подвижности должны наблюдаться непосредственно у поверхности поры. При уменьшении межпорового расстояния до значений длины свободного пробега будет увеличиваться модуляция

подвижности в области положительных значений y , и при увеличении параметра $\gamma = L_b/L_d$.

3.1.3. Адсорбционная чувствительность β_C . Образцы пористого кремния имеют значительную величину емкости, которая при адсорбции паров аммиака изменяется в десятки раз. Изучение вольт-фарадных характеристик показало, что величина этой емкости слабо зависит от напряжения на структуре. Это говорит о том, что физическая природа емкости связана не с наличием диодных структур, а с наличием большой поверхности и тонкого диэлектрического слоя в образовавшемся конденсаторе. Одной из обкладок выступает матрица кристаллического кремния, второй может быть свободная поверхность Por-Si. При адсорбции паров аммиака на поверхности пор формируется значительная плотность состояний. Адсорбция молекул аммиака на поверхности приводит к ионной проводимости вдоль поверхности кремния [19]. Поэтому второй обкладкой конденсатора можно считать всю поверхность пористого кремния. При росте давления паров аммиака растет ионная проводимость вдоль поверхности и все большая поверхность вовлекается в процесс образования емкости. С этим, по-видимому, связано наблюдающееся экспериментально увеличение величины емкости с ростом концентрации газа.

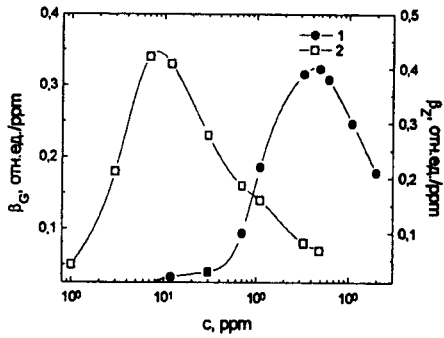
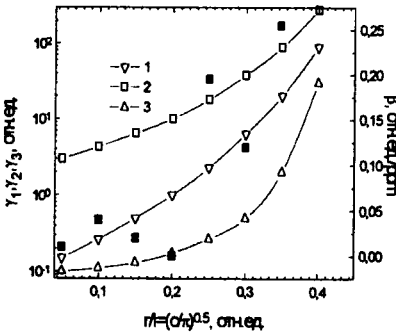


Рис.7. Зависимости параметров $\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3$ (кривые 1,2,3 соответственно) и экспериментальных значений АЧ от параметра $r/l = (c/\pi)^{0.5}$, где c — средняя пористость образца

Рис.8. Зависимости АЧ на постоянном (кривая 1) и переменном токе частотой 30 kHz (кривая 2) от концентрации аммиака

Для простоты рассуждений рассмотрим равномерное распределение одинаковых по размеру пор на поверхности. Тогда емкости от каждой ячейки будут включены параллельно, и суммарная емкость C составит: $C = \sum_i \sum_j (C_{1ij} + C_{2ij}) = mn(C_1 + C_2)$.

Здесь m, n — число пор, находящихся вдоль по длине и поперек по ширине между электродами, C_1, C_2 — емкости ячеек в боковой поверхности и дна поры. Тогда величина АЧ будет равна: $\beta_C = C^{-1} dC/dc = [mn(C_1 + C_2)]^{-1} d[mn(C_1 + C_2)]/dc = (C_1 + C_2)^{-1} d(C_1 + C_2)/dc$. Таким образом, величина АЧ снова определяется свойствами одной ячейки, сформированной в зоне поры.

Рассмотрим отдельно величины емкостей C_1, C_2 . Конденсатор C_1 связан с геометрией поры: одна обкладка его имеет радиус поры r_0 , вторая равна половине межпорового расстояния $r = l/2$. Емкость C_2 связана с дном поры и также с радиусом поры r_0 . Из электротехнических соображений величины этих емкостей можно записать: $C_1 = \epsilon \epsilon_0 d / \ln[r_0/r]$, $C_2 = \epsilon \epsilon_0 \pi r_0^2 / (r_1 - r_0)$.

Величины этих емкостей состоят из двух компонент: емкости области пространственного заряда и остальной части емкости. Величина емкости области

пространственного заряда, как правило, значительно больше, так как именно в ней на минимальном расстоянии находятся заряды противоположного знака. Эти две емкости включены последовательно. Величина удельной емкости ОПЗ равна [20]:

$$C^* = (\epsilon n_i / 2kT)^{0.5} [1 - \exp(y_s)] / F(y_s, \lambda).$$

Поэтому можно записать:

$$C_{10} = \epsilon \epsilon_0 d / \ln[r_1 / (r_1 + L_d)]; \quad C_{1\text{ОПЗ}} = \epsilon \epsilon_0 d^2 \pi r_0 C^*;$$

$$C_{20} = \epsilon \epsilon_0 \pi r_0^2 / (r_1 - r_0 - L_d); \quad C_{2\text{ОПЗ}} = \epsilon \epsilon_0 \pi r_0^2 C^*.$$

Емкости C_{10} и C_{20} и емкости $C_{1\text{ОПЗ}}$ и $C_{2\text{ОПЗ}}$ включены параллельно, поэтому их можно заменить суммой:

$$C_0 = C_{10} + C_{20} = \epsilon \epsilon_0 \{ d / \ln[r_1 / (r_0 + L_d)] + \pi r_0^2 / (r_1 - r_0 - L_d) \};$$

$$C_{\text{ОПЗ}} = C_{1\text{ОПЗ}} + C_{2\text{ОПЗ}} = \epsilon \epsilon_0 \pi C^* \{ r_0^2 + 2r_0 d \}.$$

Суммарная исследуемая емкость равна $C = C_0 C_{\text{ОПЗ}} / (C_0 + C_{\text{ОПЗ}})$.

В результате протекания адсорбционных процессов происходит изменение емкости за счет, в основном, изменения параметров области пространственного заряда, а величина C_0 остается неизменной. Поэтому для определения АЧ мы должны найти производную от $C_{\text{ОПЗ}}$ по y_s :

$$dC/dy_s = d \{ C_0 C_{\text{ОПЗ}} / (C_0 + C_{\text{ОПЗ}}) \} / dy_s = C_0^2 [C_0 + C_{\text{ОПЗ}}]^{-2} dC_{\text{ОПЗ}} / dy_s, \text{ где}$$

$$dC_{\text{ОПЗ}} / dy_s = \epsilon \epsilon_0 \pi (\epsilon n_i / 2kT)^{0.5} [r_0^2 + 2r_0 d] \times \{ -\exp(y_s) F(y_s, \lambda) + (1 - \exp(y_s)) F^2(y_s, \lambda) dF(y_s, \lambda) / dy_s \}.$$

Тогда величину АЧ можно представить в виде:

$$\beta_C = C^{-1} dC/dp = C_0 (C_0 + C_{\text{ОПЗ}})^{-1} dC_{\text{ОПЗ}} / dy_s \times dy_s / dp = \gamma_3 \times dy_s / dp \quad (9)$$

где $\gamma_3 = C_0 (C_0 + C_{\text{ОПЗ}})^{-1} dC_{\text{ОПЗ}} / dy_s$.

При значительном межпоровом расстоянии, несмотря на значительную величину $C_{\text{ОПЗ}}$, основной вклад в емкость будет вносить емкость C_0 , которая мала по величине. Поэтому в знаменателе формулы (9) вкладом C_0 можно пренебречь. Уменьшение разности $r_1 - r_0$ приводит к росту множителя перед производными и, таким образом, к увеличению АЧ при одинаковых других параметрах (рис. 4).

Как показывают расчеты, величина емкости пространственного заряда при подходе к нулевым значениям потенциала стремится к нулю. При этом в области положительных значений y_s АЧ имеет положительный знак, а в области обеднения электронами отрицательный.

Величина АЧ β_Z определяется разностью β_R и β_C [формула (1)]. Для увеличения АЧ необходимо, чтобы величины компонент адсорбционной чувствительности складывались. С ростом частоты измерений вклад величины β_C растет. На рис. 7 представлена зависимость параметра γ_3 от частоты измерений. При величинах сопротивления пористого кремния на постоянном токе более 10^9 Ом в образцах со значением емкости более 10^2 pF величиной β_R на частотах более 10 кГц можно пренебречь, а АЧ будет определяться вкладом только β_C . Это реализуется в высокопористых окисленных структурах Por-Si (больше 56%). Напротив, в образцах со средней пористостью менее $\approx 25\%$ при высокой исходной проводимости кристаллического кремния основной вклад будет вносить величина β_R . В общем случае необходимо учитывать все компоненты АЧ.

3.1.4. Анализ АЧ пористого кремния и способ получения высокой чувствительности к парам аммиака. Анализ формул АЧ для пористого кремния показывает, что величина β_μ имеет отрицательный знак во всех случаях при адсорбции паров аммиака, кроме случая, когда параметр γ близок к 1. Знак величины β_n зависит от типа проводимости слоя пористого кремния. Если n-тип проводимости превалирует в межпоровом пространстве, то знак АЧ положительный. Если механизм модуляции проводимости связан с изменением проводимости p-канала, то знак отрицательный. Знак величины β_C определяется величиной поверхностного потенциального барьера. В зависимости от величины параметра λ производная $dC_{\text{ОПЗ}} / dy_s$ имеет нулевые значения в области от нуля до -15 ед.кТ. При этом если

имеет место обеднение электронами на поверхности полупроводника, то при увеличении концентрации аммиака знак β_C будет отрицательным. В области слабого обогащения поверхности электронами, напротив, знак положительный. Для увеличения по абсолютной величине β_Z необходимо, чтобы входящие компоненты не были противоположны по знаку. Если это условие выполняется, то суммарная величина АЧ будет больше, чем входящие в нее слагаемые.

Величина емкости зависит от частоты измерений. Увеличение ω приводит к росту вклада β_C . При различных знаках β_R и β_C на определенной частоте может выполняться условие: $\beta_Z = \omega^2 C^2 \beta_C - R^2 \beta_R = 0$. В этом случае не должен наблюдаться отклик величины импеданса Z на адсорбцию, хотя в отдельности абсолютные величины β_R и β_C могут быть значительны. Из рассмотрения формул АЧ пористого кремния следует, что уменьшение межпорового расстояния ведет всегда к увеличению величин АЧ (рис.4).

Как следует из исследований морфологии поверхности, на кристаллах *p*-типа формируется макропористая структура Por-Si. Величина емкости таких структур составляет несколько десятков μF . При адсорбции паров аммиака с концентрацией 10ppm величина n возрастает в 11 раз, величина μ_n падает в 6 раз, а величина емкости практически не изменяется. Поэтому для таких образцов АЧ практически отсутствует.

Микропористая структура с малым расстоянием между порами получается на *p*-подложках при облучении светом и ультразвуковой обработке ванны [21]. В этом случае концентрация носителей может как увеличиваться, так и уменьшаться. Это связано со значением y , и перекрытием зон инверсии проводимости между порами. Легирование поверхности пористого кремния атомами палладия до концентрации не более 10^{14} см^{-2} непосредственно после изготовления приводило к росту чувствительности β_n .

Подвижность в большинстве исследованных образцов при адсорбции аммиака падала в $2 \div 16$ раз. Это свидетельствует о том, что поверхность пор существенно влияет на рассеивание носителей заряда. Использование высоколегированных подложек кремния не привело к изменению этого условия. Это, по-видимому, связано с высокой степенью гидрогенизации пористой структуры.

Емкость микропористых образцов достигала десятков nF и при адсорбции NH_3 возрастала в $6 \div 12$ раз. Отжиг в атмосфере кислорода приводил к уменьшению величины емкости. Уменьшение сети мелких пор наблюдали в [22] при термической обработке. Поэтому в нашем случае уменьшение емкости при отжиге может быть связано с укрупнением пор.

Для измерений на постоянном токе были подобраны образцы, изготовленные на кристаллах *p*-типа, у которых величины β_n и β_μ имели отрицательный знак. Эти образцы обладали наибольшей величиной АЧ. Образцы имели область максимальной чувствительности при концентрациях 400 ppm (рис.5, кривая 1).

На микропористых структурах *p*-типа в области высоких концентраций аммиака может происходить инверсия проводимости. Экспериментально наблюдали инверсию знака АЧ. Несмотря на отрицательное значение β_μ на частотах измерений 30 кГц, была получена АЧ с максимумом в области микроконцентраций газа (рис.5, кривая 2). При этом основной вклад в АЧ вносила величина β_C , поэтому такие газочувствительные элементы следует отнести к датчикам емкостного типа.

4. Адсорбционная чувствительность микропористого кремния к аммиаку. При изучении электронных свойств полученных образцов микропористого кремния было замечено, что на контактах щелевого типа некоторых образцов появляется электродвижущая сила U . Эти образцы имели пористость более 12 %. Причем в образцах, имеющих более высокую пористость, ее величина была значительно больше, чем в образцах с низкой степенью пористости. Значение ЭДС в образцах с

пористостью 43% достигало в отдельных случаях значений 35 мВ. Величина и знак U зависели также от геометрии контактов и их расположения на поверхности материала.

Для образца Por-Si со средней пористостью 43% наблюдался наибольший эффект влияния адсорбции на величину ЭДС. После прогрева образцов при температуре более 423 К в высоком вакууме при комнатной температуре величина U уменьшалась и составляла 3 мВ. Если такой образец осветить белым светом интенсивностью $E=130$ лк, наблюдался рост величины U до значений +27 мВ (рис.9, кривая 1). Из спектра исследованных газов (O_2 , NO , NO_2 , CO , CO_2 , CH_4) только адсорбция паров аммиака приводила к изменению электронных параметров материала и величины U . Так при контакте с аммиаком с концентрацией 490 ppm в особо чистом азоте наблюдалось в темноте сначала уменьшение величины U , затем инверсия знака U (рис.9, кривая 2). В установившемся режиме величина U достигала значений -35 мВ. При последующем освещении образца значение U увеличивалось до +5 мВ (рис.9, кривая 3).

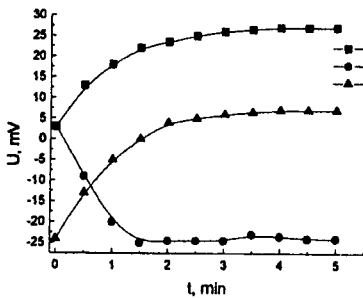


Рис.9. Кинетика изменения величины электродвижущей силы U при освещении белым светом интенсивностью 130 лк (1), адсорбции паров аммиака с концентрацией 490 ppm в темноте (2) и при одновременном освещении и адсорбции аммиака (3)

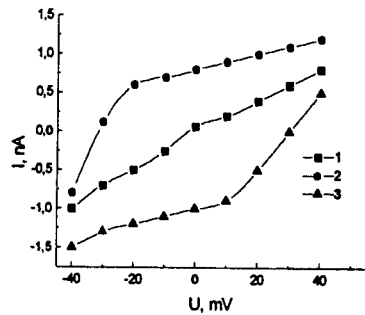


Рис.10. Вольт-амперные характеристики структуры микропористого кремния в темноте (1), при освещении белым светом (2) и после адсорбции аммиака в темноте (3)

На рис.10 представлены данные измерения вольт-амперных характеристик, измеренные в темноте (кривая 1), при освещении белым светом с освещенностью 130лк (кривая 2) и после адсорбции паров аммиака концентрацией 490 ppm в темноте (кривая 3). Тот факт, что кривая вольт-амперной характеристики не проходит через ноль, свидетельствует о том, что материал содержит внутреннее электрическое поле, величина и знак которого зависит от условий измерения (освещение или адсорбция аммиака).

Необходимо отметить, что молекулы аммиака в отличие от других исследованных газов имеют высокий собственный дипольный момент. Влияние адсорбции газов окислителей (O_2 , NO_2 , CO_2) не проявляется из-за содержания атомов фтора на поверхности материала, а адсорбции H_2 , CH_4 из-за высокого содержания водорода, внедренного в приповерхностную область в процессе анодного травления [23]. Кроме этого, при комнатных температурах хемосорбция исследованных газов тормозится из-за высоких значений теплоты адсорбции. Это значит, что физической причиной изменения величины электродвижущей силы на контактах материала является физическая адсорбция дипольных молекул аммиака.

С ростом температуры измерений после предварительной адсорбции аммиака наблюдается уменьшение значения U по абсолютной величине (рис. 11, кривая 1).

При температуре 423 К в высоком вакууме значение U снова составляет +5 мВ. Охлаждение в вакууме до комнатных температур сохраняет это значение ЭДС. Последующий выпуск паров аммиака и освещение материала приводит к повторению данных рис.11.

Экспериментально регистрируемая величина ЭДС на контактах образцов равна сумме внутренних микрополей в структуре материала. Величины внутренних электрических микрополей и их знаки зависят от адсорбции полярных молекул аммиака и освещения.

Изучение морфологии поверхности с помощью растровой электронной микроскопии образцов с микропористой структурой показали, что тело кремния пронизано порами цилиндрического типа. При этом на поверхности исследованных структур пористого кремния с максимальным значением ЭДС наблюдаются характерные неоднородные области с повышенной и пониженной пористостью, различным диаметром пор и разным взаимным расположением на поверхности (рис.12). Все это свидетельствует о том, что геометрическая структура образцов Por-Si является неоднородной.

Изучение химического состава с помощью вторично-ионной масс-спектрологии показало, что материал содержит значительное число внедренных атомов водорода. При этом концентрация атомов водорода максимальна в приповерхностной области $20 \div 46$ ат% и уменьшается до нуля в области межпорового пространства. На поверхности материала отмечены также атомы фтора в концентрации $2 \div 4$ ат%.

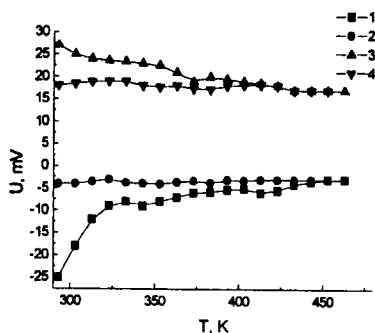


Рис.11. Температурные зависимости параметра U , измеренные в вакууме после адсорбции аммиака в темноте при нагреве (1) и охлаждении (2), при освещении полупроводника в процессе нагрева (3) и охлаждения (4) в вакууме

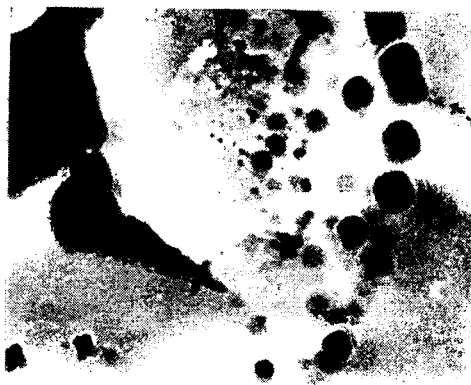


Рис.12. Морфология поверхности образцов микропористого кремния, у которых наблюдалась ЭДС на контактах (увеличение 10000 раз)

Известно, что у гидрогенизированного кремния ширина запрещенной зоны зависит от количества внедренного водорода [24]. Таким образом, электронная структура пористого кремния может представлять собой варизонный материал с максимальной шириной зоны на поверхности (>2 эВ) и минимальной в межпоровом пространстве (1,2 эВ). Неоднородные геометрические и электронные свойства материала приводят к пространственной зависимости ширины зон микроструктуры пористого кремния и к сильной флюктуации потенциала в структуре пористого кремния. Это ведет к пространственной локализации носителей заряда в минимумах потенциальной энергии. При этом образуются области положительного и отрицательного зарядов. При пористости 45% для образцов Por-Si со средним диаметром пор менее 100 нм расстояние между порами составляет менее 100 нм. При локализации положительного и отрицательного заряда порядка $10^{17}q$ (q — заряд

электрона) при расстоянии между ними 10 нм формируется диполь с моментом, равным примерно одному Дебаю.

В строго периодических структурах пористого кремния величина электродвижущей силы на контактах должна быть равна нулю, так как локальные поля областей включены навстречу друг другу. Из-за асимметрии свойств пористой структуры материала в отдельных направлениях вдоль поверхности величина U будет отлична от нуля. Таким образом, величина ЭДС равна сумме электрических полей локальных пространственных структур в материале и в отдельных направлениях может быть не равна нулю.

При освещении поверхности полупроводника неравновесные носители заряда стремятся локализоваться в местах с минимумами потенциальной энергии. При этом должно происходить увеличение плотности заряда, локализованного в этих областях пространства. Это приводит к росту величины внутреннего поля и величины U .

Напротив, адсорбция полярных молекул аммиака приводит к уменьшению величины локального внутреннего поля a , следовательно, и напряжения на контактах U из-за того, что локальное поле диполей аммиака направлено против поля структуры материала. Адсорбция NH_3 усиливается при фторировании поверхности пористого кремния. При этом адсорбированные диполи аммиака выстраиваются перпендикулярно поверхности пор. Дипольный момент молекул аммиака равен $1,46D$ [25], что соизмеримо с моментом порядка $1 D$ в исследуемых структурах. Локальные электрические поля адсорбата могут приводить к перелокализации заряда в структуре и инверсии знака U , наблюдаемой экспериментально.

Важно отметить, что появление электродвижущей силы обнаружено в образцах с пористостью более 12%. Этот факт говорит о том, что при меньших значениях пористости внутренние поля малы и величина ЭДС надежно экспериментально не регистрируется. При увеличении пористости до 45÷49% в асимметричных структурах Por-Si достигается максимальное влияние адсорбции полярного газа на величину U .

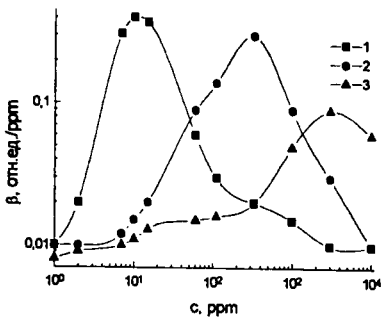


Рис. 13. Зависимости АЧ микропористого кремния от концентрации аммиака, измеренные в темноте (1), при освещении светом интенсивностью 65 лк (2) и интенсивностью особой чистоты

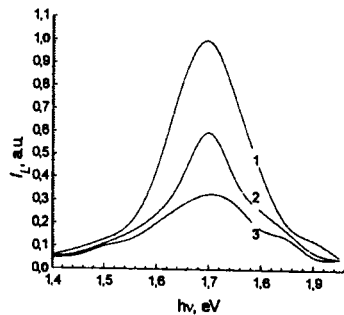


Рис. 14. Спектры фотолюминесценции микропористого кремния, измеренные в азоте особой чистоты (1) и при концентрации аммиака 110 ppm (2) и 490 ppm (3) в азоте 95 лк (3)

На рис. 13 представлены данные измерения адсорбционной чувствительности кремния $\beta_U = U^{-1} dU/dc$ в зависимости от концентрации аммиака. Максимум зависимости $\beta_U(c)$, измеренной в темноте, лежит в области 10 ppm (рис.13, кривая 1). Освещение поверхности полупроводника светом интенсивностью 65 лк сдвигает максимум чувствительности в область 330 ppm (рис.13, кривая 2). Повышение интенсивности

света до 95 лк приводит к сдвигу максимума АЧ до 2700 ррт (рис.13, кривая 3). Одновременно с этим происходит уменьшение величины АЧ. Полученный экспериментальный результат имеет важное практическое значение – в процессе работы сенсора можно управлять величиной максимума его адсорбционной чувствительности и положением на оси концентраций газа.

5. Влияние адсорбции аммиака на интенсивность фотолюминесценции неоднородного нанопористого кремния. Большинство физических моделей люминесценции пористого кремния в видимой области связываются с наличием квантовых нитей в структуре материала, размер и форма которых предполагаются однородными [26]. Необходимо заметить, что в реальной структуре материала толщина нитей и их форма существенно зависят от участка поверхности материала. Об этом свидетельствуют данные работы [27]. Особый интерес представляет изучение адсорбции аммиака, так как установлено его значительное влияние на электронные параметры полученных структур [28].

Образцы нанопористого кремния были получены методом электрохимического травления монокристаллического кремния р-типа в 48% водном растворе фтористоводородной кислоты. Плотность тока при травлении составляла 10 mA/cm^2 . При временах анодирования 10–30 мин были получены слои пористого кремния (ПК) толщиной 10–20 μm . Пористость образцов составляла от 55 до 75 %.

Исследовалось влияние адсорбции аммиака на электронные и люминесцентные свойства материала в специально сконструированной камере, в которой можно было изменять состав газовой атмосферы или вакуумировать в области температур 293–573 К. Исследовали влияние адсорбции кислорода, окислов азота и углерода, водорода, метана и аммиака.

Полученные образцы люминесцировали в видимой области излучения при возбуждении лазером с длиной волны 441,2 нм. Спектральное распределение интенсивности люминесценции I_L микропористого кремния в атмосфере азота представлено на рис.15 кривой 1. Интенсивность люминесценции I_L в максимуме принята за единицу. Впуск в измерительную камеру газов O_2 , NO_2 , CO_2 , H_2 , CH_4 при комнатной температуре измерений практически не влиял на интенсивность и спектр люминесценции. Однако при адсорбции аммиака с концентрацией 490 ррт наблюдалось уменьшение интенсивности люминесценции примерно в три раза по сравнению с исходной величиной (рис.15, кривая 3). Обращает на себя внимание тот факт, что положение максимума люминесценции оставалось практически неизменным.

Если считать, что излучательная рекомбинация в пористом кремнии связана с переходами между зонами или между донорами и акцепторами, то в этом случае следует ожидать широкий многополосный спектр стационарной фотолюминесценции. Однако экспериментально наблюдается один максимум в области 1,7 eV (рис.15). Влияние адсорбции приводит к уменьшению интенсивности этого максимума без проявления других четких излучательных переходов.

Изменение концентрации аммиака с в измерительной камере приводило к уменьшению интенсивности в максимуме люминесценции, концентрационная зависимость которой представлена на рис.16. Из этих данных следует, что порог чувствительности эффекта влияния адсорбции NH_3 составляет 7 ррт, а в области концентраций более 600 ррт наблюдается прекращение влияния адсорбции на люминесценцию с ростом концентрации газа (рис.16, кривая 1). Максимум адсорбционной чувствительности $\beta_L = I_L^{-1} dI_L/dc$, найденный по методике [29], находится в области значений 26 ррт (рис.16, кривая 2).

Необходимо заметить, что при адсорбции аммиака величина I_L при комнатной температуре измерений практически одновременно уменьшалась с ростом концентрации аммиака в измерительной камере (рис.17). Время смены газовой смеси

в измерительной камере составляло порядка 1 секунды. Это означает, что адсорбция NH_3 влияет на интенсивность люминесценции за время меньше одной секунды. Этот факт свидетельствует о том, что аммиак влияет на спектр быстрых состояний пористого кремния, а механизм взаимодействия NH_3 с поверхностью Por-Si связан с физической адсорбцией. Это подтверждает восстановление интенсивности люминесценции при продувании камеры особочистым азотом (рис.17).

В рассматриваемых неоднородных наноструктурах Por-Si размеры нитевидных кристалликов кремния колеблются в пределах от 100 до 1,5 нм. Нитевидные кристаллы размером менее 3 нм принято называть квантовыми нитями [30]. Согласно [31] значение эффективной ширины запрещенной зоны при уменьшении толщины нити от 3 до 1,5 нм увеличивается от 1,2 до 2,5 eV.

Из проведенных исследований следует, что поверхность таких нитевидных кристаллов покрыта атомами водорода в концентрации, достигающей на поверхности 46 ат%. Кроме этого, поверхность содержит атомы фтора. Водород и фтор образуются в результате анодной электрохимической обработки кремния [32]. Образование тонкого слоя гидрогенизированного кремния должно приводить к росту ширины запрещенной зоны этой приповерхностной области, так как известно, что ширина запрещенной зоны в a-Si:H составляет 2,0 eV при концентрациях 22 ат% [33]. Таким образом, можно считать, что электронная структура приповерхностной области нитей представляет собой варизонный полупроводник, ширина зоны которого максимальна на поверхности и минимальна на границе раздела нить-гидрогенизированный слой. Наличие варизонного полупроводника подтверждается также исследованиями фотопроводимости образцов Por-Si [34].

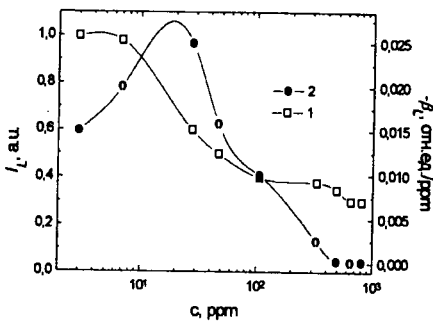


Рис.15. Зависимости интенсивности фотолюминесценции (1) и величины β_L (2) от концентрации аммиака

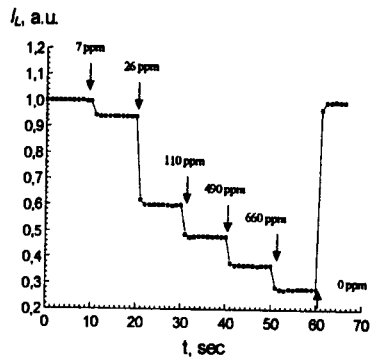


Рис.16. Кинетика изменения интенсивности люминесценции при последовательном увеличении концентрации аммиака в измерительной камере до 670 ppm, а затем при продуве азота особой чистоты

Если считать, что эффективные ширины зон гидрогенизированного слоя и нитей кремния могут колебаться от 1,2 до 2,5 eV в зависимости от степени гидрогенизации и диаметра нити, то можно обсуждать возможность формирования многочисленных гетеропереходов в структуре материала.

В этом случае механизм излучательной рекомбинации можно связывать с границей раздела нить-гидрогенизированный слой. Для неидеального гетероперехода рекомбинационный ток на границе раздела описывается формулой

$$[35]: j_r = e \int_0^{eU_f} S_r N(E) dE, \text{ здесь } S_r - \text{ скорость рекомбинации через центры, } N(E) -$$

распределение состояний на границе. Нахождение аналитической зависимости j_r для

пористого кремния представляет значительные трудности. Величина U_6 в этой формуле равна величине электродвижущей силы, возникающей на барьере при освещении U_6 [36].

Исследуемые образцы нанопористого кремния, как и у микропористого кремния, обнаруживали на контактах появление электродвижущей силы U при освещении, которая уменьшалась при адсорбции аммиака. Если считать, что структура материала пористого кремния состоит из огромного числа гетеропереходов, то изменения параметра U должны быть пропорциональны изменениям U_6 в каждом единичном барьере.

Согласно этой модели интенсивность люминесценции должна быть пропорциональна рекомбинационному току и квантовому выходу люминесценции η : $I_L = j \cdot \eta$. При неизменной величине η интенсивность люминесценции согласно формуле для j , будет падать за счет уменьшения величины U_6 .

Механизм образования пористого кремния, как известно, связывается с наличием внутренних микрополей в материале кристаллического кремния, которые остаются и после формирования пористой структуры [37]. Физической причиной изменения электродвижущей силы на контактах образцов пористого кремния согласно [38] является взаимодействие дипольных молекул аммиака с микронеоднородными областями, имеющими внутренние микрополя U_6 .

Следует отметить, что контакт пористого кремния с газами O_2 , NO_2 , CO_2 , H_2 , CH_4 не приводил к изменениям величины интенсивности люминесценции при комнатных температурах измерений. Отсутствие влияния газов O_2 , NO_2 , CO_2 на люминесцентные параметры исследованных образцов можно объяснить наличием более активного фтора на поверхности пористой структуры, а H_2 , CH_4 из-за высокого содержания внедренных атомов водорода. Атомы фтора и водорода в структуре пористого кремния образуются в результате анодной электрохимической обработки.

Таким образом, можно считать, что за счет физической адсорбции дипольных молекул аммиака наблюдается изменение величины внутреннего микрополя в барьере и вследствие этого уменьшение интенсивности люминесценции (формула для j_i).

Важной особенностью влияния адсорбции аммиака на интенсивность люминесценции является практическое отсутствие сдвига максимума интенсивности. Тот факт, что излучательная рекомбинация в нашем случае происходит в области энергий 1,7 eV, свидетельствует об образовании локальных центров свечения. С учетом неоднородного характера микроструктуры материала это означает, что излучательные переходы имеют место только в определенных точках пространства пористой структуры. В [39] это было доказано с помощью люминесцентного микроскопа. Природа центров свечения в видимой области связана с квантовыми нитями кремния [40].

Согласно рассмотренной модели рекомбинации через границу раздела между широко- и узкозонными микроучастками структуры пористого кремния интенсивность люминесценции и форма ее спектральной зависимости зависит от характера распределения состояний $N(E)$ по энергиям и расстояний между центрами рекомбинации R . В нашем случае природа центров свечения не зависит от изменения величин микрополей в барьере, так как не наблюдается изменений положения максимума интенсивности люминесценции. Влияние адсорбции аммиака проявляется только в уменьшении интенсивности люминесценции за счет ограничения движения неравновесных носителей к центрам излучательной рекомбинации.

Таким образом, в неоднородных структурах микропористого кремния наблюдается эффект влияния адсорбции полярных молекул аммиака на интенсивность люминесценции в видимой области спектра. Физической причиной уменьшения интенсивности люминесценции при адсорбции молекул NH_3 может быть изменение локальных внутренних микрополей в области барьеров, формируемых

неоднородным распределением пористости и внедренного водорода в приповерхностную область пор. Адсорбция аммиака влияет на процессы переноса неравновесных носителей к центрам излучательной рекомбинации.

Заключение. В работе рассмотрен механизм адсорбционной чувствительности при комнатной температуре образцов пористого кремния, который может быть использован для создания низкотемпературных сенсоров полярных газов аммиака. Показана возможность получения высокой чувствительности пористого кремния в диапазоне микроконцентраций газа. Важной является показанная возможность управления величиной адсорбционной чувствительности в процессе измерений. Возможным практическим применением полученных результатов может быть также их использование при анализе взаимодействия биомолекул с высоким собственным дипольным моментом с поверхностью материала.

1. **Sanham L.T.** Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers // *J. Appl.Phys.Lett.* –1990. –V.57. –P.1046–1051.
2. **Bisi O., Ossicini S., Pavesi L.** Porous silicon: a quantum sponge structure for silicon based optoelectronics // *Surface Science Reports.* – 2000. – V.38. P.1–126.
3. **Джумаев Б.Р.** Исследование процесса старения пористого кремния в различных средах // *УФЖ.* – 2000. –Т.45, №3. –С.299–305.
4. **Зимин С.П.** Классификация электрических свойств пористого кремния // *ФТП.*–2000.– Т.34, вып.3. –С.359–369.
5. **Ben-Chorin M., Knx A., Schlechter I.** Adsorbate effect on photoluminescence and electrical conductivity of porous silicon // *J. Appl.Phys.Lett.* –1994. –V.64. –P.481–483.
6. **Göppel W.** Metal oxide sensors: – Weinheim, 1996. – 285 p.
7. **Göppel W.** The IVth Nexuspan Workshop "Sensors Springtime in Odessa" –1997. –Odessa, Ukraine.-P.5.
8. **Baltes H.** Sensors Update. Weinheim-New-York-Basel-Cambridge-Tokyo: Elsilver.– 1996.– v.1. – 285 p.
9. **Smytyna V.A., Vashpanov Yn. A.** Adsorption sensitivity of microelectronics sensors of an ammonia on the basis of porous silicon // SPIE International Symposium on "Environmental and Industrial Sensing", Conference 4205 "Advanced Environmental and Chemical Sensing Technology" Boston, USA, 5–8, November 2000.
10. **U.Lampe, M.Fleischer, N.Reitmeier, H.Meixner, J.B.VcMonagle, A.Marsh** Sensors Update. Weinheim-New-York-Basel-Cambridge-Tokyo: Elsilver. – 1996. – V.2. – P.2–36.
11. **Рыльцев И.В., Гутман Э.Е., Мясников И.А.** Влияние "эффекта поля" на адсорбцию атомов и молекул водорода и кислорода на окиси цинка // *ЖФХ*, 1981. – т.55. – №4. – С.968–990.
12. **Аш Ж.** Датчики измерительных систем: Пер. с франц., М.: Мир, 1992. – кн.1. – 480 с.
13. **Waschpanow Yu.A.** Die Empfindlichkeit des elektrischen Leitwert der Halbleiterdünnschichten zum Sauerstoff // *Festkörperchemie komplexer oxidischer Systeme.*– Greifswald, Germany.– 1990. – S.170–180.
14. **Мокроусов Н.Е., Проказников А.В., Ватпанов Ю.А., Овчинникова Л.А.** Физико-химические особенности формирования слоев пористого кремния для газовых и оптических сенсоров // *Тр. Международ. Конф. "СЕНСОР-93".* СПб., 1993. – С.272–276.
15. **Вашпанов Ю.А.** О газочувствительных свойствах реальной поверхности кремния, модифицированной анодной электрохимической обработкой в электролитах на основе фтористо-водородной кислоты // *Поверхность. Рентгеновские и синхротронные исследования.* – 1998. –№12. –С.76–81.
16. **Оснпов О.А., Минкин В.Н.** Справочник по дипольным моментам. – М.: Высш. шк., 1965.– 264 с.
17. **Бехштедт Ф., Эндерлайн Р.** Поверхности и границы раздела полупроводников: Пер. с англ.– М.:Мир, 1990.– 484 с.

18. Solomon J., Dietl T., Kaplan D. Influence of interface on transport measurements in amorphous silicon // *J.Physique.*– 1978.– V.39.– P.1241–1246.
19. Палатник Л.С., Черемской П.Г., Фукс М.Я. Поры в пленках.– М.: Энергоиздат, 1982.– 214 с.
20. Павлов Л.П. Методы определения основных параметров полупроводниковых материалов.– М.: Высш. шк., 1975.– 206 с.
21. Бучин Э.Ю., Постинков А.В., Проказников А.В. Влияние режимов обработки на морфологию и оптические свойства пористого кремния // *Письма в ЖТФ.* – 1995.– №1.– С.60–65.
22. Delley B., Steigmeier E.F. Size dependence of band gaps in silicon nanostructures // *J.Appl.Phys.Lett.*– 1995.– V.67.– №16.– P.2370–2373.
23. Zhu F., Singh J. Approach to study the relation between optical energy gap and hydrogen concentration in hydrogenated amorphous silicon thin films // *J.Appl.Phys.*– 1993.– V.75.– №8.– P.3846–3851.
24. Vashpanov Yu.A., Smyntyna V.A. Management by adsorption sensitivity of microelectronic sensors of ammonia on the basis of porous silicon // *Sensors springtime in Odessa, Satellite of Eurosensors.* – 1998. – Odessa. – P.36–37.
25. Bechrensmeier R., Namavar F., Amisola G.B., Otter F.A., Galligan J.M. Further evidence for quantum confinement in porous silicon // *J.Appl.Phys.Lett.* – 1995. – V.62. – P.2408–2410.
26. Караванский В.А. Морфология “квантовых проволок” в пористом кремнии // *Письма в ЖЭТФ.*– 1993.– Т.5.– №3.– С.229–232.
27. Вaшпанов Ю.О. Електроінні властивості та адсорбційна чутливість до аміаку мікропоруватого кремнію // *УФЖ.* – 1999.– Т.44. – №4.– С.468–470.
28. Waschpanow Yu.A. Eigenschaften realer Oberflächen dünner CdSe Schichten, dotiert mit Indium // *Physik der Halbleiteroberfläche.*– Berlin, Germany.– 1989.– V.20.– S.69–74.
29. Fu H., Ye L., Xie X. A theoretical study of various effects on the wavelength of photoluminescence in silicon nanostructures // *J.Phys.:Condens. Matter.*– 1993.– V5.– №9.– P.1221–1228.
30. Конаев Ю.В., Молотков С.Н., Назин С.С. Размерный эффект в квантовых проводках кремния // *Письма в ЖЭТФ.*– 1992.– Т.55.– №11–12.– С.696–700.
31. Tsai C., Li K.H. Satathy J., Shih S., Campbell J.C., Hanel B.K., While J.M. Thermal treatment studies of the photoluminescence of porous silicon // *J.Appl.Phys.Lett.*– 1991.– V.59.– №22.– P.2814–2816.
32. Smyntyna V.A., Vashpanov Yu.A. The study of optical, photoelectric and gas sensitive properties of porous silicon // *SPIE proceedings.*– 1997.– V.3359.– P.542–546.
33. Василевский Д.Л. Фотоэлектрические свойства неидеальных гетеропереходов // *Фотоэлектроника.*– 1988.– вып.2.– С.3–15.
34. Вaшпанов Ю.А. Электронные свойства микропористого кремния при освещении и адсорбции аммиака // *Письма в ЖТФ.*– 1997.– Т.23.– №11.– С.77–82.
35. Vashpanov Yu.A. Localisation in microporous silicon // *International conference on electron localisation and quantum transport in solids.*– Jaszowic, Poland.– 1996.– P.177-178.
36. Smyntyna V.A., Vashpanov Yu.A. Localisation and gas sensitivity of microporous silicon sensors // *IIIrd NEXUSPAN Workshop on Microsystems in environmental monitoring.*– Moscow.– 1996. – P. 49–52.
37. Карпов А.В., Ковалько М.П., Ройзин Я.О. Люминесцентные свойства и структура пористого кремния // *Фотоэлектроника.*– 1996.– №6.– С.65–67.
38. Компан М.Е., Шабанов И.Ю. О механизме самоформирования наноразмерных структур пористого кремния при бестоковом травлении // *ФТП.*– 1991.– Т.29.– №10.– С.1959–1869.