

УДК 621.315.592

Ю. О. Вашпанов, В. А. Смигінна

Одеський державний університет ім. І. І. Мечникова

АДСОРБЦІЙНА ЧУТЛИВІСТЬ МІКРОПОРУВАТОГО КРЕМНІЮ ТА МОЖЛИВІСТЬ КЕРУВАННЯ ЇЇ ВЕЛИЧИНОЮ В ПРОЦЕСІ ВИМІРЮВАНЬ

В роботі представлені результати експериментальних досліджень електронних властивостей структур мікропоруватого кремнію та їх адсорбційної чутливості до полярних молекул аміаку при освітленні поверхні напівпровідника білим світлом різної інтенсивності. Показана можливість керування величиною адсорбційної чутливості матеріалу до полярного газу за рахунок зміни інтенсивності освітлення.

В работе представлены результаты экспериментальных исследований электронных свойств структур микропористого кремния и их адсорбционной чувствительности к полярным молекулам аммиака при освещении поверхности полупроводника светом различной интенсивности. Показана возможность управления величиной адсорбционной чувствительности материала к полярному газу за счет изменения интенсивности освещения.

The results of experimental study of electronic properties of microporous silicon structures and their adsorption sensitivity to polar molecules of ammonia under irradiating a surface of the semiconductor by light of various intensity are submitted. The opportunity of management of quantity of adsorption sensitivity of a material to polar gas at the expense of change of light intensity is shown.

Поруватий кремній зараз є одним з перспективних матеріалів напівпровідникової нанофізики і наноелектроніки, дослідження фізичних властивостей якого притягує увагу багатьох дослідників [1,2]. В значній мірі інтерес зосереджений на вивченні люмінесцентних властивостей поруватого кремнію [3], що пов'язане із розмірним квантуванням енергетичного спектру станів в нанорозмірних ниткоподібних кластерах кремнію. Поруватий кремній (ПК) має значну величину питомої поверхні [4]. Це обумовлює високу хімічну активність матеріалу при взаємодії з навколишньою газовою середою [5]. Незважаючи на значне число наукових праць присвячених дослідженням фізичних властивостей поруватого кремнію до нинішнього часу ще залишаються остаточно не встановленими механізми локалізації носіїв заряду і адсорбційної чутливості матеріалу.

Завдяки таким особливостям як велика пористість, розвинута поверхня ПК представляє інтерес для розробки нових виробів мікроелектроніки, наприклад, для створення сенсорів різноманітних фізичних величин. В залежності від технологічних умов виготовлення поруватого кремнію його електронні параметри можна змінювати в широких межах. Це робить дуже перспективним пошук технологій створення фото- і газочутливих сенсорів на основі ПК [6].

Формування шарів поруватого кремнію робили методом анодної електрхімічної обробки кристалічного кремнію різних марок в електролітах на основі фтористоводневої кислоти. Технологія описана в [7].

При вивченні електронних властивостей отриманих зразків ПК було помічено, що на контактах шліфного типу деяких зразків з'являється електрорушійна сила U . Ці зразки мали пористість більш за 12%. При зростанні пористості зразків значення ЕРС збільшувалось і досягало максимальних значень 35 мВ у зразках із пористістю 43%. Величина та знак U залежали від геометрії контактів і їхнього розташування на поверхні матеріалу. Для зразка ПК з середньою пористістю понад 43% спостерігався зменшення величини ЕРС.

Після підігрівання зразків, які мали найбільший ефект появи ЕРС, при температурі більш 423 К у високому вакуумі при кімнатній температурі величина U зменшувалася і складала 3 мВ. Якщо такий зразок освітити білим світлом інтенсивністю $E = 130$ лк спостерігалось зростання величини U до значень +27 мВ (рис. 1, крива 1). З спектру досліджуваних газів (O_2 , NO , NO_2 , CO , CO_2 , CH_4 , NH_3) тільки адсорбція аміаку призводила до зміни електронних параметрів матеріалу та величини U . Так при контакті з аміаком з концентрацією 490 ppm в особливо чистому азоті спостерігалось спочатку зменшення

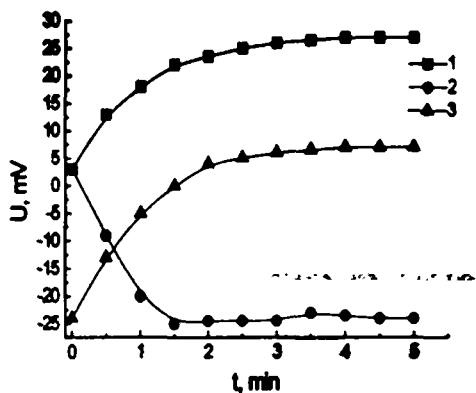


Рис. 1 Кінетика зміни величини електрорушійної сили U при освітленні білим світлом інтенсивністю 130 лк (1), адсорбції аміаку з концентрацією 490 ppm в темряві (2) і при одночасному освітленні та адсорбції аміаку (3).

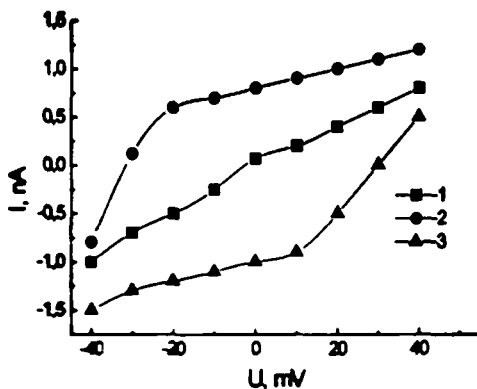


Рис. 2. Вольт - амперні характеристики структури мікропоруватого кремнію у темряві (1), при освітленні білим світлом (2) та після адсорбції аміаку в темряві (3).

величини U , після цього інверсія знаку U (рис. 1, крива 2). В стаціонарному режимі величина U досягала значень ~ 35 мВ. При наступному освітленні зразка значення U збільшувалося до $+5$ мВ (рис. 1, крива 3).

На рис.2 представлені дані вимірів вольт - амперних характеристик, які зміряні в темряві (крива 1), при освітленні білим світлом з освітленістю 130 лк (крива 2) та після адсорбції аміаку з концентрацією 490 ppm (крива 3). Той факт, що крива вольт - амперної характеристики не проходить через нуль свідчить про те, що матеріал містить внутрішнє електричне поле, величина та знак якого залежить від умов вимірювань (освітлення або адсорбція аміаку).

Необхідно відзначити, що молекули аміаку в відміну від інших газів мають високий власний дипольний момент [8]. Вплив адсорбції газів окислювачів (O_2, NO_2, CO_2) не проявляється із-за присутності атомів фтору на поверхні матеріалу, а адсорбції - H_2, CH_4 із-за високої концентрації атомів водню поблизу поверхні, які утворюються в процесі анодно-го травлення [9]. Крім цього, при кімнатних температурах хемосорбція досліджуваних газів

практично не відбувається із-за високих температур адсорбції. Це означає, що фізичною причиною зміни величини ЕРС на контактах матеріалу є фізична адсорбція дипольних молекул аміаку.

Із зростанням температури змінюється процес адсорбції аміаку. Спостерігається зворотна залежність між температурою та величиною ЕРС. При температурі 490 К зростає величина ЕРС, при 400 К зростає величина ЕРС, при 300 К зростає величина ЕРС. При температурі 300 К зростає величина ЕРС. При температурі 300 К зростає величина ЕРС. При температурі 300 К зростає величина ЕРС.

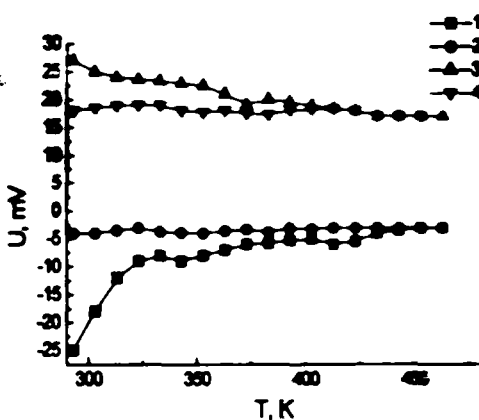


Рис. 3. Температурні залежності параметру U , виміряні у вакуумі після адсорбції аміаку у темряві при нагріванні (1) та охолодженні (2), при освітленні напівпровідника в процесі нагрівання (3) і охолодження (4) у вакуумі.

Експериментальні результати свідчать про те, що величина ЕРС, створеної адсорбованими молекулами в структурі мікропоруватого кремнію, зростає з температурою.

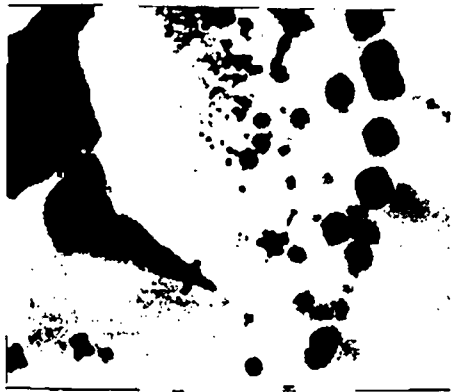


Рис. 4. Морфологія поверхні зразків мікропоруватого кремнію, у яких спостерігалася ЕРС на контактах (збільшення 10000 раз).

внутрішніх електричних мікрополів, та їхні знаки залежать від адсорбції полярних молекул аміаку та освітлення.

Вивчення морфології поверхні за допомогою растрової електронної мікроскопії зразків з мікропоруватою структурою показали, що тіло кремнію пронизане порами циліндричного типу. При цьому на поверхні структур поруватого кремнію з максимальним значенням ЕРС спостерігаються характерні неоднорідні області з підвищеною та пониженою пористістю, різним діаметром пор та різноманітним взаємним розташуванням на поверхні ПК (рис. 4). Це свідчить про те, що геометрична структура зразків ПК є вкрай неоднорідна. Вивчення хімічного складу з допомогою вторинно-іонної мас-спектроскопії показало, що матеріал утримує значне число

атомів водню, які виникають під час електрохімічної обробки кремнію. При цьому концентрація атомів водню максимальна в при поверхневої області 20 ± 46 ат% і зменшується до нуля в області міжпоруватого простору. На поверхні матеріалу відмічені також атоми фтору в концентрації 2 ± 4 ат%. Відомо, що у гідрогенованого кремнію ширина зони між рівнями протікання носіїв струму залежить від кількості атомів водню [10].

Таким чином, електронна структура поруватого кремнію може являти собою варіаційний матеріал із максимальною шириною зони на поверхні (>2.2 eВ) і мінімальною у міжпоруватому просторі (1.1 eВ). Неоднорідні геометричні та електронні властивості матеріалу призводять до просторової залежності ширини зон мікроструктури ПК і до сильної флуктуації потенціалу в структурі поруватого кремнію. Це веде до просторової локалізації носіїв заряду в мінімумах потенційної енергії.

При цьому утворюються області позитивного і негативного заряду. При пористості 43% для зразків ПК з середнім діаметром пор менше 100 нм відстань між порами складає менше 100 нм. При локалізації позитивного та негативного заряду порядку 10^{17} q (q - заряд електрона) в мінімумах енергії при відстані між ними 10 нм формується диполь з моментом рівним приблизно одному Дебаю.

В ідеально періодичних структурах поруватого кремнію величина електрорушійної сили на контактах повинна бути рівна нулю, бо локальні поля областей включені назустріч один одному. Внаслідок асиметрії властивостей поруватої структури матеріалу в окремих напрямках вздовж поверхні величина U буде відмінна від нуля. Таким чином, величина ЕРС рівній сумі електричних полів локальних просторових структур в матеріалі ПК та в окремих напрямках може бути відмінною від нуля. При освітленні поверхні напівпровідника нерівноважні носії заряду прагнуть локалізуватися в місцях з мінімумом потенційної енергії. При цьому повинно відбуватися збільшення щільності заряду, який розташовано в них областях простору. Це призводить до зростання величини внутрішнього мікрополя і величини U .

Адсорбція полярних молекул аміаку призводить до зменшення величини внутрішнього локального поля і, отже, і напруги на контактах U з-за того, що локальне поле диполей аміаку спрямоване проти поля структури матеріалу. Адсорбція NH_3 посилюється при фторуванні поверхні поруватого кремнію [11]. При цьому адсорбовані диполі аміаку розташовуються перпендикулярно до поверхні пор. Дипольний момент молекул аміаку дорівнює $1.46 D$ [8], що відповідає моменту в структурах ПК. Локальні електричні поля адсорбованих молекул можуть призводити до перелокалізації заряду в структурі ПК та інверсії знаку U , що спостерігається експериментально. Важливо відмітити, що поява електрорушійної сили виявлена в зразках з пористістю більше за 12%. Цей факт говорять

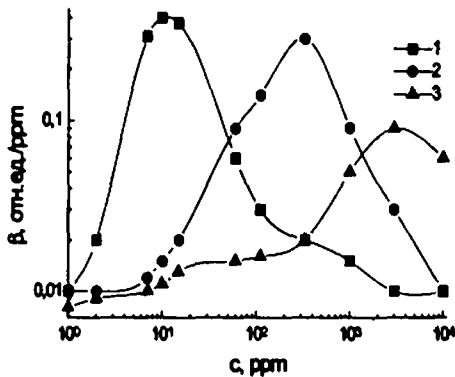


Рис. 5. Залежності адсорбційної чутливості ПК від концентрації аміаку, виміряні у темряві (1), при освітленні інтенсивністю 65 лк (2) і інтенсивністю 95 лк (3) білого світла.

Водночас з цим відбувається зменшення величини АЧ. Отриманий експериментальний результат має важливе практичне значення – в процесі роботи сенсора можна керувати величиною максимуму його адсорбційної чутливості.

Результати цієї роботи були представлені та обговорювались на міжнародній конференції "Sensors springtime in Odessa" III NEXUSPAN workshop в Одесі у 1998 році.

1. Слободчиков С.В., Горячев Д.Н., Салихов Х.М., Сресели О.М. Электрические и фотоэлектрические характеристики диодных структур n-Si/пористый кремний/Pd и влияние на них газообразного водорода // ФТП. – 1999. Т.33, вып.3. – С.340–343.
2. Яркин Д.Г. Транспортные свойства и фоточувствительность структур металл-пористый кремний-кристаллический кремний // ФТП. 1999. – Т.33, вып.2. – С.211–214.
3. Марончук И.Е., Найденов М.Н., Найденова М.В., Сариков А.В., Волошин Т.Л. Влияние физических и химических обработок на фотолюминесценцию пористого кремния // ЖТФ. – 1999. Т.69, вып.1. – С.133–134.
4. Wu-Mian Shen, M.Tomkiewicz, C.Levy-Clement Impedance of porous silicon // J.Appl.Phys. – 1994. – V.76, n.6. – P.3635–3639.
5. Кашкаров П.К., Константинов Е.А., Тимошенко В.Ю. Механизмы влияния адсорбции молекул на рекомбинационные процессы в пористом кремнии // ФТП. 1996. – Т.30, вып.8. – С.1479–1489.
6. Мокроусов Н.Е., Проказников А.В., Вашианов Ю.А., Овчинникова Л.А. Физико-химические особенности формирования слоев пористого кремния для газовых и оптических сенсоров // Труды международной конференции «СЕНСОР-93». Санкт-Петербург. – 1993. – С.272–276.
7. Вашианов Ю.А. Фото- и газочувствительные свойства пористого кремния // Фотоэлектроника. – 1996. – Вып.6. – С.68–71.
8. Осипов О.А., Минкин В.Н. Справочник по дипольным моментам. – М.: Высшая школа, 1966. – 24 с.
9. Компан М.Е., Шабанов И.Ю. О механизме самоформирования наноразмерных структур пористого кремния при бесточковом водном травлении // ФТП. 1995. Т.29, вып.10. – С.194–198.
10. Медв А., Мелвин Ш. Физика и применение аморфных полупроводников. – М.: Мир, 1987. – 240 с.
11. Вашианов Ю.А. Адсорбционная чувствительность макросенсоров на основе пористого кремния // ФТП. – 1997. Вып.7. – С.22–28.

про те, що при менших значеннях пористості внутрішні поля малі і величина ЕДС надійно експериментально не ресструються. С зростанням пористості до 45% в асиметричних структурах ПК виявляється максимальний вплив адсорбції полярного газу на величину U.

На рис.5 представлені дані вимірюв адсорбційної чутливості (АЧ) $\beta_U = U^{-1} dU/dc$ в залежності від концентрації газу. Максимум чутливості $\beta_U(c)$, зміряний у темряві лежить в області 10 ppm (рис. 5, крива 1). Освітлення поверхні напівпровідника білим світлом інтенсивністю 65 лк зсуває максимум чутливості в область 330 ppm (рис. 5, крива 2). Підвищення інтенсивності світла до 95 лк призводить до зрушення максимуму АЧ до 2700 ppm (рис. 5,