

ПОРИСТЫЙ КРЕМНИЙ: ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ В ЭЛЕКТРОНИКЕ

Д. ф.-м. н. Ю. А. Вашпанов, д. ф.-м. н. В. А. Смынтына
Одесский государственный университет им. И. И. Мечникова, Украина

В настоящее время в физике и технологии полупроводниковых материалов формируется новое направление – наноэлектроника. Особое место в исследованиях наноразмерных структур занимает пористый кремний, физические свойства которого интенсивно изучаются. В докладе представлены результаты исследований физических свойств пористого кремния, которые проводились на кафедре экспериментальной физики Одесского университета за последние десять лет.

Образцы пористого кремния (ПК) были получены методом анодного электрохимического травления разных марок кристаллического кремния в водном растворе фтористоводородной кислоты. Использовали дополнительно ультразвуковую обработку материала. На поверхность ПК напыляли газопрозрачные контакты щелевого типа из алюминия [1]. По физическим свойствам ПК можно разделить на макро-, микро- и нанопористый кремний.

Пористый кремний обладает целым рядом интересных физических свойств [2]. Обнаружен квантоворазмерный эффект в пористом кремнии. ПК имеет высокий коэффициент поглощения света, что делает его перспективным при создании антиотражающих покрытий, преобразователей солнечной энергии и фотоприемников с широкой спектральной фоточувствительностью. Физическая природа значительного поглощения видимого света связывается с наличием варизонных структур нанокремния в материале [3].

ПК является особой ультрадисперсной средой, в которой структура материала пронизана порами цилиндрического типа перпендикулярно к его поверхности. В структуре материала имеются локальные микрополя, приводящие к флуктуации энергетических зон и локализации заряда [4]. В сендвич-режиме движение носителей заряда происходит вдоль нитей кремния. Уменьшение проводимости нитей при адсорбции аммиака связано с действием локальных микрополей полярных молекул, вызывающих смещения краев зон протекания [4].

Пористый кремний обладает значительной удельной поверхностью, что обуславливает его высокую адсорбционную чувствительность [5]. Нами детально исследован механизм адсорбционной чувствительности макропористого кремния [6]. Были выполнены измерения адсорбционной чувствительности импеданса образцов ПК различных серий. Установлено, что только при адсорбции полярных молекул наблюдаются изменения электрических параметров (проводимость, концентрация и подвижность носителей тока, емкость) материала при комнатной температуре измерений. Дополнительное фторирование поверхности приводило к значительному увеличению АЧ, а с ростом температуры величина АЧ уменьшалась у всех образцов, что можно связать с десорбцией молекул газов с поверхности твердого тела.

Была разработана физическая модель адсорбционной чувствительности импеданса $\beta_Z = -Z^{-2} \{ \omega^2 C^2 \beta_C - R^{-2} \beta_R \}$ для пористого кремния. Для увеличения по абсолютной величине β_Z необходимо, чтобы входящие компоненты не были противоположны по знаку. Если это имеет место, то суммарная величина АЧ будет больше, чем входящие в нее слагаемые. Поскольку величина емкости зависит от частоты измерений, то увеличение ω приведет 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 полученных формул АЧ пористого кремния следует, что уменьшение межпорового расстояния ведет всегда к увеличению величин АЧ.

Как следует из исследований морфологии поверхности, на кристаллах p- типа формируется Por-Si с крупными порами. Величина емкости таких структур составляет несколько десятков pF. При адсорбции паров аммиака с концентрацией 10 ppm величина n возрастает в 11÷26 раз, величина μ_n падает в 6÷22 раз, а величина емкости практически не изменяется. Пористая структура с малым расстоянием между порами получается на p- подложках при облучении светом и ультразвуковой обработке ванны. В этом случае концентрация носителей может как увеличиваться, так и уменьшаться. Это связано со значением поверхностного потенциала и перекрытием зон инверсии проводимости между порами. Под-

вижность в большинстве исследованных образцов при адсорбции аммиака падала в 2÷26 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 пФ и при адсорбции NH_3 возрастала в 6÷12 раз. Образцы имели область максимальной чувствительности при концентрациях 400 ppm. На микропористых структурах р-типа в области высоких концентраций аммиака может происходить инверсия проводимости. Экспериментально наблюдали инверсию знака АЧ.

При изучении электронных свойств полученных образцов микропористого кремния было замечено, что на контактах щелевого типа некоторых образцов появляется электродвижущая сила U [7]. 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.

Полученные образцы люминесцировали в видимой области излучения при возбуждении лазером с длиной волны 441,2 nm. 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 ppm наблюдалось уменьшение интенсивности люминесценции примерно в три раза по сравнению с исходной величиной [8]. Однако положение максимума люминесценции оставалось практически неизменным. 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.

На полученных образцах ПК серии 10 при приложении напряжения больше некоторой пороговой величины $U_0 \approx 0,4$ V после предварительного термоотжига в вакууме при температуре 523 K наблюдали нарастающую релаксацию тока [9]. Физическая природа связана с перестройкой внутренней микроструктуры полей в материале, формируемых в результате анодной электрохимической обработки кремния. На процессы релаксации тока влияет адсорбция полярных молекул воды, создающих локальные микрополя в структуре пористого кремния.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мокроусов Н.Е., Проказников А.В., Вашпанов 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.
2. Вашпанов Ю.А. Исследование электрофизических, фотоэлектрических и адсорбционных свойств полупроводниковых структур на основе пористого кремния с целью создания новых микроэлектронных приборов// Междунар. науч.-технич. Конф. "Аэрокосмический комплекс: конверсия и технологии".- Житомир, Украина.- 1995.- С.82-83.
3. 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.
4. Vashpanov Yu.A. Localisation in microporous silicon// International conference on electron localisation and quantum transport in solids.- Jaszowic, Poland.- 1996.- P.177-178.
5. Vashpanov Yu. The study electronic and adsorption properties of real surface of porous silicon// The 15th European conference on surface science, Lille, France.- 1995.-Europhysics conference abstracts, European Physical society.-V.19E.-TuPb17.
6. Вашпанов Ю.А. О газо-чувствительных свойствах реальной поверхности кремния, модифицированной анодной электрохимической обработкой в электролитах на основе фтористоводородной кислоты// Поверхность, 1998.-№12.-С.76-81.
7. Вашпанов Ю.О. Електронні властивості та адсорбційна чутливість до аміаку мікропоруватого кремнію// УФЖ.-1999.-т.44.-№4.-с.468-470.
8. Smyntyna V.A., Vashpanov Yu.A. The influence of ammonia adsorption on stationary photoluminescence of microporous silicon// Proc. of the 12th European Conference on solid-state Transducers, Southampton UK.- 1998.-v.2.-P.1068-1071.
9. Вашпанов Ю.А., Халмурат Азат, Смынтына В.А. Релаксация тока в микропористом кремнии// ЖТФ.- 1999.-т.69.-вып.11.-С.141-142.