

ЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА И АДсорбЦИОННАЯ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ

Ю.А.Вашпанов, В.А.Смынтына

Одесский национальный университет имени И.И.Мечникова, Одесса, ул.Пастера 27, к.9

Тел. (038)-0482-236021, oguint@paco.net

В докладе представлены результаты исследований электронных и газо-чувствительных свойств пористого кремния. Образцы пористого кремния (ПК) были получены методом анодного электрохимического травления разных марок кристаллического кремния в водном растворе фтористо-водородной кислоты. Использовали дополнительно ультразвуковую обработку материала. На поверхность ПК напыляли газо-прозрачные контакты щелевого типа из алюминия.

Пористый кремний обладает целым рядом интересных физических свойств [1]. Обнаружен кватворазмерный эффект в нанопористом 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 [2].

ПК является особой ультра дисперсной 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 [3]. Пористый кремний обладает значительной удельной поверхностью, что обуславливает его высокую адсорбционную чувствительность (АЧ). Нами детально исследован механизм адсорбционной чувствительности пористого кремния [4]. 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.

Разработана физическая модель адсорбционной чувствительности импеданса пористого кремния β_z . 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 .

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 полярных молекул 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. Подвижность 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 nF 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 . Эти образцы имели пористость более 12 %. В образцах с пористостью 43% значение ЭДС достигало в отдельных случаях максимальных значений 35 мВ. Величина и знак U зависели также от геометрии контактов и их расположения на поверхности материала, а также от давления полярных молекул и освещенности поверхности. Физическая природа АЧ связывается с влиянием локальных электрических полей адсорбата на структуру внутренних микрополей в материале пористого кремния [5].

На образцах ПК серии 10 при приложении напряжения больше некоторой пороговой величины $U_0 \approx 0,4$ В после предварительного термического отжига в вакууме при температуре 523 К наблюдали нарастающую релаксацию тока [6]. 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, создающие локальные микрополя в структуре пористого кремния.

Образцы пористого кремния люминесцировали в видимой области излучения при возбуждении лазером с длиной волны 441,2 нм. 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 полярных молекул аммиака (концентрация 490 ppm в особо чистом азоте) наблюдалось уменьшение интенсивности люминесценции примерно в три раза по сравнению с исходной величиной [7]. Физической причиной уменьшения интенсивности люминесценции при адсорбции молекул NH_3 является изменение локальных внутренних микрополей в области барьеров, формируемых неоднородным распределением пористости и внедренного водорода в приповерхностную область пор. Адсорбция полярных молекул влияет на процессы переноса неравновесных носителей к центрам излучательной рекомбинации.

Важно отметить, что адсорбционная чувствительность структур пористого кремния к полярным молекулам наблюдалась только при комнатных температурах измерений, что особенно ценно при анализе биологических объектов и создания миниатюрных селективных сенсоров газов с высоким собственным дипольным моментом [8].

[1] Вашпанов Ю.А. Фото- и газо-чувствительные свойства пористого кремния // Фотоэлектроника.-1996.-вып.6.-С.68-71.

[2] 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.

[3] Вашпанов Ю.А. Электронные свойства микропористого кремния при освещении и адсорбции аммиака // Письма в ЖТФ.-1997.- т.23.- №11.- С.77-82.

[4] Вашпанов Ю.А. О газо-чувствительных свойствах реальной поверхности кремния, модифицированной анодной электрохимической обработкой в электролитах на основе фтористо-водородной кислоты // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования.- 1998.-№12.-С.76-81.

[5] Вашпанов Ю.О. Електронні властивості та адсорбційна чутливість до аміаку мікропоруватого кремнію // УФЖ.-1999.-т.44.-№4.-с.468-470.

[6] Вашпанов Ю.А., Халмурат Азат, Смынтына В.А. Релаксация тока в микропористом кремнии// ЖТФ.-1999.-т.69.-вып.11.-С.141-142.

[7] Вашпанов Ю.О. Вплив адсорбції аміаку на фотолюмінесценцію неоднорідного мікропоруватого кремнію // УФЖ.-1999.-т.44.-№7.-С.867- 870.

[8] Вашпанов Ю.О., Смынтына В.А. Адсорбционная чувствительность пористого кремния. Обзор. // Вісник ОДУ, сер. "фіз.мат.науки, 2001.-т.6.-вип.3.-С.116-133.