

УДК 621.315

Ю. А. Вашпанов, А. Н. Шушков

Одесский национальный университет им. И. И. Мечникова

ВЛИЯНИЕ АДСОРБЦИИ ПОЛЯРНЫХ МОЛЕКУЛ ВОДЫ НА ЕМКОСТЬ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ

Доповідь зроблено на засіданні наукового семінару
кафедри експериментальної фізики ОНУ 01.11.2001 р.

Одержано нові експериментальні дані про механізм впливу адсорбції полярних молекул на частотні залежності ємності структур поруватого кремнію. Виявлено зменшення ємності зразків із зростанням частоти вимірів і збільшення її величини з підвищенням температури. Обговорюється можливий фізичний механізм явищ, які спостерігаються.

Получены новые экспериментальные данные о механизме влияния адсорбции полярных молекул на частотные зависимости емкости структур пористого кремния. Обнаружено уменьшение емкости образцов с ростом частоты измерений и увеличение с ростом температуры измерений. Обсуждается возможный физический механизм наблюдаемых явлений.

The new experimental data about the mechanism of influence of adsorption of polar molecules on the frequency profiles of capacity of structures of porous silicon are obtained. The decrease of magnitude capacity is discovered with increase of frequency of measurement and increase with growth of temperature. The possible physical mechanism of observable effects is discussed.

Введение

В последние годы значительное число исследований посвящено многокомпонентным системам, содержащим квантово-размерные структуры [1]. Классическим примером таких систем является пористый кремний [2]. Особенностью этого материала является значительная удельная поверхность и величина емкости образцов на его основе [3].

Несмотря на значительное число публикаций по физике пористого кремния остаются практически не исследованными емкостные характеристики при адсорбции газов. Целью настоящей работы является выяснение природы емкости пористого кремния и зависимости ее величины от условий опыта.

Методика получения образцов и проведения эксперимента

Исследовались образцы пористого кремния, полученные из пластины монокристаллического кремния p-типа с концентрацией носителей 10^{16} см^{-3} ориентации (100). Электрохимическое травление проводили в электролите на основе фтористоводородной кислоты при плотности тока 10 мА/см^2 в течение 5 мин. После травления образцы промывались в дистиллированной воде и просушивались. Средняя пористость находилась из данных измерения массы пластины кремния до и после травления, а также из данных электронно-микроскопических исследований поверхности материала. Полученное значение соответствует $60\% \pm 65\%$ пористости. Образцы были дополнительно обработаны плазмохимическими методами. На поверхность образцов наносили специальные контакты щелевого типа термическим напылением алюминия.

Измерения проводились на установке, позволявшей измерять электрические параметры образцов как в атмосфере различных газов, так и в условиях вакуума. Изме-

рялись частотные и температурные зависимости емкости образцов пористого кремния в области частот от 10 до 10^6 Гц и температуры 140÷290 К в вакууме и в атмосфере паров воды. Выбор паров воды обусловлен малыми значениями диаметра молекулы $d=0,264$ нм [4] и площади посадочной площадки $S=0,125$ нм² [4], а также высокой величиной диэлектрической проницаемости воды ($\epsilon = 81$ [5]).

Измерялось напряжение с помощью осциллографа С83 на эталонном магазине сопротивлений Р33, включенном последовательно с образцом и генератором Г4-65А. Сопротивление генератора Г4-65А было значительно меньше сопротивления образцов, а входное сопротивление осциллографа было значительно больше сопротивления эталонного магазина сопротивлений. Сопротивления образцов при постоянном токе измерялись омметром. При обработке результатов учитывалась емкость осциллографа, генератора и соединительных проводов.

Пористый кремний представляет собой множество гетеропереходов как внутри структуры, так и на границе раздела Por-Si/c-Si. Гетеропереходы пористого кремния для изготовленных образцов включены навстречу друг другу. Об этом свидетельствуют данные вольт-амперных и вольт-фарадных характеристик. В соответствии с принципами электротехники упрощенно электрическую схему образцов пористого кремния можно представить в виде эквивалентных включенных диодов и сопротивлений (рис.1, а). Измерение проводилось между двумя контактами А и В щелевого типа. Вследствие выбора низкоомного кристалла кремния величина сопротивления кристаллического кремния R_{c-Si} значительно меньше величины сопротивления диодных структур D_1 и D_2 . Поэтому сопротивлением R_{c-Si} можно пренебречь. Эквивалентное сопротивление образца на постоянном токе между контактами А и В определяется в основном величиной R_{Por-Si} . Эквивалентную схему образцов пористого кремния можно представить в виде включенных емкостей переходов и сопротивления пористого слоя (рис.1, б).

В общем случае с учетом значений емкостей C_{D1} и C_{D2} эффективное значение емкости можно оценить по формуле:

$$C = C_{Por-Si} + C_{D1}C_{D2} / (C_{D1} + C_{D2}).$$

В силу значительной удельной поверхности материала существенный вклад в значение емкости образцов должна вносить емкость пористого слоя C_{Por-Si} . Проводя

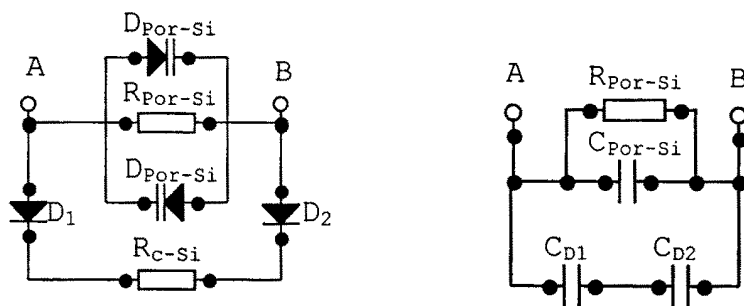


Рис. 1. Упрощенная электрическая а) и эквивалентная б) схемы образцов пористого кремния

измерения на постоянном и переменном токе можно было рассчитать эффективное значение емкости образцов C .

Частотно-температурные зависимости емкости пористого кремния

Известно, что в пористом кремнии наряду с неокисленным кремнием присутствует также кремний в степенях окисления Si^{2+} и Si^{4+} , оксиды и фториды, причем концентрация которых уменьшается по мере удаления от поверхности в глубь слоя [6]. При нанесении металлического электрода на поверхность пористого кремния получается конденсаторная структура. Значение емкости C пористого слоя примерно равно геометрической емкости диэлектрического слоя и складывается из двух слагаемых: емкости непористого остова с диэлектрической проницаемостью ϵ_0 и емкости

пор, заполненных воздухом с диэлектрической проницаемостью $\epsilon_{\text{возд}}$. В атмосфере полярных молекул воды диэлектрическая проницаемость пространства в порах может существенно увеличиваться ($\epsilon = 81$). Физической причиной наличия столь значительной по величине емкости исследуемых образцов может быть локализация положительного и отрицательного заряда вследствие сильной флуктуации потенциала в структуре материала

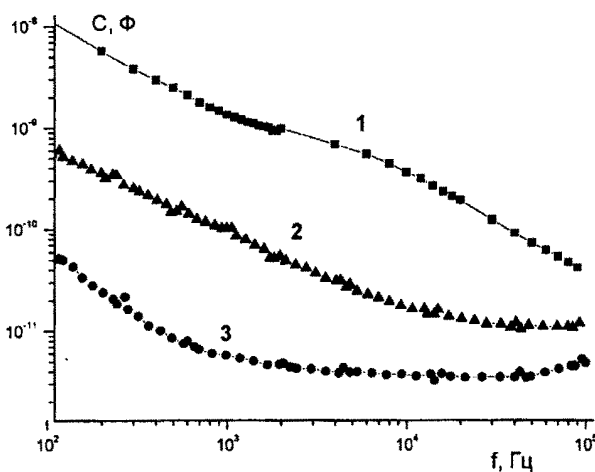


Рис.2. Частотная зависимость емкости структур пористого кремния при температурах 290 К (1), 230 К (2) и 140 К (3)

[7] и развитая пористая поверхность. При пористости 50÷60% удельная поверхность материала достигает своего максимального значения $\approx 1000 \text{ м}^2/\text{см}^3$ [8].

На рис.2 представлены полученные экспериментально частотные зависимости емкости образцов, измеренные при температурах 290 К (1), 230 К (2) и 140 К (3). С ростом частоты измерений наблюдается уменьшение величины C . Температура приводит к росту значения емкости образцов пористого кремния (рис.2).

При подаче на пористый кремний переменного электрического сигнала емкость пористого слоя может изменяться при изменении частоты из-за делокализации зарядов. Например, некоторые ионы начинают перемещаться под действием переменного электрического поля. Известно, что энергетические зоны крайне неоднородного пористого полупроводника имеют значительную флуктуацию потенциала. Это приводит к локализации носителей заряда в местах минимума потенциальных энергий зон. Вследствие перелокализации заряда может происходить изменение положения минимумов потенциальной энергии структуры полупроводника и изменение эквивалентной емкости пористого слоя.

При высоких частотах переменного сигнала емкость C практически не зависит от частоты (рис 2, кривая 3). При этом C , видимо, определяется барьерными емкостями подложки Por-Si/c-Si, включенными последовательно. Экспериментально измеренная

зависимость C от приложенного постоянного смещения подтверждает это предположение.

В области температур до 250 К емкость исследуемой структуры слабо зависит от частоты измерений,

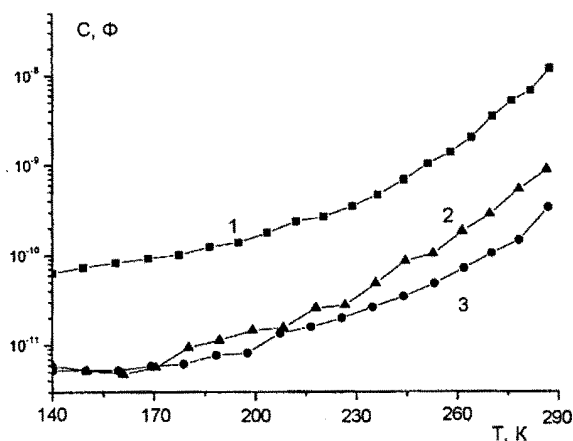


Рис.3. Температурные зависимости емкости образцов, измеренные при частотах 100, 1000, 10000 Гц

от концентрации носителей в полупроводнике. Это приводит к росту величины емкости перехода [9].

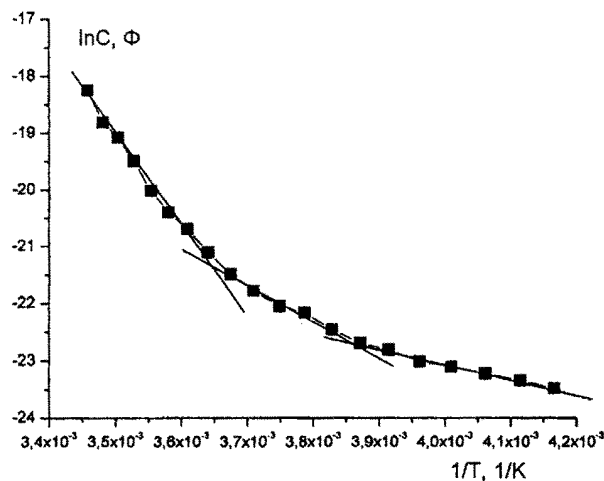


Рис.4. Температурные зависимости емкости образцов в логарифмическом масштабе

на температурной зависимости емкости.

что типично для кристаллических полупроводников (рис. 2, кривая 3). С ростом температуры емкость начинает резко увеличиваться (рис.3). Эту зависимость можно объяснить как движением электрически активных ионов в структуре материала, так и увеличением числа свободных носителей заряда, освобожденных с ловушек в полупроводнике. Как известно, в диодных структурах длина экранирования зависит

Адсорбированные молекулы воды на поверхности пористого полупроводника играют роль центра медленных поверхностных состояний, поляризованы и вносят вклад в диэлектрическую проницаемость емкости C_{Por-Si} . С ростом температуры увеличивается кинетическая энергия ионов, влияя на величину диэлектрической проницаемости пористого кремния. Напротив, при низких температурах и высоких частотах этот эффект не проявляется

На рис.4 представлена температурная зависимость емкости в логарифмических координатах. Из полученных данных можно выделить три участка энергии активации, которая составляет 0,06 эВ, 0,15 эВ и 0,38 эВ. Активационный характер зависимости емкости от температуры может быть связан с процессами термического выброса с уровней ловушек полупроводника.

Влияние адсорбции паров воды на емкость пористого кремния

Факт зависимости различных свойств полупроводников от состава окружающей атмосферы отмечался во многих работах [10]. В случае с пористым кремнием гетеропереходы естественно формируются в процессе образования пористого слоя и для получения конденсаторной структуры остается только нанести металлические контакты. Емкость пористого кремния может зависеть не только от концентрации поверхностных состояний, оставшихся после травления пористого кремния, но также и от концентрации адсорбированных на поверхности пор полярных молекул воды.

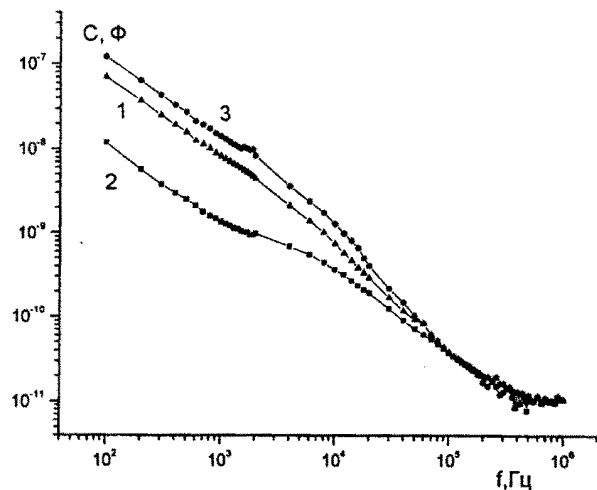


Рис. 5. Частотная зависимость емкости, измеренной при комнатной температуре при в атмосфере воздуха (1), в вакууме после термического прогрева в течение десяти минут при температуре 370 К (2) и после адсорбции влажного воздуха (90%) (3)

На рис. 5 показана зависимость емкости от частоты измерений при разных составах атмосферы, в которых находились образцы. Кривая 1 измерена при комнатной температуре в атмосфере воздуха. После вакуумирования камеры и отжига образцов при 110 °С в течение 5 минут образец охлаждался до комнатной температуры и проводились повторные измерения емкости структуры (рис.5, кривая 2). Из рисунка видно, что емкость образца после

отжига уменьшилась почти на порядок. Это можно объяснить десорбцией молекул воды поверхности пористого слоя. Впуск в измерительную камеру влажного воздуха (90%) приводил к росту величины емкости (рис.5, кривая 3). Полученные зависимости можно было воспроизводить многократно, что свидетельствует об адсорбционно-десорбционном влиянии паров воды. Экспериментально подтверждено, что впуск в измерительную камеру неполярных газов N_2 и O_2 практически не влиял на значение емкости.

Только наличие у молекул воды большого дипольного момента можно рассматривать как единственную причину увеличения емкости образцов вследствие увеличения диэлектрической проницаемости пористого слоя кремния из-за большой диэлектрической проницаемости воды. В области высоких частот емкость структуры слабо зависит от частоты, что может быть связано с отсутствием влияния медленных поверхностных состояний на процессы токопереноса в полупроводнике.

Заключение. Таким образом, при адсорбции полярных молекул воды на поверхности структур пористого кремния наблюдается увеличение емкости образцов, физическая природа может быть связана с изменениями эффективной диэлектрической проницаемости внутри пористого материала. Рост емкости при увеличении температуры можно связать с уменьшением области барьера при росте концентрации свободных носителей заряда и перелокализацией носителей заряда в сильно флюктуирующем потенциальном рельефе полупроводниковой матрицы.

1. Алферов Ж. И. Двойные гетероструктуры: концепция и применение в физике, электронике и технологии // УФН.–2002.–Т.172, №4.– С. 1067–1086.
2. Зимин С. П. Классификация электрических свойств пористого кремния // ФТП.–2000.– Т.34, вып.3. –С. 359–369.
3. Вашпанов Ю. О. Електронні властивості та адсорбційна чутливість до аміаку мікропоруватого кремнію // УФЖ. –1999.– Т.44. – №4. – С. 468–470.
4. Плаченков Т. Г., Колосенцев С. Д. Порометрия. –Л.:Химия,- 1988.– 132 с.
5. Физические величины. Справочник. / Под ред. И.С.Григорьева, Е.З.Мейлихова.– М.: Энергоатомиздат, 1991.– 1232 с.
6. 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.
7. Vashpanov Yu. A. Localisation in microporous silicon // International conference on electron localisation and quantum transport in solids.– Jaszowic, Poland.– 1996.– P. 177-178.
8. 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.
9. Бонч-Бруевич В. Л., Калашников С. Г. Физика полупроводников.– М.:Наука, 1977. – 672 с.
10. Таланчук П. М., Мороз О. С. Теория полупроводниковых сенсоров газов. Фундаментальные основы анализа и синтеза.– К.: КПИ, 2001. – 255 с.

Получено 20.01.2002 г.