

06

Равновесные и неравновесные электродные процессы на пористом кремнии

© Е.А. Тутов, М.Н. Павленко, Е.Е. Тутов, И.В. Протасова,
Е.Н. Бормонтов

Воронежский государственный университет
E-mail: ssd126@phys.vsu.ru

Поступило в Редакцию 12 января 2006 г.

Измерен электродный потенциал пористого кремния в водных электролитах разной кислотности и показана его перспективность как рН-сенсора. Отмечена возможность электролиза капиллярно-конденсированной воды в емкостных сенсорах влажности с толстым слоем мезопористого кремния.

PACS: 72.80.Ey

Планарная конструкция МДП-приборов различного функционального назначения, работа которых основана на использовании эффекта поля в приповерхностной области полупроводника, особенно чувствительна к электрическим характеристикам поверхностей, межфазных границ и переходных областей, в частности к концентрации и параметрам электрически активных точечных дефектов в диэлектрическом слое.

Изменение этих параметров под действием различных внешних факторов, например адсорбционно-десорбционных процессов в газовых и жидких средах, лежит в основе использования микроэлектронных МДП (металл–диэлектрик–полупроводник) структур в качестве чувствительных элементов для „электронного носа“ и „электронного языка“ [1–3]. Хемосорбционный эффект поля используется как для управления потенциалом затворного электрода в GASFET (gas sensitive field effect transistor) и ISFET (ion sensitive field effect transistor) приборах, так и может приводить к изменению характеристик подзатворного диэлектрика. Сенсоры или первичные измерительные преобразователи физических величин являются „органами чувств“ измерительно-информационных систем.

Характерной чертой сенсорики как научно-технического направления является расширение номенклатуры разрабатываемых сенсоров; эффектов и принципов, на которых они функционируют; материалов, используемых в их чувствительных и преобразовательных элементах. В сенсорных гетероструктурах функции рецептора (чувствительного элемента) и трансдьюсера (преобразователя сигнала) могут быть разделены, что предоставляет более широкие возможности в оптимизации их характеристик.

Широкое изучение различных свойств por-Si открыло перспективы его многочисленных применений в таких областях, как солнечные элементы, биотехнология, сенсоры [4,5]. Разработка микроэлектронных (интегральных) сенсоров является перспективным научно-техническим направлением в создании элементной базы для измерительно-информационных и управляющих систем. Возрастающий интерес к этому направлению объясняется тем, что эффективность современных систем автоматического управления ограничивается не столько аппаратно-программными возможностями обработки данных, сколько качеством устройств сбора и первичного преобразования информации.

Среди первичных преобразователей различного типа важное место занимают сенсоры влажности. Измерение влажности в газовых смесях, в частности в воздухе, является актуальной задачей для большого числа научных, промышленных и медицинских областей применения [6].

Бесспорные достижения кремниевой технологии расширяют возможности и для создания сенсорных устройств. Кремний не всегда является наилучшим материалом для чувствительных элементов датчиков, однако возможность интеграции с элементами электроники в едином устройстве предоставляет существенные преимущества по сравнению с другими подходами.

При изготовлении емкостных сенсоров на основе кремниевой микроэлектронной технологии используется включение конденсаторных структур с „активной“ и с „плавающей“ подложкой [6]. Последний случай привлекателен для планарной технологии, однако требует анализа влияния режима функционирования сенсора на распределение потенциала в структуре, пути и механизмы токопереноса. В работе [7] была показана возможность существенно неравновесных процессов в таких сенсорах. Одной из причин, влияющих на отклик сенсора, может быть электролиз воды, сорбированной в слое диэлектрика,

так как пороговое напряжение реакции разложения H_2O составляет всего 1.23 V.

Разработанные методы электрохимического травления кремния позволяют управлять параметрами пористого слоя в целях оптимизации его адсорбционных свойств. Изучению влияния адсорбции различных газов, в том числе паров воды, на электрофизические характеристики por-Si и возможности использования этих эффектов в сенсорах резистивного, диодного и емкостного типов посвящен ряд исследований.

В работах [8–10] наряду с изучением реакции сенсора емкостного типа на изменение относительной влажности рассмотрена возможность решения обратной задачи, а именно: определение некоторых структурно-фазовых параметров пористого кремния (количества оксидной фазы, интегральной пористости и распределения пор по размерам) по изменению емкости гетероструктуры $c\text{-Si/por-Si/Al}$ при вариации давления паров воды.

Основные электрофизические и оптические характеристики por-Si зависят от его микрофазового состава (соотношения окисленного и неокисленного кремния в пористом слое) и пористости, т.е. объема пор, их распределения по размерам и морфологии. Эти параметры в свою очередь определяются выбором исходного кремния, режимом формирования пористого слоя и последующими воздействиями.

Получение пористого кремния проводилось по следующей технологии: пластина монокристаллического кремния марки КЭФ с концентрацией электронов $1.3 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ориентации (100) промывалась в дистиллированной воде, затем протравливалась в растворе $\text{HF} + \text{HNO}_3 + \text{CH}_3\text{COOH}$ для очистки поверхности. Электрохимическое анодирование проводили в электролите $\text{HF}/\text{H}_2\text{O}:\text{C}_3\text{H}_8\text{O}:\text{H}_2\text{O}_2 = 2:2:1$ при плотности тока 15 mA/cm^2 в течение 5 min. После травления образцы промывались в бутиловом спирте и просушивались.

Был сформирован слой пористого кремния с микро- и мезопорами общим объемом до 70%. Доля оксидной фазы в por-Si составляет 3–4%. Физическая адсорбция паров воды в микропорах и капиллярная конденсация в мезопорах вызывают эффективное увеличение диэлектрической проницаемости пористого слоя, что может быть использовано для создания сенсора влажности емкостного типа, чувствительного в диапазоне 0–100%.

Наряду с парами воды сенсоры на основе пористого кремния проявляют высокую чувствительность к другому капиллярно-конденсирующемуся газу — аммиаку (NH_3), молекулы которого также обладают

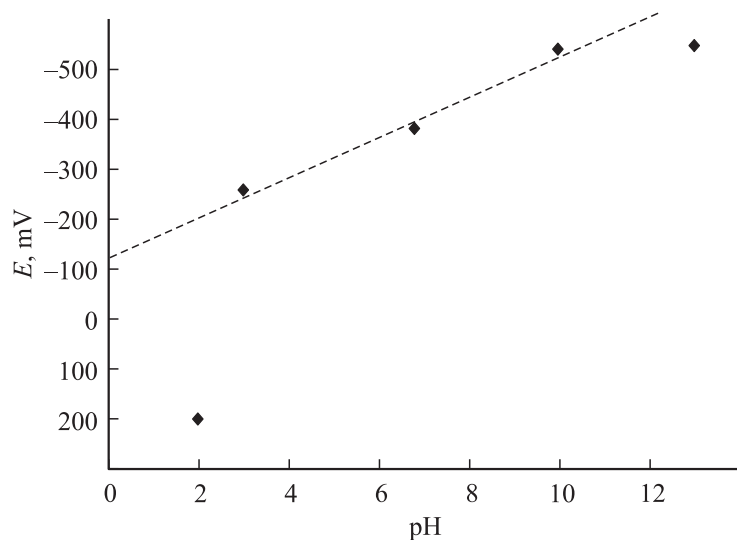


Рис. 1. Зависимость стационарного потенциала пористого кремния в водных электролитах от величины водородного показателя pH. В области обратимых реакций ($3 \leq \text{pH} \leq 10$) зависимость электродного потенциала от pH описывается уравнением: $E = -[(125 + 40.5 \cdot \text{pH}) \pm 5] \text{ mV}$.

сравнительно большим дипольным моментом. Физическая адсорбция, и в том числе капиллярная конденсация, не связана с процессами электронной перезарядки глубоких поверхностных состояний, имеющих большие характеристические времена, поэтому кинетические параметры сенсоров оказываются достаточно высокими [11].

Поскольку взаимодействие por-Si с водой и растворенным в ней кислородом (в водных электролитах или при сорбции водяного пара из окружающей атмосферы) представляет собой окислительную реакцию и может сопровождаться выделением водорода в виде иона, атома или молекулы, в работе [12] фиксировалось изменение водородного показателя (pH) [13].

Измерения pH проводили с помощью стеклянного электрода и хлорсеребряного электрода сравнения с предварительной калибровкой в стандартных буферных растворах. В эксперименте величина pH

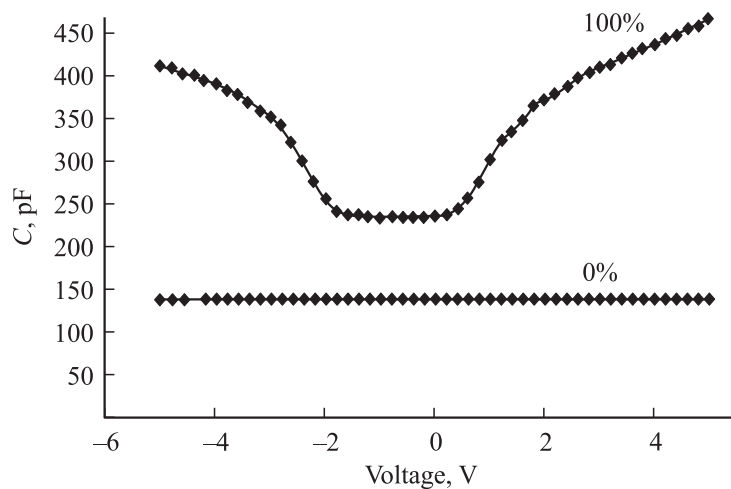


Рис. 2. Высокочастотные (1 MHz) вольт-фарадные характеристики гетероструктуры n -Si/por-Si/In–Ga при относительной влажности воздуха 0 и 100%.

бидистиллированной воды, в которую поместили образец por-Si, за время ~ 15 min уменьшилась до значения 5.6.

Далее представлены результаты измерения электродного потенциала пористого кремния в водных электролитах в зависимости от изменения водородного показателя в диапазоне от 2 до 13 (рис. 1).

Увеличение концентрации положительно заряженных ионов водорода в воде компенсируется появлением избыточного отрицательного заряда на por-Si, экспериментально обнаруживаемого по изменению его электродного потенциала.

Измерения стационарного потенциала por-Si в водных электролитах в достаточно широком интервале изменения pH от 3 до 10 показали стабильную и воспроизводимую работу структуры с пористым кремнием как pH-сенсора с удовлетворительной кинетикой и чувствительностью, близкой к определяемой законом Нернста для однозарядных ионов [13].

Для изучения возможного эффекта электролиза воды была сформирована структура с толстым слоем пористого кремния на подложке сильно легированного монокристаллического кремния (КЭС-0.01) и измерены ее высокочастотные вольт-фарадные характеристики при вариации относительной влажности воздуха (рис. 2).

Отсутствие модуляции емкости при изменении напряжения смещения свидетельствует о падении потенциала на диэлектрическом слое пористого кремния. С ростом относительной влажности емкость этого слоя возрастает вследствие физической сорбции паров воды (в области напряжения смещения ± 1 V). При повышении постоянного напряжения на структуре наблюдается неравновесное увеличение емкости, что может быть вызвано электролизом воды и разделением продуктов диссоциации в электрическом поле.

Возможность данного эффекта необходимо учитывать при выборе режимов функционирования и анализе отклика сенсоров влажности и резистивного типа.

Список литературы

- [1] *Фоменко С.В.* // Зарубежная электронная техника. 1983. В. 2. С. 3–41.
- [2] *Евдокимов А.В., Муришудли М.Н., Подлепецкий Б.И.* и др. // Зарубежная электронная техника. 1988. В. 2. С. 3–39.
- [3] *Арутюнян В.М.* // Микроэлектроника. 1991. Т. 20. В. 4. С. 337–355.
- [4] *Jung K.H., S. Shih S., Kwong D.L.* // J. Electrochem. Soc. 1993. V. 140. N 10. P. 3046–3064.
- [5] *Properties of porous silicon* / Ed. by L. Canham // EMIS Datareviews. Ser. N 18. IEE, London, 1997. 400 p.
- [6] *Подлепецкий Б.И., Симаков А.В.* // Зарубежная электронная техника. 1987. В. 2. С. 64–97.
- [7] *Тутов Е.А., Андрюков А.Ю., Рябцев С.В.* // Письма в ЖТФ. 2000. Т. 26. В. 17. С. 53–58.
- [8] *Тутов Е.А., Андрюков А.Ю., Кашкаров В.М.* // Журнал прикладной химии. 2000. Т. 73. № 7. С. 1071–1074.
- [9] *Тутов Е.А., Андрюков А.Ю., Бормонтов Е.Н.* // ФТП. 2001. Т. 35. В. 7. С. 850–853.
- [10] *Тутов Е.А., Бормонтов Е.Н., Кашкаров В.М.* и др. // ЖТФ. 2003. Т. 73. В. 11. С. 83–89.
- [11] *Тутов Е.А., Рябцев С.В., Арсенов А.В.* // Конденсированные среды и межфазные границы. 2002. Т. 4. № 3. С. 236–241.
- [12] *Тутов Е.А., Павленко М.Н., Протасова И.В., Кашкаров В.М.* // Письма в ЖТФ. 2002. Т. 28. В. 17. С. 45–50.
- [13] *Бейтс Р.* Определение pH. Теория и практика. Л.: Химия, 1968. 400 с.