

Получение двухслойных структур „композит на изоляторе“ на основе пористого кремния и SnO_x , исследование их электрофизических и газочувствительных свойств

© В.В. Болотов[†], В.Е. Росликов, Е.А. Росликова, К.Е. Ивлев, Е.В. Князев, Н.А. Давлеткильдеев

Омский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук
(до 2013 г. Омский филиал ИФП СО РАН),
644040 Омск, Россия

(Получена 14 мая 2013 г. Принята к печати 4 июня 2013 г.)

Цель данной работы — создание и исследование многослойных сенсорных структур „композит на изоляторе“ на основе пористого кремния и нестехиометрического оксида олова. Были получены двухслойные структуры: „макропористый кремний–мезопористый кремний“ на монокристаллическом кремнии с резкими геометрическими границами. Созданы тестовые структуры „композит-на-изоляторе“, где изолятором является окисел на стенках макропористого кремния и захороненный слой окисленного мезопористого кремния, а чувствительным слоем — нестехиометрический оксид олова, осажденный на развитую поверхность окисленного макропористого кремния из парогазовой фазы (CVD-метод). Газовая чувствительность исследовалась при экспозиции в NO_2 и дегазации на воздухе при комнатной температуре. Чувствительность композитных структур por-Si/SnO_x превышает чувствительность пленочных образцов оксида олова.

1. Введение

В настоящее время в газовой сенсорике в качестве чувствительных элементов широко используются оксидные материалы SnO_x , $\text{In/Ga}_2\text{O}_3$ и др. [1] благодаря таким преимуществам, как простота структуры датчика, низкая стоимость изготовления, стабильность, чувствительность к широкому спектру газов [2–6]. При миниатюризации газовых сенсоров возникает необходимость увеличения эффективной площади чувствительного элемента при уменьшении общих линейных размеров, что может быть достигнуто при использовании структур с развитой поверхностью, таких как пористый кремний [7]. Кроме того, структуры на основе пористого кремния легко интегрируются с электронным обрамлением в кремниевом технологическом цикле. Однако структуры на основе пористого кремния обладают низкой стабильностью из-за процессов постепенного окисления стенок пор. В связи с этим перспективным направлением является получение композитов на основе пористого кремния и нестехиометрического диоксида олова por-Si/SnO_x [8]. Однако, как было показано в [9], электрические характеристики таких структур определяются системой распределенных гетеропереходов, формирующихся между пористым кремнием и оксидом олова. Для использования непосредственно оксида олова в качестве чувствительного материала и увеличения его рабочей поверхности необходимо было получить изолированную от проводящей подложки (пластины кремния) структуру с развитой поверхностью. В связи с этим целью данной работы было создание многослойной сенсорной структуры на основе окисленного пористого кремния.

2. Методика эксперимента

Слои нестехиометрического диоксида олова были получены методом осаждения из парогазовой фазы (метод ПГФ) [8] на подложки двух видов: окисленный макропористый кремний и окисленный двухслойный пористый кремний.

Макропористый кремний был получен анодным травлением полированных пластин монокристаллического кремния p -типа марки КДБ-12 (100) толщиной 380 мкм. Для анодного травления использовался электролит состава $\text{HF}:\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$ в соотношении 1:24, плотность тока $j = 2.2 \text{ mA/cm}^2$. Время травления составляло 100 мин при получении слоев толщиной $\sim 6 \text{ мкм}$. Для получения двухслойного пористого кремния образцы макропористого кремния промывались в изопропиловом спирте и подвергались повторному анодному травлению в электролите состава $\text{HF}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 3:1 при плотности тока 20 mA/cm^2 . Перед каждым травлением кремниевая подложка выдерживалась в плавиковой кислоте 15 мин.

Для изоляции слоя оксида олова от кремниевой подложки проводилось окисление как макропористого, так и двухслойного кремния в потоке влажного кислорода при температуре 1000°C в течение трех часов. В случае двухслойного пористого кремния, благодаря окислению нижнего мезопористого слоя, была создана изоляция от кремниевой подложки.

Оценка качества изолирующего слоя проводилась методом спектральной эллисометрии на модельных слоях с помощью эллисометра АСЭБ-10М (разработка ИФП СО РАН). Для этого на кремниевой подложке получали отдельные слои исходного и окисленного мезопористого кремния при тех же условиях, что и нижний захороненный слой в двухслойной структуре. Из анализа спектров эллисометрических углов, измеренных в диапазоне длин волн 350–1050 нм и при угле

[†] E-mail: bolotov@obisp.oscsbras.ru

падения 70° , определялись толщина и спектр показателя преломления слоев. Из полученных данных на основе модели эффективной среды Бруггемана [10] рассчитывались объемные доли Si, SiO_2 и пустот в формируемых слоях исходного и окисленного мезопористого кремния.

Синтез оксида олова проводился в двухзонной печи, где в одной зоне при температуре 260°C испарялся двухвалентный хлорид олова $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Реакционная газовая смесь переносилась потоком воздуха в другую зону печи, где располагались подложки при температуре 240°C .

Исследование структуры полученного композита выполнялось на растровом электронном микроскопе JEOL JSM-6610-LV с энергодисперсионным анализатором Inca-350. Для исследования поперечного сечения композитов методом ЭДА проводилась пробоподготовка образцов методом склейки с последующей механической шлифовкой и полировкой, а также утонением ионным травлением.

Электрофизические исследования тестовых структур проводились на LCR-Meter Agilent E4980A. Для измерения вольт-амперных характеристик (ВАХ) на поверхность композита напылялись два алюминиевых контакта диаметром 3.5 мм. Измеряемый образец помещался в герметичную измерительную камеру для проведения измерений при $T = 300\text{ K}$. Исследования газовой чувствительности производились путем измерения ВАХ тестовой структуры при экспозиции в NO_2 и дегазации на воздухе. Из полученных ВАХ рассчитывалось сопротивление структуры. Чувствительность сенсорного элемента к экспозиции в газе определялась как

$$S = \frac{R_g - R_a}{R_a},$$

где R_g — сопротивление структуры после экспозиции в газе, R_a — начальное сопротивление структуры до экспозиции в газе.

3. Результаты и их обсуждение

Как отмечалось выше, для создания изолирующего слоя пористый кремний подвергался термическому окислению. При окислении мезопористого кремния размеры пор уменьшаются вследствие увеличения объема образующегося оксида кремния по сравнению с исходным объемом кремния [11]. Поэтому с целью сохранения рельефа развитой поверхности после окисления для последующего нанесения SnO_x в качестве основы был выбран макропористый кремний.

Известно, что на слабо легированной подложке кремния p -типа проводимости возможно получить как макропористый [12,13], так и мезопористый кремний [14]. Это позволяет на одной подложке сформировать двухслойную структуру, в которой располагаются два вида пористого кремния, связанные между собой элементами скелетона. В настоящее время известны результаты по получению структур на основе кремния с переменной

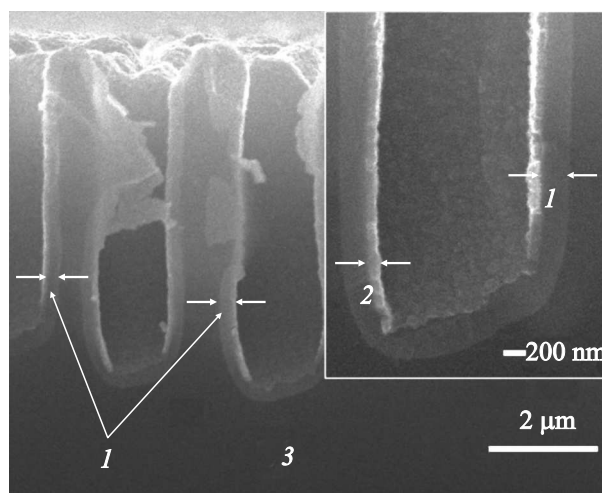


Рис. 1. РЭМ изображение композита macropor-Si/SnO_x . 1 — SiO_2 на поверхности макропор, толщина составляет 200 нм; 2 — SnO_x на окисленной поверхности макропор, толщина составляет 100 нм; 3 — монокристаллическая кремниевая подложка.

пористостью в пределах одного слоя [15] и двухслойных структур „макропористый кремний–мезопористый кремний“ [16,17]. Однако данные по окислению двухслойных структур „макропористый кремний–мезопористый кремний“ на монокристаллическом кремнии и свойствам получаемых изолированных структур отсутствуют. Данная структура необходима для получения „композита на изоляторе“, где изолятором будет являться окисел на стенках макропористого кремния и окисленный захороненный слой мезопористого кремния („двойная изоляция“).

Получение двухслойной структуры основано на следующих особенностях процесса анодного травления кремния. При погружении кремния в электролит на основе HF устанавливается равновесие между уровнем Ферми в кремнии и окислительно-восстановительным потенциалом в электролите, вследствие чего в приповерхностной области кремния появляется область обеднения [18]. В слабо легированном кремнии p -типа с удельным сопротивлением $\rho = 12\text{ Ом} \cdot \text{см}$ ширина области пространственного заряда (ОПЗ) составляет $\sim 0.5\text{--}0.8\text{ мкм}$ [19]. Таким образом, для макропористого p -кремния, где средняя толщина стенок пор равна $\sim 1.5\text{ мкм}$ (рис. 1), стенки пористого кремния находятся в глубоком обеднении [19]. Поскольку для анодного травления требуются свободные дырки [20], можно ожидать, что в процессе формирования захороненного слоя стенки макропор будут травиться незначительно, а основной процесс порообразования будет протекать на границе раздела „монокристаллический кремний–макропористый кремний“. В итоге были получены две структуры: „композит macropor-Si/SnO_x “ и „двухслойный композит por-Si/SnO_x “. Также была исследована исходная двухслойная структура с помощью метода ЭДА-картографирования до окисления.

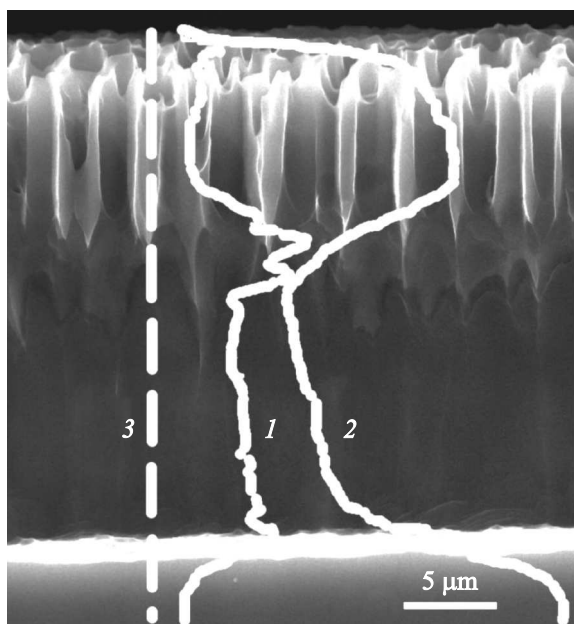


Рис. 2. РЭМ изображение двухслойной структуры пористого кремния с профилем распределения атомов кислорода (1) и кремния (2) вдоль линии сканирования (3) по данным ЭДА.

Результаты ЭДА-картографирования показывают увеличение концентрации кислорода и уменьшение концентрации кремния в области мезопористого слоя по сравнению с кристаллической подложкой (рис. 2). Наличие адсорбированного кислорода на поверхности пористого слоя, а также образование естественного слоя оксида кремния на развитой поверхности пористого кремния существенно увеличивает концентрацию кислорода на спектрах энергодисперсионного анализа. В свою очередь уменьшение концентрации Si связано с непосредственным удалением части кристаллического кремния в процессе анодного травления при формировании мезопористого слоя. Таким образом, исследования в РЭМ и данные ЭДА-картографирования подтверждают, что на границе раздела „монокристаллический кремний–макропористый кремний“ формируется захороненный слой мезопористого кремния.

По данным растровой электронной микроскопии полученный слой композита на основе макропористого кремния (рис. 1) содержит поры в слое толщиной 5.5–6.5 мкм с поперечным диаметром 0.6–1.5 мкм. Также на этом рисунке виден сплошной слой оксида кремния толщиной 0.2 мкм, который образовался на стенках пор в результате термического окисления. В случае двухслойного композита por-Si/SnO_x диаметр пор макропористого слоя (рис. 3) составляет от 1 до 1.5 мкм, толщина макропористого слоя 6.5 мкм. Толщина захороненного слоя оксида кремния составляет 6.5 мкм.

При окислении двухслойных структур наблюдается увеличение толщины слоя SiO_2 на стенках по направлению ко дну поры, что, вероятно, связано с окислением мезопористого кремния, формирующегося вблизи дна в

стенках макропор (рис. 3). Так, толщина слоя SiO_2 на стенках макропор составляет 0.2 мкм, а ближе ко дну поры увеличиваются в среднем до 0.5 мкм.

Пленка оксида олова имеет ярко выраженную гранулированную структуру и распределяется равномерно по поверхности пор (рис. 1 и 3), что подтверждается незначительным изменением концентрации элементов по поверхности образца. Концентрация элементов, по данным ЭДА, составляет: O — 49.16 ± 3 , Sn — 4.77 ± 1 , Si — 45.9 ± 4 , Cl — 0.17 ± 0.05 ат.%. Толщина пленки SnO_x составляет 0.1 мкм.

Согласно данным эллипсометрических измерений, исходный слой мезопористого кремния, полученный при тех же условиях, что и слой мезопористого кремния в двухслойной структуре, имеет в среднем показатель преломления 2.03 при длине волны 550 нм. Полученная величина показателя преломления соответствует пористому слою с объемным содержанием пор 60% и кремния 40%. Окисление слоев мезопористого кремния приводит к снижению величины показателя преломления в среднем до значения 1.43, что свидетельствует об уменьшении объемного содержания кремния в результате его окисления. Однако для сплошного слоя оксида кремния характерно значение показателя преломления 1.46 при длине волны 550 нм. Поэтому уменьшение показателя преломления до 1.43 указывает на присутствие в окисленном слое помимо SiO_2 незначительной объемной доли пустот порядка 8%. Таким образом, окисление захороненного слоя мезопористого кремния позволяет формировать практически сплошной слой оксида кремния, изолирующий макропористый кремний от подложки.

На основе анализа РЭМ-изображений можно сделать выводы об этапах формирования структуры с двойной изоляцией (рис. 4). Мезопористый кремний начинает

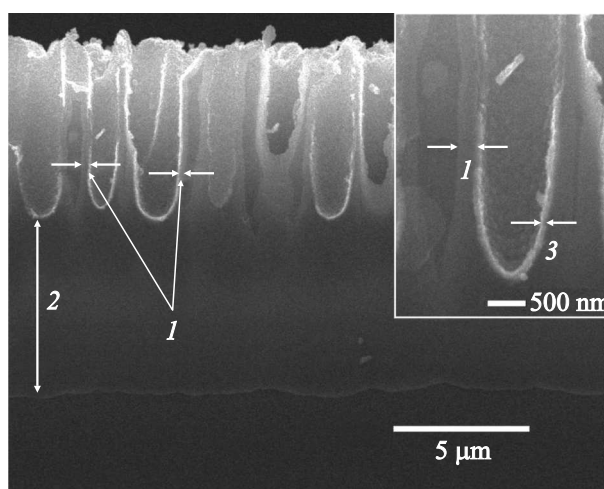


Рис. 3. РЭМ изображение композита на основе двухслойного por-Si/SnO_x . 1 — SiO_2 на поверхности макропор, толщина составляет 200 нм; 2 — SiO_2 , полученный после окисления мезопористого слоя; 3 — SnO_x на окисленной поверхности макропор, толщина составляет 100 нм.

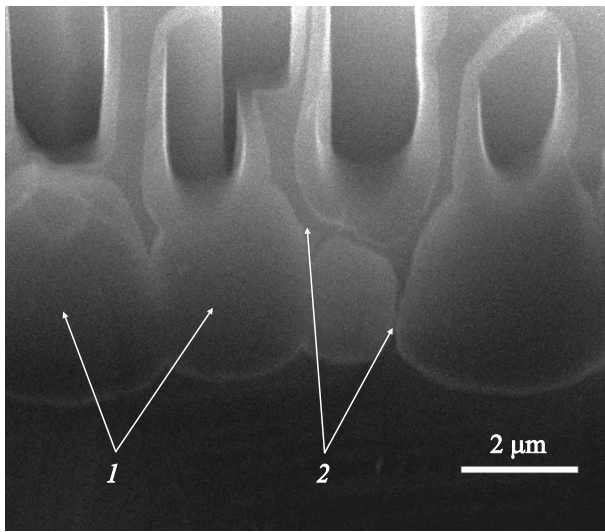


Рис. 4. РЭМ изображение двухслойной структуры после окисления 1 — области окисленного мезопористого слоя; 2 — „шипы“ неокисленного кристаллического кремния.

формироваться в области доньшек макропор. Травление идет в глубь подложки с образованием мезопористого кремния в виде столбов, расположенных под макропорами. При достаточно большой толщине стенок между макропорами в них остаются непротравленные в процессе повторного анодирования области. В процессе дальнейшего травления столбы мезопористого кремния постепенно расширяются и смыкаются друг с другом, в результате области монокристаллического кремния принимают заостренную форму в виде „шипов“. В процессе высокотемпературного отжига мезопористый кремний окисляется полностью на всю глубину, в то время как стенки макропор — на глубину порядка 0.2 мкм, поэтому в конечном итоге формируются заостренные области монокристаллического кремния, упирающиеся в захороненный слой окисленного кремния (см. вставки на рис. 3 и 4).

Исследования ВАХ структур после окисления показали наличие тока утечек при определенных напряжениях сквозь сформированные слои окисла, которые в случае двухслойных структур с „двойной изоляцией“ были незначительны (рис. 5). Токи утечки могут быть связаны как с дефектностью выращенного термического окисла, так и со значительной напряженностью электрического поля на концах неокисленных областей в стенках макропор с фронтальной стороны и со стороны захороненного слоя окисленного кремния.

На композитных слоях por-Si/SnO_x на основе окисленных макропористого и двухслойного пористого кремния были изготовлены тестовые сенсорные структуры для электрофизических измерений и газовой чувствительности.

Газовая чувствительность исследовалась при экспозиции в NO_2 и дегазации на воздухе при комнатной температуре. Как видно на рис. 6 при взаимодействии компо-

зитов с диоксидом азота его сопротивление увеличивается благодаря увеличению сопротивления слоя SnO_x , покрывающего стенки пор макропористого кремния, что обусловлено акцепторной природой молекул NO_2 и электронным типом проводимости оксида олова [2]. Измерения проводились при комнатной температуре, вследствие чего при дегазации происходит не полный возврат к исходному сопротивлению композитов. Благодаря более развитой поверхности слоя оксида олова, осажденного на макропористый кремний, чувствительность композитных структур por-Si/SnO_x превышает чувствительность пленочных образцов оксида олова.

Изменение сопротивления композитов увеличивается с увеличением концентрации NO_2 (см. таблицу), что является важным параметром для использования данной структуры в качестве чувствительного элемента газового сенсора.

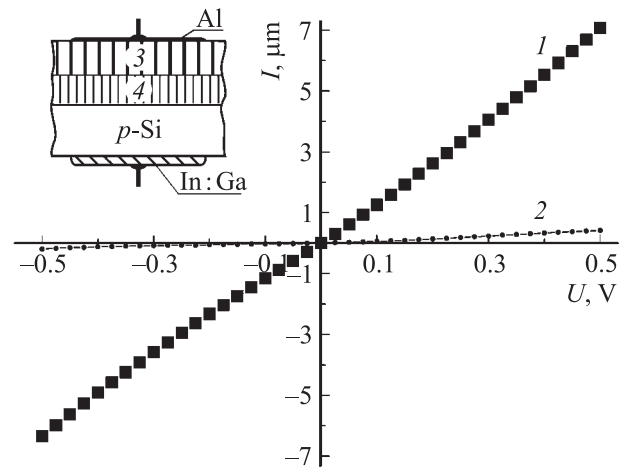


Рис. 5. Вольт-амперные характеристики структур (на вставке схема измерения): 1 — для композита окисленный макропор-Si/SnO_x; 2 — для двухслойного композита окисленный por-Si/SnO_x; 3 — SiO₂ на макропористом кремнии; 4 — слой SiO₂ после окисления мезопористого кремния.

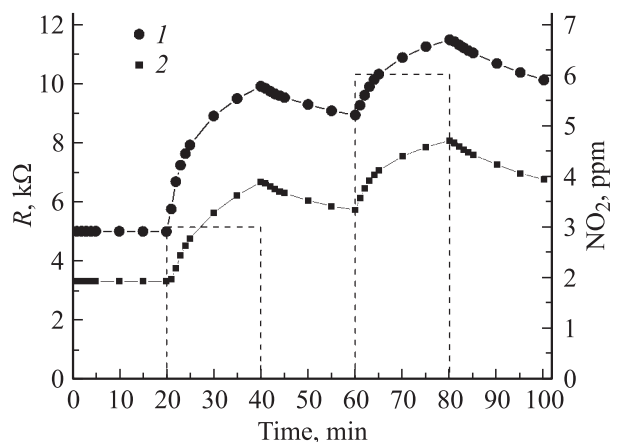


Рис. 6. Кинетика изменения сопротивления слоя SnO_x при экспозиции в NO_2 , при температуре 300 К для композитов: 1 — макропор-Si/SnO_x, 2 — двухслойной структуры por-Si/SnO_x.

Зависимость чувствительности композитов от концентрации NO_2

Концентрация NO_2 , ppm	Композит макропор-Si/SnO _x	Двухслойный композит пор-Si/SnO _x
0.5	0.001	0.010
1.0	0.010	0.030
2.0	0.022	0.060
3.0	0.100	0.160
6.0	0.130	0.190

Благодаря меньшим токам утечки через окисленный мезопористый кремний композит на основе двухслойного макропористого кремния обладает большей чувствительностью по сравнению с композитом на основе макропористого кремния (см. таблицу).

4. Заключение

В результате проведенных исследований были отработаны методы получения двухслойных структур макро- и мезопористого кремния. Установлены режимы создания сплошных слоев SiO_2 на поверхности макропористого кремния и захороненных слоев разделительного SiO_2 в двухслойных структурах. Были созданы композитные слои на основе окисленного макропористого кремния и структуры „композит на изоляторе“ в случае двухслойного пористого кремния.

Установлено, что полученные композиты обладают достаточной чувствительностью к диоксиду азота для использования их в газовой сенсорике. Многослойные пористые структуры являются перспективными для создания чувствительных композитов со слоями, обладающими различными функциональными свойствами.

Авторы выражают благодарность Д.В. Чередову за помощь в проведении электрофизических измерений.

Работа выполнена при частичной поддержке гранта РФФИ 12-08-98047-р_сибирь_a.

Список литературы

- [1] K. Kalantar-zadeh, B. Fry. *Nanotechnology-Enabled Sensors* (Springer Science + Business Media, 2008).
- [2] W. Gopel, K.D. Schierbaum. *Sensors Actuators B*, **26–27**, 1 (1995).
- [3] В.Г. Петрук, А.Г. Кравец. *ЖТФ*, **77** (2), 86 (2007).
- [4] J.R. Brown, P.W. Haycock, L.M. Smith, A.C. Jones, E.W. Williams. *Sensors Actuators B*, **63**, 109 (2000).
- [5] V. Simakov, A. Voroshilov, A. Grebennikov, N. Kucherenko, O. Yakusheva, V. Kisin. *Sensors Actuators B*, **137**, 456 (2009).
- [6] N. Barsan, M. Schweizer-Berberich, W. Gopel. *J. Anal. Chem.*, **365**: 287–304 (1999).
- [7] S. Borini. *J. Appl. Phys.*, **102**, 093 709 (2007).
- [8] В.В. Болотов, П.М. Корусенко, С.Н. Несов, С.Н. Поворознюк, В.Е. Росликов, Е.А. Курдюкова, Ю.А. Стенькин, Р.В. Шелягин, Е.В. Князев, В.Е. Кан, И.В. Пономарева. *ФТП*, **45**, 702 (2011).
- [9] В.В. Болотов, В.Е. Росликов, Е.А. Курдюкова, О.В. Кривоzubов, Ю.А. Стенькин, Д.В. Чередов. *ФТП*, **46**, 109 (2012).
- [10] H. Fujiwara. *Spectroscopic ellipsometry: principles and applications* (Chichester, John Wiley & Sons Ltd, 2007) p. 177.
- [11] О.В. Александров, А.И. Дусь. *ФТП*, **45** (4), 474 (2011).
- [12] E.V. Astrova, T.N. Borovinskaya, A.V. Tkachenko, S. Balakrishnan, T.S. Perova, A. Rafferty, Y.K. Gun'ko. *J. Micromech. Microeng.* **14**, 1022 (2004).
- [13] E.K. Propst, P.A. Kohl. *J. Electrochem. Soc.*, **141**, 1006 (1994).
- [14] А.Г. Хохлов и др. *Поверхность, рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*, № 12, 90 (2008).
- [15] E.K. Squire, P.A. Snow, P.St.J. Russell, L.T. Canham, A.J. Simons, C.L. Reeves D.J. Wallis. *J. Porous Mater.*, **7**, 209 (2000).
- [16] P. Steiner, F. Kozlowski, W. Lang. *Appl. Phys. Lett.*, **62**, 2700 (1993).
- [17] Е.В. Астрова, А.А. Нечитайлов, А.Г. Забродский. *Альтернативная энергетика и экология*, **46** (2), 54 (2007).
- [18] X.G. Zhang. *Electrochemistry of Silicon and Its Oxide* (Kluwer Academic Publishers, N.Y., 2001).
- [19] V. Lehmann, S. Ronnebeck. *J. Electrochem. Soc.*, **146** (8), 2968 (1999).
- [20] Д.Н. Горячев, Л.В. Беляков, О.М. Сресели. *ФТП*, **34** (9), 1130 (2000).

Редактор Т.А. Полянская

Synthesis and investigation gas sensing properties of doublelayer structures „composite on insulator“ based on porous silicon and SnO_x

V.V. Bolotov, V.E. Roslikov, E.A. Roslikova, K.E. Ivlev, E.V. Knyazev, N.A. Davletkildееv

Omsk Scientific Center of Siberian Branch
Russian Academy of Sciences,
644040 Omsk, Russia

Abstract This article is devoted to synthesis and investigation of sensor structures based on the new functional material — „composite on insulator“ based on porous silicon layers and nonstoichiometric tin oxide. The double-layered structures „macroporous silicon–mesoporous silicon“ with sharp geometric boundaries have been produced on the surface of monocrystal silicon wafer. The test sensor structures „composite-on-insulator“ have been produced. The silicon oxide layer on oxidized macroporous silicon walls and the buried oxidized mesoporous silicon layer act as the insulator in the composite layer. A nonstoichiometric tin oxide deposited on the developed surface of oxidized macroporous silicon by chemical vapor deposition (CVD-method) acts as sensitive layer. The gas sensing properties of the „composite-on-insulator“ structures have been investigated at room temperature. The sensitivity of the test „composite-on-insulator“ structures to NO_2 exceeds sensitivity of the planar tin oxide films.