

05:06

Адсорбционно-управляемая "канальная" проводимость в окисленном пористом кремнии

© В.М. Демидович, Г.Б. Демидович, С.Н. Козлов, А.А. Петров

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

Поступило в Редакцию 2 сентября 1997 г.

Показано, что адсорбционно-полевые воздействия на структуру кремний-окисленный пористый кремний-металл позволяют создавать "замороженное" состояние с повышенной в сотни и тысячи раз проводимостью. Эффект связан с модуляцией "канальной" проводимости окисленных кремниевых нитей фрактального материала ионным зарядом, мигрирующим по поверхности окисленного слоя.

Проблема поиска новых возможностей в области создания компактных и дешевых химических сенсоров стала особенно актуальной в последние годы в связи с общим ухудшением экологической обстановки. Пристальное внимание исследователей и разработчиков химических сенсоров привлекают пористые материалы из-за их большой удельной поверхности. Весьма перспективен в этом отношении пористый кремний, поскольку он хорошо сочетается с современной технологией микроэлектроники и, кроме того, люминесцирует в видимом диапазоне [1,2].

Как известно, одним из основных факторов, определяющих чувствительность полупроводникового сенсора к тем или иным молекулам, является концентрация свободных носителей заряда [3]. Изменяя концентрацию электронов и дырок (например, внешним электрическим полем), можно в принципе настраивать сенсор на адсорбат определенного типа. К сожалению, с помощью внешнего электрического поля можно управлять электрическими свойствами только относительно небольшой части поверхности пористого материала, непосредственно примыкающей к межфазным границам.

В настоящей работе предложен новый способ управления концентрацией носителей заряда в нанометрических нитях окисленного пористого кремния (ОПК), основанный на использовании ионного дрейфа по окисным "оболочкам" кристаллических "нитей" фрактального материала.

Слой пористого кремния толщиной $7 \mu\text{m}$ создавали на поверхности (100) монокристаллического кремния p -типа с удельным сопротивлением $12 \Omega \cdot \text{cm}$ методом электрохимического анодирования в смеси 48% раствора HF с 96% этиловым спиртом (1:1) при плотности тока 20 mA/cm^2 . Окисел на поверхности пористого слоя выращивали методом двухстадийного окисления в сухом кислороде; первая стадия длилась 3 h при температуре 300°C , вторая — 2 h при температуре 730°C . Двухступенчатое окисление проводилось с целью предотвращения "спекания" пористого слоя на высокотемпературной стадии [4]. После окисления на поверхность пористого слоя термическим распылением в вакууме наносили металлические контакты диаметром 1 mm, "прозрачные" для молекул газовой среды. Перед измерениями структуры подвергались стандартной термовакуумной обработке: прогрев при 210°C в вакууме 10^{-5} Torr в течение 2 h. Все измерения проведены при комнатной температуре.

Возможности управления проводимостью системы Si-ОПК-металл с помощью адсорбционно-полевых воздействий иллюстрирует рис. 1. При приложении в начальный момент времени отрицательного напряжения $V_g = -5 \text{ V}$ к металлическому электроду структуры, помещенной в пары этанола или аммиака, ток через структуру начинает возрастать. Темп возрастания тока тем больше, чем больше давление паров в ячейке с образцом (в вакууме при $V_g = -5 \text{ V}$ ток в течение нескольких часов остается неизменным). При достаточно длительном выдерживании структуры под напряжением в парах этанола или аммиака ток может увеличиться на несколько порядков. При вакуумировании рабочей ячейки без снятия напряжения ($V_g = -5 \text{ V}$) проводимость структуры в зависимости от конкретных условий эксперимента (состояния поверхности, типа адсорбата) может либо медленной увеличиваться, либо слегка уменьшаться. Если напряжение смещения выключить ($V_g = 0$), скорость уменьшения тока через структуру несколько возрастает (рис. 1). В этом и следующем режимах для измерения тока через структуру на металлический электрод на короткое время (порядка секунды) подавалось напряжение $V_g = -5 \text{ V}$. При обратном смещении ($V_g = +5 \text{ V}$) наблюдалось достаточно быстрое уменьшение проводимости структуры. Повторная подача напряжения $V_g = -5 \text{ V}$ на металлический электрод вновь вызывала быстрый рост тока через структуру.

Эти эффекты, очевидно, связаны с изменением заряда поверхности нанокристаллических "нитей" ОПК за счет дрейфа ионов по окисной

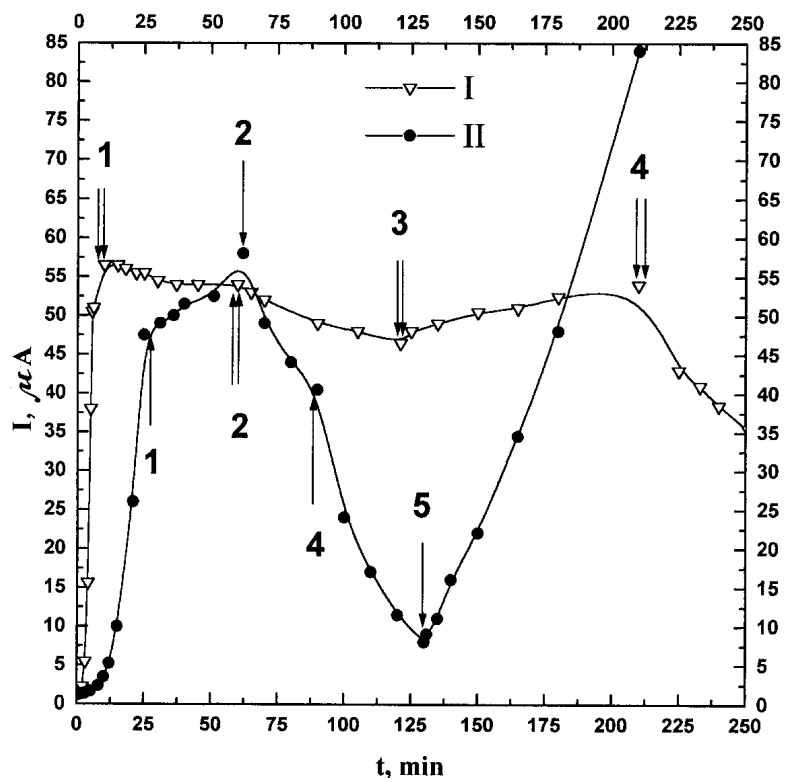


Рис. 1. Зависимости от времени тока через структуру Si-ОПК-металл, помещенную в пары этанола (I) и аммиака (II), после приложения напряжения $V_g = -5$ V к металлическому электроду и после следующих процедур (стрелки на рисунках показывают момент начала соответствующей операции): 1 — вакуумирование при включенном напряжении $V_g = 5$ V; 2 — выключение смещения ($V_g = 0$ V); 3, 5 — включение $V_g = -5$ V; 4 — подача смещения $V_g = +5$ V. Давление паров: этанола — 8 Torr, аммиака — 11 Torr.

”оболочке” нанокристаллов фрактального кремния. При этом варьируется как концентрация свободных носителей заряда в полупроводниковой ”сердцевине” окисленных нитей, так и их распределение вдоль нее. Ионы возникают при диссоциации адсорбированных на поверхности

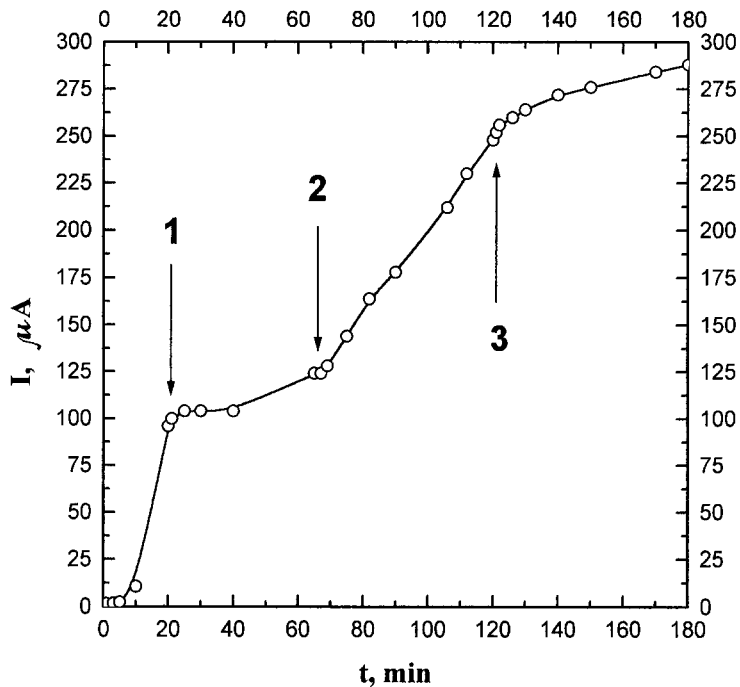


Рис. 2. Зависимость от времени тока через структуру Si-ОПК-металл, помещенную в пары аммиака ($p = 10 \text{ Torr}$), после подачи напряжения $V_g = -5 \text{ V}$ на металлический электрод; последующего вакуумирования при $V_g = -5 \text{ V}$ (1), напуска паров этанола ($p = 0.6 \text{ Torr}$) в экспериментальную камеру (2) и вакуумирования при $V_g = -5 \text{ V}$ (3).

ОПК молекул или продуктов их взаимодействия (например, NH_4^+ и OH^- при адсорбции аммиака на гидратированной поверхности SiO_2). Процесс диссоциации, по-видимому, наиболее интенсивно идет по периметру металлического электрода в относительно более высоком "краевом" электрическом поле. При подаче отрицательного напряжения на металлический электрод на поверхности "нитей" ОПК скапливаются отрицательные ионы, что вызывает обогащение кремниевой сердцевины нитей основными носителями (дырками). При вакуумировании ячейки

с образцом обедняется гидратный покров окисла и снижается поверхностная подвижность ионов [5], при этом заряд поверхности как бы "замораживается". Существенно, что структуру можно использовать для "рецептирования" молекул определенного типа, задав предварительной адсорбционно-полевой обработкой в парах какого-либо другого адсорбата (например, аммиака) практически любой требуемый уровень тока через структуру (и, следовательно, необходимую концентрацию свободных носителей заряда во фрактальном кремнии, рис. 2).

Таким образом, предварительная адсорбционно-полевая обработка структуры Si-ОПК-металл позволяет управлять исходной концентрацией свободных носителей заряда в кремниевых "проводах" фрактального материала. Предложенный способ изменения заряда поверхности окисленных "нитей" пористого кремния может оказаться полезным не только для повышения чувствительности и селективности химических сенсоров на базе пористого кремния, но также для управления параметрами люминесценции пористого кремния.

Список литературы

- [1] *Canham L.T.* // Appl. Phys. Lett. 1990. V. 57. N 10. P. 1046–1048.
- [2] *Kanemitsu Y.* // Phys. Rep. 1995. V. 263. P. 1–91.
- [3] *Волькенштейн Ф.Ф.* Физико-химия поверхности полупроводников. М.: Наука, 1973. 399 с.
- [4] *Вотчил G., Халимаoui A.* // Appl. Surf. Sci. 1989. V. 41/42. P. 604–613.
- [5] *Козлов С.Н., Славова М.Л.* // Микроэлектроника. 1985. Т. 14. № 6. С. 556–561.