

03;06

Неравновесные процессы в емкостных сенсорах на основе пористого кремния

© Е.А. Тутов, А.Ю. Андрюков, С.В. Рябцев

Воронежский государственный университет
E-mail: phssd28@main.vsu.ru

Поступило в Редакцию 1 июня 2000 г.

Изучена реакция сенсора емкостного типа Al/por-Si/n-Si на аммиак и влажность. Обнаружено влияние освещения на процесс релаксации емкости.

Пористый кремний (por-Si) привлекает исследователей главным образом в связи с его люминесцентными свойствами [1]. Наряду с этим широкое изучение различных свойств por-Si открыло перспективы его многочисленных альтернативных применений в таких областях, как солнечные элементы, биотехнология, сенсоры [2].

Разработанные методы электрохимического травления кремния позволяют управляемо варьировать параметры пористого слоя в целях оптимизации его адсорбционных свойств. Изучению влияния адсорбции различных газов, в том числе аммиака и паров воды, на электрофизические характеристики por-Si и возможности использования этих эффектов в сенсорах резистивного, диодного и емкостного типов посвящен ряд работ [3–7].

Полупроводниковые адсорбционные сенсоры газов наряду с многочисленными привлекательными особенностями имеют принципиальный недостаток — низкую селективность. Один из возможных путей решения этой проблемы — анализ кинетики отклика сенсора, возможности которого еще более расширяет использование оптической стимуляции процессов на поверхности сенсора, избирательно действующей на различные электронные подсистемы адсорбента. Влияние освещения на адсорбционное равновесие и на кинетику хемосорбции известно как фотоадсорбционный эффект [8].

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 $15 \text{ mA}/\text{cm}^2$ в течение 5 min . После травления образцы промывались в бутиловом спирте и просушивались. Поверхность кремниевой пластины после анодирования оставалась зеркально-отражающей, что свидетельствует об отсутствии неоднородностей микронного размера. Толщина пористого слоя составляла $10 \mu\text{m}$, пористость $50\text{--}70\%$, доля оксидной фазы в por-Si — $3\text{--}4\%$ [9]. Контактные площадки площадью 2 mm^2 наносили термическим напылением Al .

Высокочастотные вольт-фарадные характеристики (ВЧ ВФХ) измеряли в стационарном режиме на частоте 1 MHz , диапазон смещений $\pm 10 \text{ V}$, амплитуда тестового сигнала 20 mV . Время съемки ВФХ $\sim 5 \text{ min}$. Ток утечки не превышал 1 mA . Емкость соединительных проводов $\sim 2 \text{ pF}$ автоматически вычиталась из результатов измерений.

Исследуемый образец помещался в герметичную измерительную ячейку. Для установления влажности 0% использовался осушитель с силикагелем, а образец прогревался в течение получаса при $T = 343 \text{ K}$. Источник NH_3 — 10% -ный водный раствор аммиака. При исследовании кинетических характеристик на сенсор подавали газовый "импульс" объемом 5 cm^3 ($10\% \text{ NH}_3$ или воздух с $\text{RH} = 100\%$). Источник освещения — лампа накаливания с удельной мощностью $0.01 \text{ W}/\text{cm}^2$.

Диэлектрическая проницаемость кремния и его оксидов существенно ниже этого значения для воды ($\epsilon = 81$), поэтому адсорбция водяных паров должна вызывать заметное возрастание емкости.

ВФХ структуры с компланарным включением электродов приведены на рис. 1. Такое включение эквивалентно последовательному соединению двух МДП конденсаторов, шунтированных сопротивлением por-Si . При этом полярность включения конденсаторов противоположная, и емкость при любом смещении определяется емкостью ОПЗ одного из конденсаторов (при $\text{RH} = 0\%$). С ростом относительной влажности (кривая *b*) увеличивается эффективная диэлектрическая проницаемость слоя por-Si и емкость структуры. При $\text{RH} = 100\%$ ВФХ становится существенно неравновесной. Ее сложный вид (кривая *c*) объясняется обратимым пробоем ОПЗ одного из конденсаторов при той или другой полярности смещения, в то время как в области нулевых смещений работают оба конденсатора. Более высокая чувствительность для такого включения сенсора объясняется тем, что при этом активна вся поверхность por-Si между электродами.

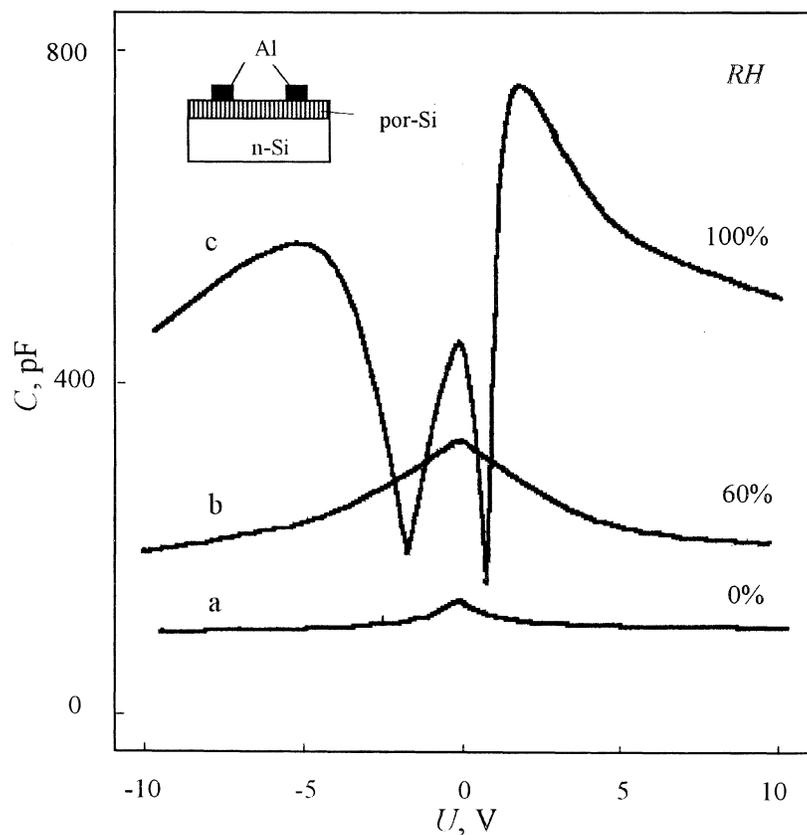


Рис. 1. ВЧ ВФХ структуры Al/por-Si/n-Si с компланарным включением в зависимости от влажности: *a* — RH = 0%; *b* — RH = 60%; *c* — RH = 100%.

Реакция сенсора на аммиак аналогична, причем она наблюдается даже на фоне RH = 100%.

Интересные особенности имеет процесс релаксации сенсора после импульсного воздействия аммиака и паров воды (рис. 2). Физическая адсорбция (в том числе и капиллярная конденсация) является быстро протекающим процессом, поэтому время отклика сенсора порядка

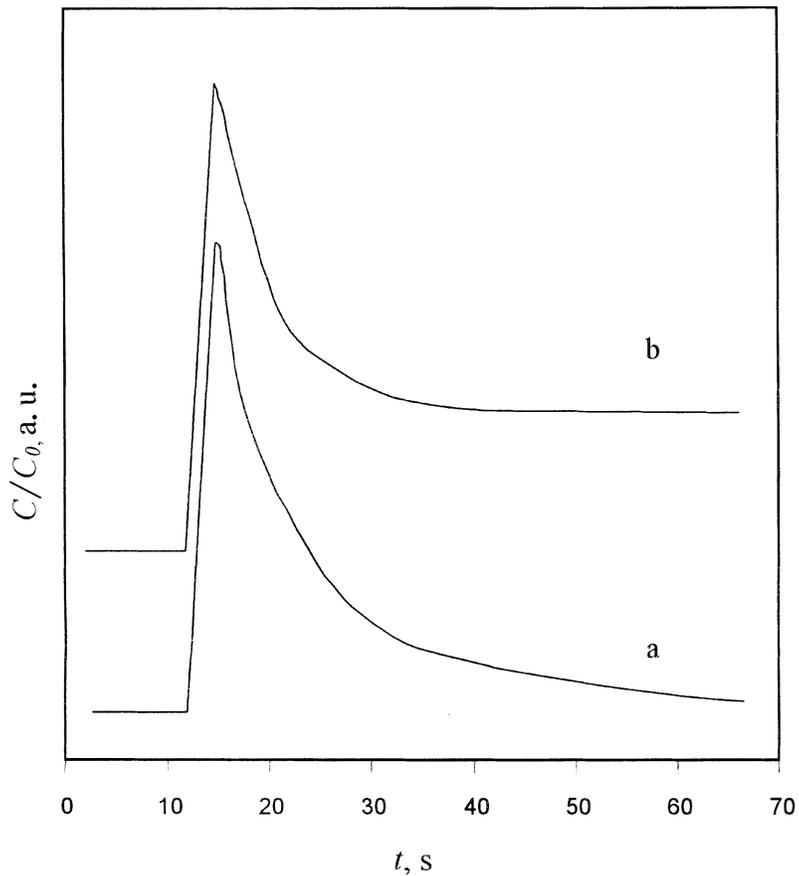


Рис. 2. Отклик сенсора на "импульс" аммиака в темноте (*a*) и при освещении (*b*).

секунды, а релаксация — порядка минуты. Однако освещение сенсора приводит к тому, что восстановление сенсора становится частичным. Для полного восстановления требуется выдержка в темноте в течение нескольких минут. Следует отметить, что аналогичные особенности наблюдались и при измерении проводимости на постоянном токе [10].

Такое поведение может быть связано с фотохимическими реакциями — стимулированными рекомбинацией неравновесных носителей заряда процессами трансформации дефектов, а не только с перезарядкой центров. Подобные реакции наблюдаются в прямозонных полупроводниках $A^{IV}B^{VI}$ [11]. Для выяснения природы этих процессов необходимы более детальные исследования.

Существование в пористом кремнии метастабильных примесно-дефектных комплексов и их перестройка в результате термического воздействия или освещения изучались в работах [12,13], причем в работе [12] эти эффекты связываются с присутствием в por-Si фазы $\alpha\text{-Si:H}$. Отметим, что для аморфного кремния влияние освещения на трансформацию метастабильных дефектов известно как эффект Стеблера–Вронского [14].

Результаты измерений электрофизических характеристик por-Si могут в большой степени зависеть как от условий окружающей среды (в первую очередь от влажности), так и от параметров измерительной системы, определяющих напряжения на гетеропереходах и, следовательно, возможные механизмы протекания тока (рис. 1).

Оптические свойства пористого кремния дают основание полагать, что излучение различных диапазонов спектра может быть использовано для избирательного возбуждения соответствующих электронных подсистем por-Si и, таким образом, для управления откликом и релаксацией сенсора. Резонансное воздействие на поверхность полупроводника монохроматического света определенной частоты, в принципе, позволяет осуществить выборочную перезарядку или возбуждение поверхностных активных центров или молекул адсорбата. Это открывает путь к управлению селективностью адсорбции и десорбции.

При возбуждении светом поверхности por-Si наряду с процессами электронной перезарядки центров возможно протекание ионных фотохимических реакций, т. е. возникновение новых или исчезновение имевшихся в полупроводнике дефектов — центров рекомбинации, захвата и других, что может быть использовано не только для управления характеристиками сенсорных устройств на основе por-Si , но и как метод исследования структурно-энергетических параметров этого материала.

Кроме того, микрогетерофазность пористого кремния проявляется в реакции разного знака на один и тот же адсорбат в зависимости от температуры [15]. Все это характеризует пористый кремний как гибкий функциональный материал, дающий большие возможности оптимизации его свойств при разработке микроэлектронных сенсоров.

Список литературы

- [1] Jung K.H., Shih S., Kwong D.L. // J. Electrochem. Soc. 1993. V. 140. N 10. P. 3046–3064.
- [2] *Properties of porous silicon* / Ed. L. Canham. EMIS Databreviews, series N 18. IEE. London, 1997. 400 p.
- [3] Демидович В.М., Демидович Г.Б., Добренкова Е.И., Козлов С.Н. // Письма в ЖТФ. 1992. Т. 18. В. 14. С. 57–59.
- [4] Демидович В.М., Демидович Г.Б., Козлов С.Н., Лунга С.П., Петров А.А. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 3. Физика. Астрономия. 1996. № 4. С. 99–102.
- [5] Ковалевский А.А., Баранов И.Л. // Микроэлектроника. 1996. Т. 25. № 4. С. 298–302.
- [6] Anderson R.C., Muller R.S., Tobias C.W. // Sensors and Actuators A. 1990. V. 23. N 1–3. P. 835–839.
- [7] Taliercio T., Dilhan M., Massau E., Gue A.M., Foucaran A. // Sensors and Actuators A. 1995. V. 46. N 1–3. P. 43–46.
- [8] Волькенштейн Ф.Ф. Электронные процессы на поверхности полупроводников при хемосорбции. М.: Наука, 1987. 432 с.
- [9] Тутов Е.А., Андрюков А.Ю., Кашкаров В.М. // ЖПХ. 2000. Т. 73. № 6.
- [10] Тутов Е.А., Рябцев С.В., Андрюков А.Ю. // Тез. докл. XX Междунар. конф. "Релаксационные явления в твердых телах" (Relax XX). Воронеж, 1999. С. 369–370.
- [11] Физика соединений $A^{II}B^{VI}$ / Под ред. А.Н. Георгобиани, М.К. Шейнкмана. М.: Наука, 1986. 320 с.
- [12] Islam Md.N., Dobal P.S., Bist H.D., Kumar Satyendra // Solid State Commun. 1998. V. 107. N 1. P. 43–46.
- [13] Перевоицков В.А., Скупцов В.Д., Шенгуров В.Г. // Поверхность. 1998. № 4. С. 44–46.
- [13] Staebler D.I., Wronski C.R. // Appl. Phys. Lett. 1977. V. 31. P. 292.
- [15] Tutov E.A., Ryabtsev S.V., Kashkarov V.M., Domashevskaya E.P. // Abstr. 7th European Conf. on Appl. Surface and Interface Analysis (ECASIA). 1997. Goteborg, Sweden, 1997. NM-19. P. 471.