

05;06;07;11;12

Электронные свойства микропористого кремния при освещении и адсорбции аммиака

© Ю.А. Вашпанов

Одесский государственный университет им. И.И. Мечникова

Поступило в Редакцию 27 января 1997 г.

В работе показан обнаруженный эффект появления электродвижущей силы на контактах образцов пористого кремния, величина и знак которой изменяется при освещении и адсорбции аммиака. Образцы имеют характерную неоднородность пористости вдоль поверхности материала. Обсуждается физический механизм наблюдаемых явлений.

Пористый кремний в настоящее время — один из перспективных материалов полупроводниковой электроники, исследование физических свойств которого привлекает внимание многих исследователей [1–4]. В основном интерес сосредоточен на изучении люминесцентных свойств [5,6], что связано с возможностью создания излучателей света на кремнии. Пористый кремний (Por-Si) имеет значительную величину удельной поверхности. Это приводит к высокой химической активности материала при взаимодействии с окружающей газовой средой [7,8]. Несмотря на значительное число работ в настоящее время физические свойства пористого кремния окончательно не установлены. Это прежде всего относится к механизму локализации носителей заряда и адсорбционной чувствительности материала. В зависимости от технологических условий изготовления пористого кремния его электронные параметры можно изменять в широких пределах. Поиск технологии создания фото- и газочувствительных сенсоров на основе пористого кремния в настоящее время также актуален.

Образцы пористого кремния были получены методом электрохимического травления монокристаллического кремния *n*- и *p*-типа в 48%-ном водном растворе фтористоводородной кислоты. В процессе травления использовалась дополнительная подсветка и ультразвуковая

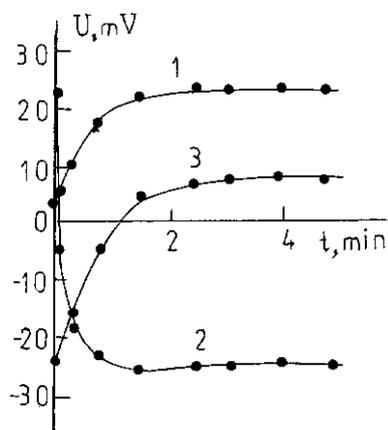


Рис. 1. Зависимости величины U от времени при освещении пористого кремния (кривая 1), при контакте с парами аммиака концентрацией 490 ppm в особочистом азоте (кривая 2) и при последующем освещении (кривая 3).

обработка материала. На поверхность материала были напылены электрические контакты из алюминия.

Электронные свойства образцов изучали в специальной измерительной камере, в которой можно было освещать полупроводник, изменять состав газовой атмосферы или вакуумировать в области температур от 293 до 573 К. Исследовали влияние адсорбции газов: O_2 , H_2 , NO , NO_2 , CO_2 , CH_4 , NH_3 на электронные параметры материала. Использовались аттестованные газовые баллоны выше перечисленных газов в особочистом азоте.

При изучении электронных свойств полученных образцов пористого кремния было замечено, что на контактах ряда образцов появляется электродвижущая сила U . Эти образцы имели пористость более 12%. Причем в образцах, имеющих более высокую пористость ее величина была значительно больше и достигала в отдельных случаях значений 35 мВ. Величина и знак U зависели также от геометрии контактов и их расположения на поверхности материала.

Для образца Por-Si со средней пористостью 45% наблюдался наибольший эффект. После прогрева образцов при температуре более 423 К в высоком вакууме при комнатной температуре величина U составляла

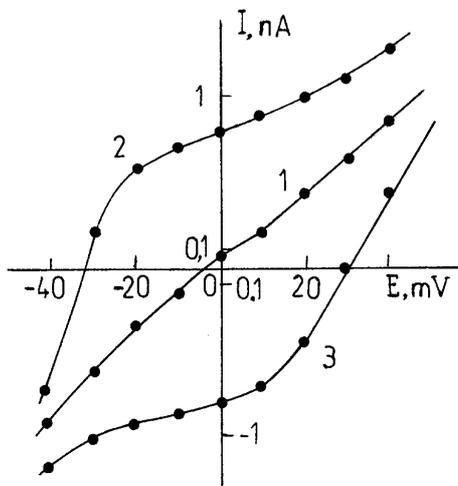


Рис. 2. Вольт-амперные характеристики образцов пористого кремния, измеренные в темноте после прогрева в вакууме при 423 К (кривая 1), при освещении белым светом (кривая 2) и после адсорбции паров аммиака концентрацией 490 ppm (кривая 3).

3 мВ. При освещении полупроводника белым светом ($E = 130$ лк) наблюдался рост величины U до значений +27 мВ (рис. 1, кривая 1). Из спектра исследованных газов только адсорбция паров аммиака приводила к изменению электронных параметров материала и величины U . Так, при контакте с аммиаком с концентрацией 490 ppm в особоистом азоте наблюдалось сначала уменьшение величины U , затем инверсия знака U (рис. 1, кривая 2). В установившемся режиме величина U достигала значений -35 мВ. При последующем освещении образца значение U увеличивалось до +5 мВ (рис. 1, кривая 3).

На рис. 2 представлены данные измерения вольт-амперных характеристик, измеренные в темноте (кривая 1), при освещении белым светом с освещенностью 130 лк (кривая 2) и после адсорбции паров аммиака с концентрацией 490 ppm (кривая 3). Из этих данных следует, что материал содержит внутреннее электрическое поле, величина и знак которого зависит от условий измерения (освещение или адсорбция аммиака).

Необходимо отметить, что молекула аммиака в отличие от других исследованных газов имеет высокий собственный дипольный момент [9]. Влияние адсорбции газов окислителей (O_2 , NO_2 , CO_2) не проявляется из-за содержания атомов фтора на поверхности материала, а адсорбции H_2 и CH_4 из-за высокого содержания водорода, внедренного в приповерхностную область в процессе анодного травления [10]. Кроме того, при комнатных температурах хемосорбция исследованных газов практически не происходит из-за высоких теплот адсорбции. Это значит, что физической причиной изменения электрических параметров материала является физическая адсорбция дипольных молекул аммиака.

С ростом температуры измерений после предварительной адсорбции аммиака наблюдается уменьшение значения U по абсолютной величине. При температурах 423 К в высоком вакууме значение U снова составляет +3 мВ. Охлаждение в вакууме до комнатных температур сохраняет это значение напряжения. Последующий выпуск паров аммиака и освещение материала приводит к повторению хода U (рис. 1). Это свидетельствует о том, что в исследованных образцах пористого кремния имеет место внутреннее электрическое поле, величина и знак которого зависят от адсорбции полярных молекул аммиака и освещения.

Изучение морфологии поверхности с помощью растровой электронной микроскопии образцов с микропористой структурой показали, что тело кремния пронизано порами цилиндрического типа. При этом на поверхности исследованных структур пористого кремния с максимальным эффектом наблюдаются неоднородные области с повышенной и пониженной пористостью, диаметра пор и взаимного их расположения, т. е. геометрическая структура образцов Por-Si является неоднородной.

Изучение химического состава с помощью вторично-ионной масс-спектрографии показало, что материал содержит значительное число внедренных атомов водорода. При этом концентрация атомов водорода максимальна в приповерхностной области 20–46 ат.% и уменьшается до нуля в области межпорового пространства. На поверхности материала отмечены также атомы фтора в концентрации 2–4 ат.%.

Известно, что у гидрогенизированного кремния ширина запрещенной зоны зависит от количества внедренного водорода [11]. Таким образом, электронная структура пористого кремния может представлять собой варизонный материал с максимальной шириной зоны на поверхности и минимальной в межпоровом пространстве. Неоднородные геометрические и электронные свойства материала приводят к пространственной

зависимости ширины зон и к сильной флуктуации потенциала в структуре пористого кремния. Это ведет к пространственной локализации носителей заряда в минимумах потенциальной энергии. При этом образуются области положительного и отрицательного заряда. При пористости 45% для образцов Por-Si со средним диаметром пор менее 10 нм расстояние между порами составляет менее 100 нм. При локализации положительного и отрицательного заряда порядка $10^{17}q$ (q — заряд электрона) при расстоянии между ними 10 нм формируется диполь с моментом, равным примерно одному Дебаю.

В строго периодических структурах пористого кремния величина электродвижущей силы на контактах быть равна нулю, так как локальные поля областей включены навстречу друг другу. Из-за асимметрии свойств пористой структуры материала в отдельных направлениях вдоль поверхности величина U будет отлична от нуля. Таким образом, величина U , равная сумме электрических полей локальных пространственных структур в материале, в отдельных направлениях не равна нулю.

При освещении поверхности полупроводника неравновесные носители заряда стремятся локализоваться в местах с минимумом потенциальной энергии. При этом должно происходить увеличение плотности заряда, локализованного в этих областях пространства. Это приводит к росту величины внутреннего поля и величины U .

Напротив, адсорбция полярных молекул аммиака приводит к уменьшению величины внутреннего локального поля и, следовательно, и напряжения на контактах U из-за того, что локальное поле диполей аммиака направлено против поля структуры материала. Адсорбция NH_3 усиливается при фторировании поверхности пористого кремния [10]. При этом адсорбированные диполи аммиака выстраиваются перпендикулярно поверхности пор. Дипольный момент молекул аммиака равен 1.46 D, что соизмеримо с моментом в исследуемых структурах Por-Si с максимальным эффектом. Локальные электрические поля адсорбата могут приводить к перелокализации заряда в структуре и инверсии знака U , наблюдаемой экспериментально.

Важно отметить, что появление электродвижущей силы обнаружено в образцах с пористостью более 12%. Этот факт говорит о том, что при меньших значениях пористости внутренние поля достаточно малы и величина U экспериментально не регистрируются. С ростом пористости до 45% в асимметричных структурах Por-Si проявляется максимальное влияние адсорбции полярного газа на величину U .

Список литературы

- [1] *Sabet-Dariam R., Haneman D.* // J. Appl. Phys. 1994. V. 76. N 2. P. 1346–1348.
- [2] *Cullisi A.G., Canham L.T.* // J. Appl. Phys. 1994. V. 76. N 1. P. 433–501.
- [3] *Bondarenko V.P., Borisenko V.E.* // J. Appl. Phys. 1994. V. 75. N 5. P. 2727–2329.
- [4] *Ozari T., Araki M., Yuchimura S.* // J. Appl. Phys. 1994. V. 76. N 3. P. 1986–1988.
- [5] *Астрова Е.В., Лебедев А.А.* // ФТП. 1995. № 9. С. 1649–1656.
- [6] *Konkiewicz A.J.* // J. Appl. Phys. Lett. 1994. V. 65. N 11. P. 1436–1438.
- [7] *Лабунов В.А., Бондаренок В.П., Борисенко В.Г.* // Зарубежная электронная техника. 1978. С. 3–46.
- [8] *Ben-Chorin M., Kux A., Schechter* // J. Appl. Phys. Lett. 1994. V. 64. N 4. P. 481–483.
- [9] *Киселев В.Ф., Крылов О.В.* Электронные явления в адсорбции и катализе на полупроводниках и диэлектриках. М.: Наука, 1979. 236 с.
- [10] *Вашпанов Ю.А.* // Фотоэлектроника. 1995. N 6. С. 68–71.
- [11] *Delley B., Steigmeier E.F.* // J. Appl. Phys. Lett. 1995. V. 67. N 16. P. 2370–2373.