

Адсорбционно-емкостная порометрия

© Е.А. Тутов[¶], А.Ю. Андрюков, Е.Н. Бормонтов

Воронежский государственный университет,
394693 Воронеж, Россия

(Получена 20 сентября 2000 г. Принята к печати 4 декабря 2000 г.)

Показано, что зависимость емкости структуры Al/*por*-Si/Si от относительной влажности представляет собой изотерму физической адсорбции. Анализ этой зависимости позволяет определить общую пористость, эффективную долю оксидной фазы в *por*-Si и соотношение объемов микропор, моно- и полимолекулярная адсорбция воды в которых приводит к их объемному заполнению, а также мезопор, заполняющихся по механизму капиллярной конденсации. Для последних получено распределение пор по размерам.

Особенности пористых систем как объектов структурно-фазового исследования, современное состояние теоретических представлений о строении реальных пористых тел и развитие методов их получения позволяют выделить порометрию в самостоятельную область структурного анализа. Известно около шестидесяти методов исследования пористой структуры твердых тел [1], отличающихся информативностью, границами применимости и чувствительностью [2]: пикнометрические, ртутно-порометрические, адсорбционно-структурные, микроскопические, калориметрические и др. Все они ориентированы на макроскопические количества анализируемого вещества и получение интегральной информации о пористости. При этом для исследования материалов с развитой пористой структурой и большой долей микропор наиболее пригоден адсорбционно-структурный метод, первоисточником данных для которого является изотерма адсорбции.

В последнее время актуально исследование пористых пленок анодных оксидов металлов (Al₂O₃ [3]) или полупроводников, например пористого кремния (*por*-Si [4]), представляющих значительный практический и теоретический интерес. Специфика этих пленок не позволяет широко применять объемные или весовые варианты адсорбционных методов, однако в их структуре заложена естественная возможность использования высокой чувствительности электрофизических параметров гетерограницы пористого анодного слоя с металлом или полупроводником к внешним факторам, в частности к адсорбции паров воды.

Выбор паров воды обусловлен не столько малыми значениями кинетического диаметра ($d_{\text{H}_2\text{O}} = 0.264 \text{ нм}$ [1]) и площади посадочной площадки ($S = 0.125 \text{ нм}^2$ [5]) молекулы воды, сколько аномально высокой величиной диэлектрической проницаемости воды ($\epsilon = 81$ [6]). Последнее обстоятельство должно приводить к существенному изменению электрического импеданса пористого слоя при адсорбции водяного пара.

В случае с пористым кремнием гетеропереход *c*-Si/*por*-Si естественно формируется в процессе образования пористого слоя, и для получения конденсаторной структуры остается только нанести металлический

контакт известной площади. В то же время наличие у молекулы воды большого дипольного момента, увеличивающего суммарную энергию взаимодействия с *por*-Si, позволяет пренебречь адсорбцией молекул N₂, CO₂ и O₂, входящих в состав воздуха.

Измерения емкости конденсаторной структуры металл-(анодный оксид)-металл, а для структуры полупроводник-(анодный оксид)-металл еще и измерения высокочастотной вольт-фарадной характеристики (ВЧ ВФХ) при вариации давления паров воды можно использовать не только для определения характеристик пористой анодной пленки, но и для обеспечения невозможной в других методах локальности анализа.

Факт зависимости различных свойств полупроводников от состава окружающей атмосферы отмечался во многих работах. Основной смысл исследований заключался в изучении возможных изменений собственных свойств полупроводников, обусловленных их взаимодействием с газовой средой. Идея, в некотором смысле обратная указанной, заключается в возможности контроля состава окружающей полупроводник газовой атмосферы, исходя из анализа изменений его электрофизических характеристик [7]. В настоящей работе рассмотрен третий аспект проблемы — изучение характеристик самого полупроводникового адсорбента на основе анализа его отклика на изменение окружающей атмосферы.

Определение основных структурно-фазовых характеристик пористого кремния

Для определенных условий анодирования, согласно модельным представлениям о структурообразовании пористого кремния [8] и экспериментальным данным о морфологии слоев *por*-Si [9], строение пористого слоя с некоторыми принципиальными упрощениями может быть представлено в виде нерегулярной структуры цилиндрических пор различного диаметра и одинаковой длины, пронизывающих кремниевую матрицу.

Известно, что в пористом кремнии, полученном анодированием, наряду с неокисленным кремнием присутствует также кремний в степенях окисления Si²⁺ и Si⁴⁺, т.е. оксиды SiO и SiO₂ [10,11], причем доля оксидной

[¶] E-mail: phssd126@main.vsu.ru

фазы уменьшается по мере удаления от поверхности в глубину слоя. При нанесении металлического электрода (например, алюминия) на поверхность пористого кремния получается конденсаторная структура $Al/por-Si/c-Si$ типа МОП.

При относительной влажности $RH = 0$ значение емкости C_{max}^0 такой МОП структуры в режиме обогащения асимптотически стремится к геометрической емкости диэлектрического слоя SiO_x и складывается из двух слагаемых — емкости непористого остова с диэлектрической проницаемостью ε_{SiO_x} и емкости пор, заполненных воздухом с диэлектрической проницаемостью ε_{air} . Таким образом, эффективная диэлектрическая проницаемость диэлектрического слоя ε_{eff} определяется соотношением

$$\varepsilon_{eff} = \varepsilon_{SiO_x}(1 - P) + \varepsilon_{air}P, \quad (1)$$

где $P = S_{por}/S$ — параметр, характеризующий пористость слоя, S — площадь затворного электрода, S_{por} — площадь пор на поверхности $por-Si$ под электродом. Геометрическая емкость конденсатора C_{max}^0 определяется эффективной толщиной d_{eff} и эффективной диэлектрической проницаемостью ε_{eff} его подзатворного диэлектрического слоя

$$C_{max}^0 = \frac{\varepsilon_{eff}S}{d_{eff}}. \quad (2)$$

В режиме обеднения полная высокочастотная емкость структуры уменьшается, так как к геометрической емкости диэлектрического слоя последовательно подключается емкость области пространственного заряда (ОПЗ) в кремнии [12], и при наступлении сильной инверсии достигает своего минимального значения C_{min} :

$$\frac{1}{C_{min}} = \frac{1}{C_{max}^0} + \frac{1}{C_{SCmin}}, \quad (3)$$

где

$$C_{SCmin} = \frac{\varepsilon_{Si}(1 - P)S}{W_m} \quad (4)$$

— минимальная ВЧ емкость области пространственного заряда кремния, W_m — максимальная ширина ОПЗ кремния при данной концентрации примеси N , определяемая выражением [12]

$$W_m = 2 \left(\frac{\varepsilon_{Si}kT \ln(N/n_i)}{q^2N} \right)^{1/2}, \quad (5)$$

ε_{Si} — диэлектрическая проницаемость кремния, n_i — собственная концентрация носителей заряда в кремнии, k — постоянная Больцмана, T — температура, q — заряд электрона.

Из уравнений (3)–(5) с использованием экспериментальных значений C_{max}^0 и C_{min} , а также значения концентрации примеси в кремнии N находим коэффициент пористости P . Подставляя найденную величину P в формулу (1), получаем эффективную диэлектрическую проницаемость диэлектрического слоя ε_{eff} , и, наконец, подставив ее в выражение (2), определим эффективную толщину диэлектрика d_{eff} .

Полную емкость C_{max} конденсаторной структуры $Al/por-Si/c-Si$ в области обогащения приповерхностной ОПЗ кремния в присутствии паров воды можно представить в виде суммы трех слагаемых, соответствующих емкости непористого остова SiO_x с диэлектрической проницаемостью ε_{SiO_x} , емкости пор, заполненных воздухом с диэлектрической проницаемостью ε_{air} , и емкости пор, заполненных конденсатом с диэлектрической проницаемостью ε_{H_2O} (с учетом частичного проникновения паров воды под металлический электрод):

$$C_{max} = \frac{S}{d_{eff}} \left\{ \varepsilon_{SiO_x}(1 - P) + \varepsilon_{air} [Pk(1 - \eta) + P(1 - k)] + \varepsilon_{H_2O}Pk\eta \right\}. \quad (6)$$

Здесь $\eta = S_{fill}/S_{por}$ — степень заполнения пор конденсатом, S_{fill} — площадь пор на поверхности $por-Si$ под электродом, заполняемых конденсатом при данном давлении паров, k — отношение площади пор, доступных для паров воды, к общей площади пор (коэффициент доступности пор для паров воды).

В этой модели предполагается, что эффективная толщина диэлектрического слоя для воздуха и воды равна толщине слоя оксида на поверхности пористого кремния. Отметим, что для предполагаемого цилиндрического характера пор определения поверхностной и объемной пористости совпадают.

Емкость структуры при влажности 100% возрастает за счет капиллярной конденсации паров воды в микро- и мезопорах вдоль границы алюминиевого электрода. Выражение (6) при $RH = 100\%$ ($\eta = 1$) примет вид

$$C_{max}^{100} = \frac{S}{d_{eff}} [\varepsilon_{SiO_x}(1 - P) + \varepsilon_{air}P + (\varepsilon_{H_2O} - \varepsilon_{air})Pk] \\ = \frac{S}{d_{eff}} [\varepsilon_{eff} + (\varepsilon_{H_2O} - \varepsilon_{air})Pk]. \quad (7)$$

Связь между величинами максимальной емкости структуры при $RH = 0$ (C_{max}^0) и $RH = 100\%$ (C_{max}^{100}), определяемая соотношением

$$C_{max}^{100} = C_{max}^0 \left[1 + \frac{\varepsilon_{H_2O} - \varepsilon_{air}}{\varepsilon_{eff}} Pk \right], \quad (8)$$

дает возможность определить коэффициент k ($0 < k < 1$), который зависит от отношения площади электрода к его периметру, величины общей пористости, степени связности пор и, возможно, от относительной влажности. Этот коэффициент является верхней оценкой степени связности пор, так как для системы связанных пор в процессе адсорбции заполнялся бы весь объем под электродом, т.е. $k = 1$ независимо от геометрии конденсатора.

Таким образом, измерение высокочастотной емкости структуры $Al/por-Si/c-Si$ в областях обогащения и инверсии при значениях относительной влажности $RH = 0$

и $RH = 100\%$ (C_{\max}^0 , C_{\max}^{100} и C_{\min}) позволяет рассчитать общую пористость, степень связности пор и долю оксидной фазы в пористом слое. Результаты расчетов для конкретных образцов *por*-Si приведены в работе [13].

Анализ распределения пор по размерам

Твердотельные адсорбенты в зависимости от их природы и технологии получения могут содержать поры различных размеров и морфологии. Во многих случаях особый интерес представляет поперечный размер пор. Классификация пор по размерам, в настоящее время официально принятая Международным союзом по теоретической и прикладной химии (IUPAC), основана на принципе соответствия каждого интервала размеров пор характерному адсорбционному механизму [14]. Пористый кремний, согласно этой классификации, можно разделить на микропористый (диаметр пор $D < 2$ нм), для которого характерна моно- и полимолекулярная адсорбция, мезопористый кремний ($2 < D < 50$ нм), для которого характерным механизмом адсорбции является капиллярная конденсация, и макропористый кремний ($D > 50$ нм), по адсорбционным свойствам мало отличающийся от непористого материала. Технология позволяет формировать слои *por*-Si с различным распределением пор по размерам, что приводит к чувствительности сенсора в различных диапазонах влажности [15].

Перейдем к анализу распределения пор по размерам. В наших обозначениях объем адсорбированной воды

$$V = d_0 SPk\eta, \quad (9)$$

где d_0 — толщина пористого слоя. Из формулы (6) следует, что зависимость емкости структуры в режиме обогащения от степени заполнения пор (зависящей от влажности) имеет вид

$$C_{\max} = C_{\max}^0 + (C_{\max}^{100} - C_{\max}^0)\eta = C_{\max}^0 + (C_{\max}^{100} - C_{\max}^0)V/V_0, \quad (10)$$

где $V_0 = d_0 SPk$ — полный объем пористого слоя, доступный для адсорбции. Эта зависимость, (6), измененная при постоянной температуре, представляет собой изотерму паров воды, и ее анализ позволяет получить все характеристики, доступные с помощью структурно-адсорбционных методов порометрии, в том числе распределение пор по размерам.

Моделирование адсорбции паров воды в пористом кремнии сводится к расчету параметра η в выражении (6) в зависимости от относительной влажности.

В области малых относительных влажностей выделяются две стадии: образование молекулярного монослоя и дальнейшее полимолекулярное наращивание. Качественно данная ситуация справедлива как для сплошной, так и для пористой поверхности. Для мезопористых адсорбентов наиболее характерна капиллярная конденсация. Но в общем случае эти два процесса дают сопоставимый вклад и требуют учета при анализе адсорбции. Отметим

также, что для пор с эффективными размерами порядка 2–3 диаметров адсорбируемых молекул образование монослоя не происходит и адсорбция носит характер объемного заполнения. Анализ этого участка изотермы адсорбции позволяет найти только удельный объем, занимаемый такими микропорами [16].

В определенных условиях формирования пористого слоя можно ожидать, что радиусы r получаемых пор будут находиться в некотором диапазоне значений. При моделировании распределения пор по размерам $f(r)$ чаще всего используют логарифмически нормальное распределение [14]:

$$f(r) = \frac{1}{\ln(\sigma_g \sqrt{2\pi})} \exp\left[-\frac{(\ln r - \ln r_g)^2}{2 \ln^2 \sigma_g}\right], \quad (11)$$

где r_g — среднее геометрическое r , а $\ln \sigma_g$ — стандартное отклонение $\ln r$, задающее разброс значений от среднего.

Количество воды, адсорбированной в микропорах, может быть оценено с помощью уравнения БЭТ (Брунауэр, Эммет, Теллер, [14]):

$$\frac{n}{n_0} = \frac{1}{1 - p/p_0} - \frac{1}{1 + p/p_0(Q - 1)}. \quad (12)$$

Здесь n — абсолютное количество адсорбированного газа, выраженное в молях; n_0 — емкость монослоя (выраженная в молях адсорбата), $Q \approx \exp[(q_A - q_L)/RT]$, где q_A — теплота адсорбции, q_L — теплота конденсации, т. е. $q_A - q_L$ — чистая теплота адсорбции; R — универсальная газовая постоянная; p — давление; p_0 — давление насыщенного пара. Уравнение (12) описывает процесс полимолекулярной адсорбции и показывает, сколько монослоев адсорбировалось при данном давлении.

Для мезопор характерным механизмом адсорбции является капиллярная конденсация, описываемая уравнением Кельвина [14]

$$p = p_0 \exp\left(\frac{2\sigma V_m}{r_k RT}\right), \quad (13)$$

где p_0 — давление насыщенных паров при температуре T , σ — коэффициент поверхностного натяжения жидкой фазы (воды), V_m — молярный объем жидкой фазы, r_k — радиус капилляра, отрицательный в случае смачивающей жидкости. В соответствии с этим уравнением в слое пористого кремния заполнены все поры с радиусом, меньшим некоторого критического r , соответствующего данной относительной влажности $RH = p/p_0$.

Капиллярная конденсация будет играть определяющую роль в процессе адсорбции паров воды при относительной влажности 35% и выше, а при более низких значениях основной вклад будет давать моно- и полимолекулярная адсорбция, приводящая к объемному заполнению микропор и эффективному уменьшению радиусов мезопор [14]. В широком смысле слова адсорбция в микропористых материалах представляет собой капиллярную конденсацию независимо от механизма адсорбции.

В выражении (6) от относительной влажности p/p_0 зависит только величина η :

$$\eta = \frac{S_{\text{fill}}}{S_{\text{por}}} = \frac{\int_0^{r_k} f(r) \pi r^2 dr}{S_{\text{por}}}. \quad (14)$$

Здесь $r_k = r_k(p/p_0)$ — критический радиус пор, рассчитанный по уравнению Кельвина, являющийся верхней границей размеров пор, заполненных конденсатом при данной относительной влажности, $f(r)$ — функция распределения пор по размерам.

В области высоких относительных влажностей, где преобладает процесс капиллярной конденсации, дифференцированием зависимости $C_{\text{max}}(p/p_0)$ (см. (6)) по r с учетом связи r и p/p_0 (13) можно получить "экспериментальную" функцию распределения мезопор по размерам (для области значений $r > 1.2$ нм):

$$f^*(r) = \frac{d_{\text{eff}}}{\pi k(\varepsilon_{\text{H}_2\text{O}} - 1)} \frac{2\sigma V_m}{RT} \frac{1}{r^4} \exp\left(-\frac{2\sigma V_m}{rRT}\right) \frac{dC_{\text{max}}}{d(p/p_0)}, \quad (15)$$

где производная $dC_{\text{max}}/d(p/p_0)$ находится графическим дифференцированием.

Нахождение оставшейся части функции $f(r)$ (для микропор) возможно с помощью модельного распределения (11), нормированного на общую пористость, и уравнения БЭГ.

Таким образом, 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. Анализ зависимости емкости такого конденсаторного сенсора от относительной влажности как изотермы адсорбции дает возможность определения количественного соотношения микро- и мезопор в пористом кремнии и распределение последних по размерам [17].

Список литературы

- [1] Т.Г. Плаченев, С.Д. Колосенцев. *Порометрия* (Л., Химия, 1988).
- [2] П.Г. Черемской. *Методы исследования пористости твердых тел* (М., Энергоатомиздат, 1985).
- [3] В.В. Петрова. *Микропористость анодных оксидных пленок алюминия* (Петрозаводск, Изд-во Петрозаводского ун-та, 1992).
- [4] *Properties of porous silicon*. EMIS Datareviews series N 18, ed. by L. Canham (IEE, London, 1997).
- [5] A.L. McClellan, H.E. Harnsberger. *J. Colloid Interface Sci.*, **23**, 577 (1967).
- [6] *Таблицы физических величин*, под ред. И.К. Кикоина (М., Атомиздат, 1976).
- [7] И.А. Мясников, В.Я. Сухарев, Л.Ю. Куприянов, С.А. Завьялов. *Полупроводниковые сенсоры в физико-химических исследованиях* (М., Наука, 1991).
- [8] Л.Н. Александров, П.Л. Новиков. *Письма ЖЭТФ*, **65**, 685 (1997).

- [9] Э.Ю. Бучин, А.В. Постников, А.В. Проказников, В.Б. Световой, А.Б. Чурилов. *Письма ЖТФ*, **21** (1), 60 (1995).
- [10] E.P. Domashevskaya, V.M. Kashkarov, E.Yu. Manukovskii, A.V. Schukarev, V.A. Terekhov. *J. Electron. Spectroscopy Relat. Phen.*, **88–91**, 958 (1998).
- [11] Л.В. Беляков, Т.Л. Макарова, В.И. Сахаров. *ФТП*, **32**, 1124 (1998).
- [12] С. Зи. *Физика полупроводниковых приборов*, пер. с англ. под ред. Р.А. Сурица (М., Мир, 1984).
- [13] Е.А. Тутов, А.Ю. Андрияков, В.М. Кашкаров. *ЖПХ*, **73** (7), 1071 (2000).
- [14] С. Грег, К. Синг. *Адсорбция, удельная поверхность, пористость* (М., Мир, 1984).
- [15] А.А. Ковалевский, И.Л. Баранов. *Микроэлектроника*, **25** (4), 298 (1996).
- [16] И.О. Протождьяконов, С.В. Силаров. *Механика процесса адсорбции в системах газ–твердое тело* (Л., Наука, 1985).
- [17] Е.А. Тутов, Э.П. Домашевская. *Тез. докл. Межд. конф. "IWRERI 2000"* (СПб., 2000) с. 182.

Редактор Т.А. Полянская

Adsorption capacitance porometry

E.A. Tutov, A.Yu. Andriyukov, E.N. Bormontov

Voronezh State University,
394693 Voronezh, Russia

Abstract The dependence of capacitance of Al/por-Si/Si structure on relative humidity represents an isothermal curve of the physical adsorption. Analysis of this dependence allows to determine the total porosity, an effective part of the oxide phase in por-Si, and the ratio of the volumes both for micropores, in which mono- and polymolecular adsorption of water results in filling their volume, and for mesopores that are being filled by the mechanism of capillary condensation. For the latter ones the distribution in their sizes was obtained.