

Влияние адсорбции NO₂ на оптические и электрофизические свойства слоев пористого кремния

© В.В. Болотов, И.В. Пономарева[¶], Ю.А. Стенькин, В.Е. Кан

Омский филиал Института физики полупроводников
Сибирского отделения Российской академии наук,
644018 Омск, Россия

(Получена 16 октября 2006 г. Принята к печати 30 ноября 2006 г.)

Исследованы спектры комбинационного рассеяния света и вольт-амперные характеристики слоев пористого кремния до и после воздействия диоксида азота. Показано, что в структуре образцов присутствуют нанокристаллиты сферической формы с диаметром около 6–8 нм. Воздействие NO₂ приводит к уменьшению сопротивления пористого Si на 2–3 порядка. Обнаружен рост проводимости структур при концентрации газа до 2000 млн⁻¹ и резкое ее снижение при концентрациях, превышающих указанную. Эффект объясняется в рамках модели образования дополнительных дефектов типа оборванной связи кремния на границе раздела Si/SiO₂ при окислении поверхности пористого кремния. Эти дефекты являются ловушками дырок, уменьшающими рост концентрации последних.

PACS: 68.43-h, 72.80.Ng, 73.61.Jc, 78.30.Ly, 81.40-z

1. Введение

Пористый кремния (*por*-Si) обладает весьма развитой поверхностью, что делает структуры на его основе перспективными материалами для изготовления газовых сенсоров [1,2]. Диоксид азота — один из наиболее токсичных и распространенных компонентов, загрязняющих окружающую среду и выделяющийся при сжигании нефтепродуктов в металлургическом и химическом производствах. Цель работы состоит в исследовании влияния адсорбции NO₂ на электрофизические свойства пористых слоев сильно легированного *p*-Si, а также установлении природы и концентрационного предела чувствительности исследуемых структур.

2. Методика эксперимента

Слои пористого кремния получены путем анодного травления полированных пластин монокристаллического кремния марок КДБ-0.01 и КДБ-0.005 ориентации (100) в электролите состава HF(42.5%):H₂O:C₂H₅OH = 2:1:2 при плотности тока $J = 8.5\text{--}90\text{ мА/см}^2$. Пористость слоев составляла 37, 40 и 70%, толщина 5–20 мкм. Спектры комбинационного рассеяния света (КРС) регистрировались на спектрометре ДФС-52 (для возбуждения использовалось излучение Ar-лазера с длиной волны 514.5 нм). При измерении вольт-амперных характеристик (ВАХ) использовался третий электрод, исключаяющий токи утечки на поверхности исследуемого образца [3]. Омические контакты изготовлены на основе токопроводящего углеродсодержащего клея. Образцы *por*-Si выдерживались при постоянной влажности над силикагелем в течение 12 ч при 300 К.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены спектры КРС полученного *por*-Si. Видно, что смещение LO-подобной моды относительно 520 см⁻¹ для монокристаллического Si (*c*-Si) наблюдается для образцов, имеющих пористость 37, 40 и 70% на подложках КДБ-0.005, и образцов пористости 37, 40% на подложках КДБ-0.01. Сдвиг относительно 520 см⁻¹ составил 4–6 см⁻¹. Для всех образцов наблюдается уширение пика в сторону низких частот. Для образцов с пористостью 70% на подложках КДБ-0.01 смещение LO-подобной моды практически не наблюдалось (порядка 0.8 см⁻¹), см. рис. 1, *a*, спектр 5, однако асимметрия в сторону низких частот достаточно большая. Вероятно, этот эффект связан с нарастанием внутренних напряжений в образцах, имеющих повышенную пористость. Согласно модели ограничения фононов в кремниевых нанокристаллитах [4,5], в структуре образцов присутствуют нанокристаллиты сферической формы с диаметром около 6–8 нм. Обработка в атмосфере NO₂ ведет к дальнейшему уширению пика LO-подобной моды в сторону меньших энергий и появлению слабого пика около 500 см⁻¹ (рис. 1, *b*). Это обычно связывается с ростом неоднородных напряжений в результате взаимодействия атомов кислорода в решетке и (или) уменьшением размера нанокристаллитов вследствие окисления [6]. Увеличение удельной поверхности и окисление стенок пор в *por*-Si ведет к сдвигу частот в сторону меньших энергий вследствие рассеяния фононов на границе раздела Si и SiO_x. Присутствие границы раздела Si/SiO_x активизирует неактивные в объемном Si рамановские моды. Такие моды имеют широкие пики около 500 см⁻¹ [7].

На рис. 2 приведены вольт-амперные характеристики (ВАХ) структуры C/*por*-Si/Si/C (*por*-Si на основе КДБ-0.005, пористость 70%, толщина 5 мкм; C — кон-

[¶] E-mail: poni@obisp.oscsbras.ru; poni71@mail.ru

стакты) в исходном состоянии и после выдерживания в среде NO_2 . ВАХ исходных (до обработки в NO_2) структур показывают наличие выпрямляющего свойства границы контакт/*por*-Si. Такой эффект возможен для структур на подложках *p*-Si с аморфной пленкой на поверхности пористого кремния [8].

Выдерживание в атмосфере NO_2 приводит к увеличению прямого и обратного тока на 3 порядка. Видно, что рост электропроводности структуры наблюдается только до концентрации NO_2 2000 млн $^{-1}$ (рис. 3). Причина

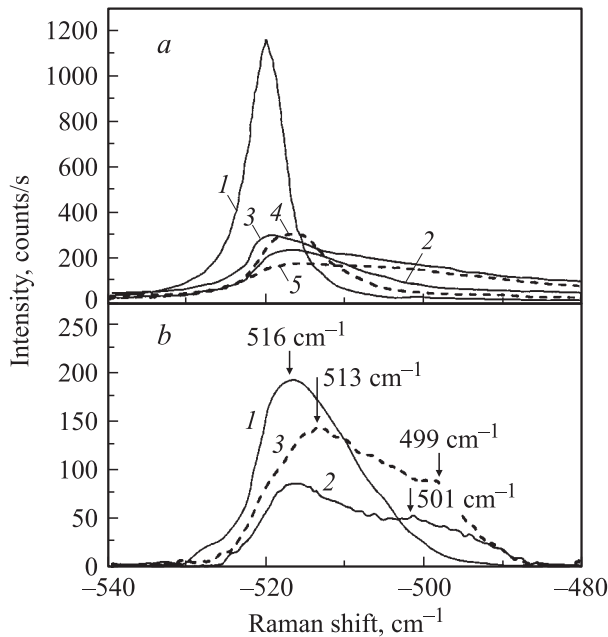


Рис. 1. Спектры комбинационного рассеяния света для образцов Si: *a* — до обработки в NO_2 : *c*-Si (1), *por*-Si: (40%, 5 мкм, КДБ-0.005) (2), (70%, 5 мкм, КДБ-0.005) (3), (40%, 5 мкм, КДБ-0.01) (4), (70%, 5 мкм, КДБ-0.01) (5). *b* — *por*-Si: 1 — до обработки в NO_2 ; 2, 3 — после обработки в NO_2 ; 1, 2 — (37%, 5 мкм, КДБ-0.01), 3 — (40%, 20 мкм, КДБ-0.01).

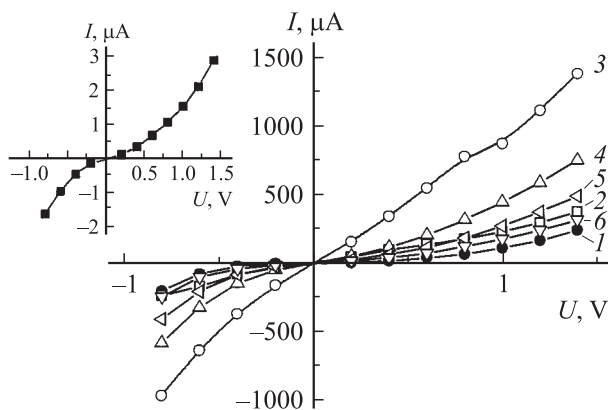


Рис. 2. Вольт-амперные характеристики структуры *C/por*-Si/Si/*C* после обработки в NO_2 . (На вставке — до обработки). Концентрация NO_2 *C*, млн $^{-1}$: 1 — 500, 2 — 1500, 3 — 2000, 4 — 3500, 5 — 9000, 6 — 39 000.

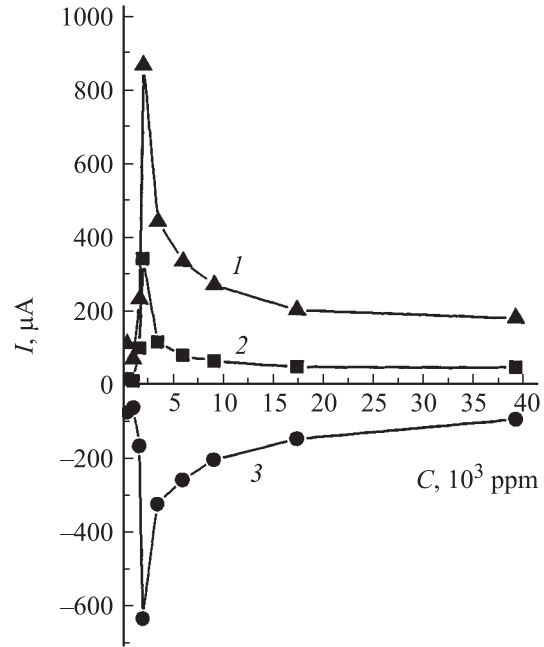
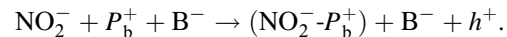
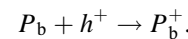


Рис. 3. Зависимости тока в структуре *C/por*-Si/Si/*C* от концентрации NO_2 используемой при обработке. Напряжение на структуре *U*, В: 1 — 1, 2 — 0.4, 3 — -0.6.

этого эффекта объясняется тем, что поверхность *por*-Si подвержена окислению при хранении на воздухе, и на границе раздела Si/SiO $_2$ могут иметь место дефекты типа оборванной связи кремния (P_b -центры) [9,10]. Поскольку эти дефекты являются эффективными центрами захвата дырок (h^+), возникают новые комплексы $P_b^+-\text{NO}_2^-$, которые приводят к росту концентрации дырок [9,11]. Таким образом, имеем



Роль бора при воздействии малых концентраций NO_2 состоит в передаче электрона молекуле диоксида азота, при этом свой отрицательный заряд бор восстанавливает при захвате электрона от P_b -центра, т.е. идет захват дырки P_b -центром:



Согласно [11], при малых концентрациях NO_2 количество свободных дырок контролируется уровнем легирования бором и эффективностью взаимодействия P_b -центров с NO_2 . При больших концентрациях NO_2 (в данном случае более 2000 млн $^{-1}$) вследствие окисления поверхности *por*-Si возникают новые P_b -центры, концентрация которых становится выше, чем концентрация бора, и его каталитическая роль становится неосновной. Это приводит к снижению концентрации дырок в результате захвата их на вновь образованные дефекты.

4. Заключение

Из полученных результатов следует:

- 1) структуры на пористом кремнии, изготовленные на основе монокристаллических подложек КДБ-0.005 и КДБ-0.01, перспективны в качестве сенсоров при концентрации NO₂ до $C = 2000$ млн⁻¹;
- 2) снижение проводимости структур на пористом кремнии при дальнейшем увеличении концентрации NO₂ при обработке структур до $C > 2000$ млн⁻¹, вероятно, связано с окислением пор и образованием дополнительных центров захвата для дырок.

Список литературы

- [1] C. Baratto, E. Comini, G. Faglia, G. Sberveglieri, G. Di Fraccia, F. De Filippo, V. La Ferrara, L. Quercia, L. Lancellotti. *Sens. Actuators B*, **65**, 257 (2000).
- [2] L. Pancheri, C.J. Oton, Z. Gaburro, G. Soncini, L. Pavesi. *Sens. Actuators B*, **89**, 237 (2003).
- [3] А.К. Иванов-Шиц, И.В. Мурин. *Ионика твердого тела* (СПб., Изд-во СПбГУ, 2000) т. 1, с. 86.
- [4] I.H. Campbell, P.M. Fauchet. *Sol. St. Commun.*, **58**, 739 (1986).
- [5] G. Amato, V. Bullara, N. Brunetto, L. Boarino. *Thin Sol. Films*, **276**, 204 (1996).
- [6] Y. Sasaki, M. Kitahara. *J. Appl. Phys.* **76** (7), 4344 (1994).
- [7] S.R. Goodest, T.E. Jenkins, M.I.J. Beale, J.D. Benjamin, C. Pickering. *Semicond. Sci. Technol.*, **3**, 483 (1988).
- [8] С.П. Зимин, А.Н. Брагин. *ФТП*, **33** (4), 476 (1999).
- [9] Е.А. Константинова, Л.А. Осминкина, К.С. Шаров, Е.В. Курепина, П.К. Кашкаров, В.Ю. Тимошенко. *ЖЭТФ*, **126**, вып. 4 (10), 857 (2004).
- [10] L. Boarino, F. Geobaldo, S. Borini, A.M. Rossi, P. Rivolo, M. Rocchia, E. Garrone, G. Amato. *Phys. Rev. B*, **64**, 205 308 (2001).
- [11] Л.А. Осминкина, Е.А. Константинова, К.С. Шаров, П.К. Кашкаров, В.Ю. Тимошенко. *ФТП*, **39** (3), 365 (2005).

Редактор Т.А. Полянская

The influence of NO₂ adsorption on optical and electrical properties of porous silicon layers

V.V. Bolotov, I.V. Ponomaryova, Y.A. Stenkin, V.E. Kan

Omsk Branch of Institute of Semiconductor Physics,
Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences,
644018 Omsk, Russia

Abstract Raman spectra and current-voltage characteristics of porous Si layers before and after NO₂ exposure are investigated. It is shown that in the structure of porous Si samples the spherical nanocrystallites with the diameter of 6–8 nm are present. The influence of NO₂ leads to the decreasing of porous Si layer's resistance by 2–3 orders of magnitude. The increase of porous Si layer's conductivity at the NO₂ gas concentration up to 2000 ppm is determined and it is proved that the conductivity decreases sharply at the higher NO₂ concentration. This effect is explained in terms of the model of forming additional defects (dangling bonds) on the Si/SiO₂ boundary in the process of porous Si layers oxidation. Such defects may act as traps for holes which lead to decrease of hole concentration.