

Влияние этанола на оптические и электрофизические параметры пористого кремния

© В.В. Болотов, Ю.А. Стенькин[¶], В.Е. Росликов^{¶¶}, В.Е. Кан, И.В. Пономарева, С.Н. Несов

Омский филиал Института физики полупроводников им. А.В. Ржанова
Сибирского отделения Российской академии наук,
644018 Омск, Россия

(Получена 21 октября 2008 г. Принята к печати 27 ноября 2008 г.)

Методами комбинационного рассеяния света, инфракрасной спектроскопии и измерением вольт-амперных характеристик проведено исследование влияния адсорбции паров этанола на свойства структур на основе пористого кремния. Обнаружено уменьшение сопротивления слоев пористого кремния и одновременный рост интенсивности полосы инфракрасного поглощения, обусловленной наличием групп $(\text{OH})^- \dots x(\text{OH})^-$ ($x = 1, 2, \dots$) при экспозиции в парах этанола и наоборот, рост сопротивления пленки пористого кремния и уменьшение поглощения на группах OH^- при дегазации. Наблюдаемый эффект объясняется изменением области обеднения в элементах скелетона $p\text{-Si}$ за счет электростатического взаимодействия групп $(\text{OH})^-$ с положительно заряженными поверхностными дефектами. Обсуждается влияние на рост проводимости кремния центров с водородной связью типа $\text{Si-OH} \dots \text{OH}-\text{C}_2\text{H}_5$.

PACS: 61.43.Gt, 81.05.Rm, 73.61.Cw, 78.30.Am, 78.66.Db, 81.40.Tv, 81.40.Rs

1. Введение

Разработка химических сенсоров или датчиков, способных к прямому, непрерывному и селективному контролю содержания компонентов окружающей воздушной среды, — одно из наиболее быстро развивающихся направлений в области микро- и наносенсорики. Перспективным материалом для изготовления таких микро-сенсоров является пористый кремний (ПК) [1,2]. Так, установлено, что адсорбция в слоях ПК химически активных молекул, таких как NO_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2 , NH_3 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$ и др. [1–7], приводит к заметному увеличению проводимости слоев. Этот эффект позволяет использовать структуры на основе ПК для контроля содержания указанных соединений. Открытым для исследований остается вопрос о механизмах взаимодействия химических соединений и их радикалов с дефектами поверхности пор, которые приводят к существенному изменению электрофизических параметров слоев ПК.

В связи с этим цель данной работы заключалась в определении средствами инфракрасной (ИК) спектроскопии процессов адсорбции и десорбции паров этанола на развитой поверхности ПК и установлении корреляции с соответствующими изменениями проводимости пленок ПК, предложении механизма изменения проводимости пленок ПК при взаимодействии с этанолом.

2. Методика эксперимента

Слои пористого кремния создавались анодным травлением полированных пластин монокристаллического КДБ-0.005 (111) толщиной 300 мкм. Для анодного травления использовался электролит состава

$\text{HF}(42\%):\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 1:1$, $j = 75 \text{ мА/см}^2$, время травления — 20 мин при получении слоев толщиной 50 мкм. Пористость полученных слоев составила 40%.

Исследовались электрофизические свойства ПК путем измерения вольт-амперных характеристик (ВАХ), из которых рассчитывалось поперечное сопротивление слоев (от поверхности — к низкоомной подложке), а также адсорбция–десорбция на поверхности пор ПК методом ИК-поглощения на свободных пленках ПК. Структурные характеристики слоев ПК определялись методом комбинационного рассеяния света (КРС).

Вольт-амперные характеристики измерялись с помощью LCR -метра E4980A. Исследование спектров ИК-поглощения ПК проводилось с помощью ИК фурье-спектрометра VERTEX 70 в спектральном интервале $400\text{--}7500 \text{ см}^{-1}$ с разрешением 1 см^{-1} . Спектры КРС регистрировались на спектрометре Bruker RES100/S с лазерным возбуждением 1.064 мкм . Для оптических измерений использовались свободные (отслоенные) пленки пористого кремния толщиной $d = 50 \text{ мкм}$. Отслаивание пленок ПК проводилось кратковременной подачей тока до 780 мА/см^2 . Толщина отслоенных пленок контролировалась с помощью оптического микроскопа.

Адсорбция паров этанола на ПК осуществлялась после предварительной сушки образцов в вакууме при давлении $6 \cdot 10^{-3} \text{ Торр}$ и $T = 423 \text{ К}$ в течение 2 ч. ВАХ измерялись при комнатной температуре в специальной камере. Концентрация паров этанола в камере составляла $(1\text{--}3) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Дегазация слоев ПК проводилась на воздухе в течение 0.5 ч.

3. Результаты измерений и обсуждение

На рис. 1, 2, а представлены ВАХ и полученные из них зависимости поперечного сопротивления слоя ПК от

[¶] E-mail: sten@obisp.oscsbras.ru

^{¶¶} E-mail: ross614@mail.ru

Таблица 1. Идентифицированные ИК-полосы поглощения отслоенной пленки ПК ($d = 50$ мкм, пористость 40%) после экспозиции в парах этанола

Положение в спектре, см^{-1}	Поведение при экспозиции	Природа пика
Полоса 3800–2400	Рост интенсивности	Si–OH [8,9]
Полоса 3040–2800	–"–	$\nu(\text{C–H}_x)$ [10]
2250	–"–	$\text{O}_y\text{Si–H}_x$, Si–H, $\text{O}_3\text{–Si–H}$ [8,11,12]
2136, 2117, 2109	Уменьшение поглощения	Триплет, обусловленный растягивающими модами Si–H _x [11–13]
2088	–"–	Si ₂ –Si–H ₂ -растягивающее действие [9,10,14]
Полоса 1235–995	Рост интенсивности	$\nu(\text{C–O})$ (1086 см^{-1}) [10,15]
1160	–"–	$\rho(\text{CH}_3)$ (1182 см^{-1}) [10]
1070	–"–	$\nu(\text{C–O})$ (1086 см^{-1}) [10]
950	–"–	Si–OH (940 см^{-1}) [8]
861	–"–	$\delta(\text{Si–OH})$ [10]

Примечание: ν — валентное колебание, δ — деформационное, ρ — ножничное.

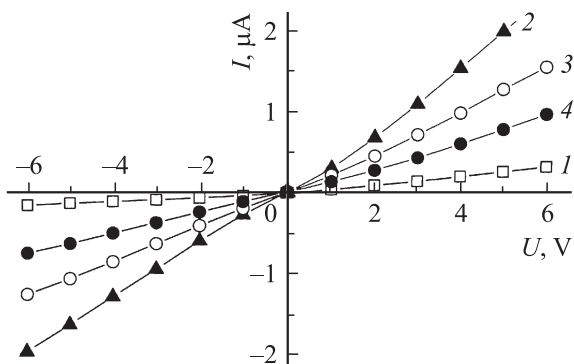


Рис. 1. Вольт-амперные характеристики слоя пористого кремния ($d = 50$ мкм), полученные в различные моменты времени при экспозиции в парах этанола. Время t , мин: 1 — 0, 2 — 6, 3 — 15, 4 — 45.

времени экспозиции в парах этанола. Линейность ВАХ свидетельствует об отсутствии существенных потенциальных барьеров в области алюминиевых контактов, напыленных на слой ПК. Поперечное сопротивление пористого слоя рассчитывалось по наклону ВАХ. Из рисунков видно, что при экспозиции в парах этанола сопротивление R пористого слоя падает. Эффект хорошо заметен на примере зависимости R от времени t (рис. 2, *a*) в первые пять минут экспозиции. Одновременно это сопровождалось ростом полос поглощения на группах $(\text{OH})^-$ в спектрах ИК-поглощения свободной пленки ($3200\text{--}3600 \text{ см}^{-1}$) (см. табл. 1 и рис. 3). В данном спектральном диапазоне располагаются и полоса поглощения на связанных группах $(\text{OH})^{-1}$, и поглощение водой, сорбированной пористым слоем [8,9,16–18]. Для исследования роли сорбированной воды был исследован спектр ИК-поглощения осушенного свободного слоя после экспозиции в парах воды при прочих равных с экспозицией в этаноле условиях (концентрация, температура, время выдержки) в интересующем спектральном диапазоне. При этом видимого изменения поглощения в

интересующем диапазоне не произошло. Это позволяет нам говорить о том, что при экспозиции в парах этанола происходит поглощение связанными группами $(\text{OH})^-$ (данные не приводятся).

Анализ спектров комбинационного рассеяния света свободных пленок пористого кремния для продольного оптического (ЛО) фона (табл. 2), согласно мо-

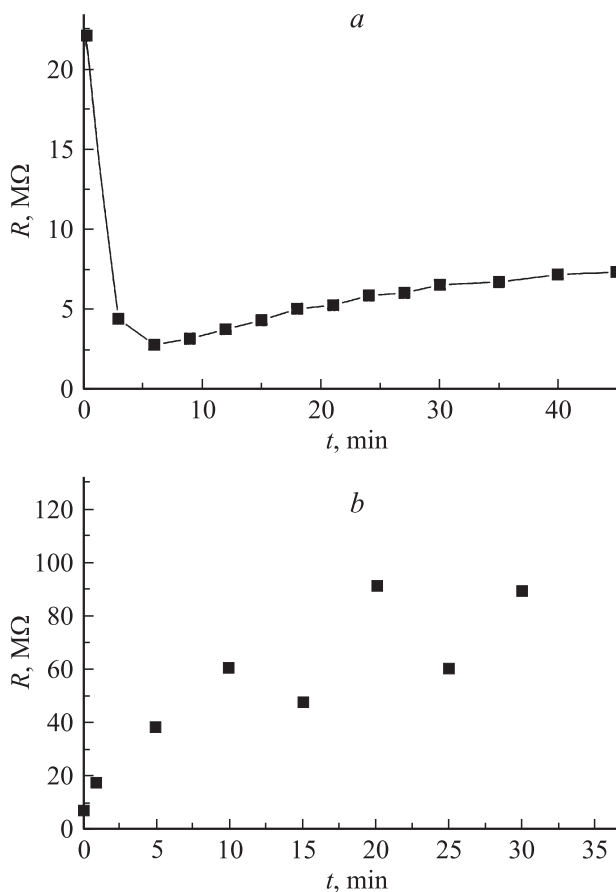


Рис. 2. Зависимости поперечного сопротивления слоя пористого кремния ($d = 50$ мкм) от времени при напряжении 3 В: *a* — при экспозиции в парах этанола, *b* — при дегазации.

Таблица 2. Комбинационное рассеяние света на LO фононах в пористом кремнии

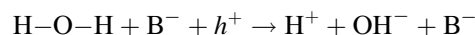
Образец	Положение пика в спектре, см^{-1}	FWHM, см^{-1}	Сдвиг максимума, см^{-1}
c-Si	521.5	5	—
Свободная пленка пористого кремния	519.8	6.2	-1.7

дели локализации фононов в кремниевых кристаллитах [19], показывает, что в структуре пленки в основном присутствуют микрокристаллиты сферической формы с оценочным диаметром порядка 10 нм (смещение LO-подобной моды в сторону низких частот относительно 521 см^{-1} для монокристаллического Si (c-Si) составило 1.7 см^{-1} , полуширина (FWHM) 6 см^{-1}). Данные геометрические параметры для скелетона ПК соизмеримы с дебаевским радиусом экранирования для кремния $KDB-0.005 L_D \approx 10-15 \text{ \AA}$. Таким образом, наблюдаемое снижение сопротивления пленок ПК можно объяснить электростатическим взаимодействием отрицательно заряженных гидроксильных групп $(\text{OH})^-$ молекул этанола с положительно заряженными поверхностными дефектами типа оборванной связи кремния P_b^+ [2]. В этом случае образуются электрически нейтральные комплексы $(P_b^+ - \text{OH}^-)$. Это должно приводить к уменьшению толщины обедненной области в приповерхностных слоях скелетона p-ПК и соответственно к росту проводимости слоя в целом.

При дальнейшем увеличении времени экспозиции в парах этанола указанные комплексы могут усложняться. Так, если в спектре ИК-поглощения для пленки, экспонированной в парах этанола, узкую полосу поглощения с максимумом 3720 см^{-1} можно отнести к гидроксильным группам $(\text{OH})^-$, связанным со скелето-

ном [20], то широкую полосу с максимумом 3350 см^{-1} в спектре (рис. 3) можно отнести к валентным колебаниям $(\text{OH})^-$, возмущенным водородными связями типа $P_b^+ - (\text{OH})^- \dots x(\text{OH})^-$ ($x = 1, 2$ и т.д.) [20–22].

На рис. 2, b представлена зависимость поперечного сопротивления пленок ПК от времени в процессе дегазации. Видно, что сопротивление слоев растет до значений, превышающих первоначальное (до экспонирования). Одновременно наблюдается уменьшение интегральной площади широкой полосы ИК-поглощения $3200-3600 \text{ см}^{-1}$ для OH^- (рис. 3, кривая 4), что также свидетельствует в пользу нашего предположения о взаимодействии отрицательно заряженных групп $(\text{OH})^-$ с положительно заряженными дефектами на поверхности пор ПК. Причиной дальнейшего возрастания поперечного сопротивления выше начальной величины может служить эффект пассивации легирующей примеси бора атомарным водородом, образующимся при термическом разрушении цепочек с водородной связью во время дегазации [23]. Это сопровождается образованием нейтральных комплексов $(\text{B}^- - \text{H}^+)$ в p-Si:



и соответственно ростом сопротивления, где h^+ — дырка.

4. Заключение

Таким образом, на основе совместных измерений спектров ИК-поглощения, КРС, а также ВАХ установлена корреляция между изменениями поперечного сопротивления пленок ПК при экспозиции в парах этанола и последующей дегазации с ростом и уменьшением (соответственно) числа адсорбированных на поверхности кремния отрицательно заряженных гидроксильных групп $(\text{OH})^-$. Предложена качественная модель, основанная на предположении об электростатическом взаимодействии $(\text{OH})^-$ с положительно заряженными дефектами на поверхности пор ПК (с P_b^+ -центрами) и изменении области пространственного заряда в элементах скелетона ПК. В условиях дегазации предполагается, что взаимодействие ионизованных атомов бора и положительно заряженных атомов водорода вносит существенный вклад в сопротивление слоев ПК.

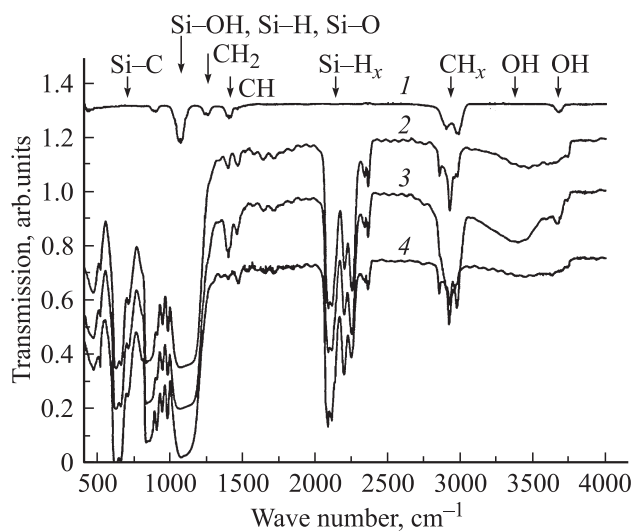


Рис. 3. Спектры ИК-поглощения: 1 — паров этанола, 2 — свободной пленки ПК ($d = 50 \text{ мкм}$) после сушки в вакууме, 3 — свободной пленки ПК после экспозиции в парах этанола, 4 — свободной пленки ПК после экспозиции в парах этанола и после дегазации на воздухе (30 мин).

Список литературы

- [1] L. Boarino, C. Baratto, F. Geobaldo, G. Amato, E. Comini, A.M. Rossi, G. Faglia, G. Le'rondel, G. Sberveglieri. *Mater. Sci. Eng. B*, **69–70**, 210 (2000).
- [2] Е.А. Константинов, Л.А. Осминкина, К.С. Шаров, Е.В. Курепина, П.К. Кашкаров, В.Ю. Тимошенко. *ЖЭТФ*, **126**, 857 (2004).
- [3] В.В. Болотов, И.В. Пономарева, Ю.А. Стенькин, В.Е. Кан. *ФТП*, **41**, 981 (2007).
- [4] Л.А. Осминкина, Е.А. Константинова, К.С. Шаров, П.К. Кашкаров, В.Ю. Тимошенко. *ФТП*, **39**, 365 (2005).
- [5] А.С. Воронцов, Л.А. Осминкина, А.Е. Ткаченко, Е.А. Константинова, В.Г. Еленский, В.Ю. Тимошенко, П.К. Кашкаров. *ФТП*, **41**, 972 (2007).
- [6] V. Barone, F. Leij, N. Russo, M. Toscano. *Sol. St. Commun.*, **59**, 433 (1986).
- [7] A. Motohashi, M. Ruike, M. Kawakami, H. Aoyagi, A. Kinoshita, A. Satou. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **35**, 4253 (1996).
- [8] A.C. Adams, F.B. Alexander, C.D. Capio, T.E. Smith. *J. Electrochem. Soc.*, **128**, 1545 (1981).
- [9] P. Gupta, A.C. Dillon, A.S. Bracker, S.M. George. *Surf. Sci.*, **245**, 360 (1991).
- [10] J.A. Glass Jr., E.A. Wovchko, J.T. Yates, Jr. *Surf. Sci.*, **338**, 125 (1995).
- [11] T. Tsuboi, T. Sakka, Y.H. Ogata. *Sol. St. Commun.*, **109**, 195 (1999).
- [12] N. Ookubo, H. Ono, Y. Ochiai, Y. Mochizuki, S. Matsui. *Appl. Phys. Lett.*, **61**, 940 (1992).
- [13] C. Tsai, K.-H. Li, J. Sarathy, S. Shih, J.C. Campbell. *Appl. Phys. Lett.*, **59**, 2814 (1991).
- [14] W. Theiß. *Surf. Sci. Rep.*, **29**, 91 (1997).
- [15] R.C. Newman, R.C. Smith. *J. Phys. Chem. Sol.*, **30**, 1493 (1969).
- [16] А.А. Копылов, А.Н. Холодилов. *ФТП*, **31** (5), 556 (1997).
- [17] Z.C. Feng, A.T.S. Wee, K.L. Tan. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **27**, 1968 (1997).
- [18] Е.А. Петрова, К.Н. Богословская, Л.А. Балгуров, Г.И. Кочорадзе. *Mater. Sci. Eng. B*, **69–70**, 152 (2000).
- [19] I.H. Campbell, P.M. Fauchet. *Sol. St. Commun.*, **58**, 739 (1986).
- [20] Л.М. Бабков, Г.А. Пучковская, С.П. Макаренко, Т.А. Гаврилко. *ИК спектроскопия молекулярных кристаллов с водородными связями* (Киев, Наук. думка, 1989).
- [21] С.М. Бреховских, В.А. Тюльнин. *Радиационные дефекты в неорганических стеклах* (М., Наука, 1988).
- [22] А.В. Иогансен. *Водородная связь* (М., Наука, 1981) с. 112.
- [23] S.J. Pearton, J.W. Corbett, T.S. Shi. *Appl. Phys. A*, **43**, 153 (1987).

Редактор Т.А. Полянская

The influence of ethanol on optical and electrophysical parameters of porous silicon

V.V. Bolotov, Y.A. Sten'kin, V.E. Roslikov, V.E. Kang, I.V. Ponomareva, S.N. Nesov

Rzhanov Institute of Semiconductor Physics (Omsk branch), Siberian Division of Russian Academy of Sciences, 644018 Omsk, Russia

Abstract The influence of ethanol absorption on porous silicon (por-Si) layer properties by means of Raman spectroscopy, IR absorbance spectroscopy and current-voltage characteristics is studied. The decreasing of the porous layer's resistivity and simultaneous increasing of the $(\text{OH})^- \dots x(\text{OH})^-$ ($x = 1, 2, \dots$) IR absorption in the case of exposition of the por-Si layer in ethanol is detected. In the case of degassing the resistance of por-Si layer is and the IR absorbance in $(\text{OH})^-$ region is decreasing. This effect is explained in terms of the depletion region of por-Si decreasing due to the electrostatic interaction of $(\text{OH})^-$ groups with positively charged surface defects. The influence of Si-OH. . .OH-C₂H₅ centers on the growth of the resistivity of por-Si layer is discussed.