

УДК 621.382

ВОЛЬТ-АМПЕРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СТРУКТУР СО СЛОЕМ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ ПРИ АДСОРБЦИИ МОНООКИСИ УГЛЕРОДА

З.О. МХИТАРЯН, А.А. ШАТВЕРЯН, В.М. АРУТЮНЯН

Ереванский государственный университет

(Поступила в редакцию 17 февраля 2007 г.)

Измерены вольт-амперные характеристики структур со слоем пористого кремния, пористость которого равна 73%, при адсорбции газа (монооксида углерода) при комнатной температуре. Проведены оценки высоты потенциального гетеробарьера на границе пористый кремний/монокристаллический кремний p -типа, коэффициента идеальности и сопротивления слоя пористого кремния в воздухе, в воздухе + 0,4% CO, в воздухе + 2% CO. Обсуждены физические причины, объясняющие экспериментальные данные.

1. Введение

Исследования в области газовых сенсоров необходимы в первую очередь для осуществления контроля окружающей среды и создания средств технологического контроля на вредных производствах. В полупроводниковых газочувствительных гетероструктурах при содержании в воздушной среде молекул газов и определенных химических соединений изменяются не только электронное состояние поверхности, но и параметры гетерограницы.

Многочисленными экспериментами по исследованию электрофизических свойств пористого кремния (PS) было установлено, что его характеристики очень чувствительны к влиянию внешней среды. Высокая газовая чувствительность PS обусловлена наличием наноструктуры и высокой разветвленностью его поверхности, что сильно увеличивает эффективность влияния внешней среды [1]. Поэтому PS является весьма перспективным материалом для создания на его основе газовых и химических сенсоров, сенсоров влажности и т.д. Как известно, пленка PS при заметных пористостях моделируется нерегулярно повторяющимися порами и квантовыми нитями различного диаметра и одинаковой длины. В реальности строение PS намного сложнее.

Как показали, в частности, наши исследования структур, содержащих слой PS с 50% пористости [2-5], большим преимуществом кремниевых структур на основе PS (в отличие от существующих полупроводниковых сенсоров, которые, как правило, работают при высоких температурах нагрева рабочего тела сенсора) является то, что они могут функционировать при комнатных температурах. Это обеспечивает гораздо меньшую потребляемую электричес-

кую мощность и позволяет создавать гораздо более простую конструкцию сенсора.

Целью данной работы было изучение вольт-амперных характеристик (ВАХ) структур со слоем PS, пористость которого равна 73%, при адсорбции газа (моноокси углерода), а также сравнение полученных результатов с данными для структур со слоем PS, пористость которого равна 50% [2-5].

2. Экспериментальные результаты

Пленка PS была изготовлена на подложке из монокристаллического Si p^+ -типа стандартным методом анодной электрохимической обработки монокристаллического кремния в электролите на базе HF. Полученные М. Гулиняном образцы имели сэндвич-структуру металл/ PS /монокристаллический Si/Al. Пористость изготовленных пленок PS по данным гравиметрического анализа была равна 73%. Толщина PS составляла 3 мкм. Для исследования ВАХ на поверхность PS нами напылялись металлические контакты из золота диаметром 1,5 мм. На тыльную сторону подложки напылялся слой Al толщиной 20-30 нм. Вид исследованных образцов приведен на рис.1. Динамические ВАХ измерялись нами на характериографе TR-4805 с использованием цифрового фотоаппарата Digimax A50 (фирма Samsung).

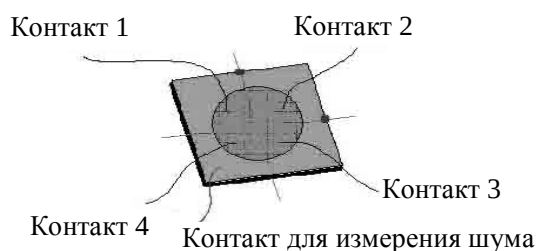


Рис.1. Вид образца.

Нами была спроектирована и изготовлена газовая ячейка (рис.2), предназначенная для проведения измерений характеристик исследуемого образца. Конструктивно ячейка состоит из двух частей: из цилиндрической трубки (1) и из съемной крышки (2) к ней с подложкой из термостекла. На подложке были смонтированы образец (4) и контакты (3). Цилиндрическая трубка с крышкой образует закрытый объем, предохраняющий образец от неблагоприятных и неконтролируемых внешних воздействий и позволяющий осуществлять контролируемое взаимодействие анализируемых газа или паров с образцом.

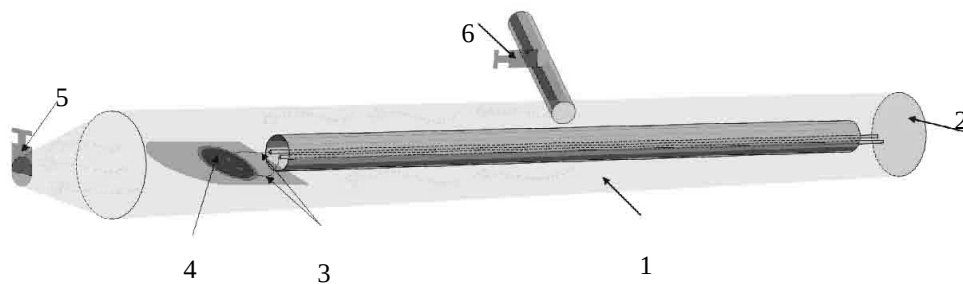


Рис.2. Схема измерительной газовой ячейки: 1 – цилиндрическая трубка из термостекла, 2 – съемная крышка, 3 – выводы к образцу, 4 – образец, 5, 6 – вакуумные ключи.

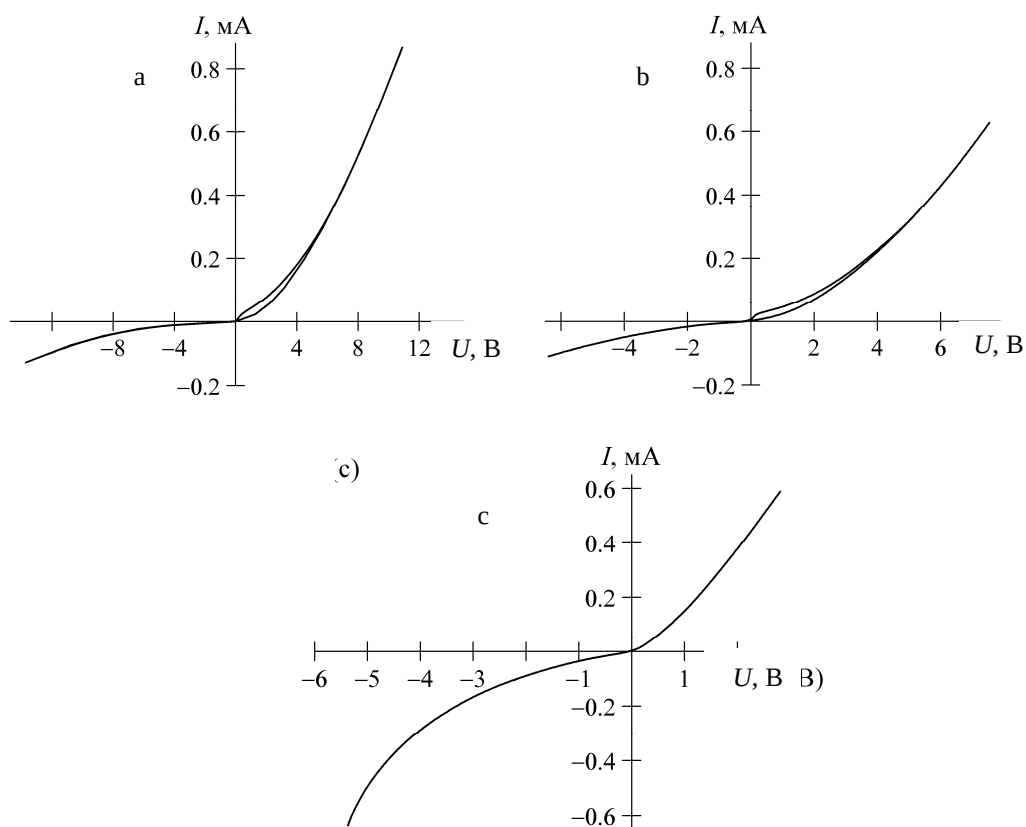


Рис.3. ВАХ исследованных образцов.

Измерения проводились при комнатной температуре ($T = 300\text{K}$) в трех средах: в воздухе, в воздухе + 0,4% монооксида углерода CO, в воздухе + 2% CO. На рис.3 приведены типичные ВАХ наших образцов. Получено, что ВАХ образцов во всех средах имеют нелинейный вид, причем в области обратных смещений для всех трех случаев, как видно из

рисунка, отсутствует насыщение тока. Вначале обратный ток нелинейно увеличивается. Зависимость с ростом напряжения затем с увеличением обратного смещения сменяется на линейную. Из графиков следует, что переход к линейной зависимости имеет место в каждой среде при различных обратных токах: для воздуха – при 0,02 мА, для смеси воздух + 0,4% СО – при 0,04 мА, для смеси воздух + 2% СО – при 0,36 мА, т.е. протяженность нелинейного участка обратной ветви увеличивается с увеличением в воздухе содержания СО. Вид ВАХ PS, имеющего пористость 73%, в воздухе (рис.3а) и в смеси воздух + 0,4% СО (рис.3б) имеет, как и в случае образцов с PS 50% пористости, выпрямляющий характер, но в отличие от соответствующих характеристик образцов с PS 50% имеет место резкое уменьшение проводимости и отсутствие участка насыщения обратного тока. Для смеси воздух + 2% СО ВАХ для PS-73% (рис.3с) и PS-50% по виду идентичны: сильно ухудшается коэффициент выпрямления и обратные ветви в обоих случаях приобретают вид параболы.

Из прямолинейных участков прямой ветви ВАХ для PS-73% определялось базовое сопротивление R_b , а из начальных участков прямой ветви оценивался коэффициент идеальности m . Высота гетеробарьера V_b определялась из линейного участка обратной ветви ВАХ с использованием экспериментальных данных. Соответствующие результаты приведены в табл.1.

Табл.1.

PS-73%	R_b , кОм	m	V_b , В
Воздух	9,6	21	0,809
Воздух + 0,4% СО	8,4	14,6	0,733
Воздух + 2% СО	4,2	9,5	0,24

3. Обсуждение

Для анализа ВАХ применялась модель с последовательно соединенными сопротивлением гетероперехода на границе PS/монокристаллический Si и базовым сопротивлением слоя PS. В работе [6] показано, что подобные нашим ВАХ (прямой ток экстраполируется экспоненциальной зависимостью, а обратный ток не имеет насыщения и начиная с определенных значений смещения зависит от него линейно) характеристики объясняются в рамках модели изотипного гетероперехода. Зависимость плотности тока j от напряжения U возможно экстраполировать экспоненциальной функцией [7]:

$$j = J/S = j_0(1 - U/V_b) \{ \exp[q(U - JR_s)/mkT] - 1 \}, \quad (1)$$

где k – постоянная Больцмана, q – элементарный заряд, T – абсолютная температура, S – площадь перехода PS / p^+ Si. Величина j_0 равна

$$j_0 = j_0/S = qA^*TV_b \exp(-qV_b/kT)/k, \quad (2)$$

где A^* ($(10^5 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-2})$ – эффективная постоянная Ричардсона [6].

Из (1) плотность обратного тока $j_s = j_0(1 - U/V_B)$. Продифференцировав это выражение, получим:

$$\frac{dI_s}{dU} = -SqA^*T \exp\left(-\frac{qV_B}{kT}\right) / k, \quad (3)$$

$$\operatorname{tg} \alpha = -Sj_0/V_B = -S \left[qA^*T \exp\left(-\frac{qV_B}{kT}\right) \right] / k, \quad (4)$$

где α – угол, образованный касательной к графику с положительным направлением оси ОХ (т.е. $\operatorname{tg} \alpha < 0$). Используя экспериментальные данные, из (4) определялась величина V_B .

Поскольку в области малых прямых смещений падение напряжения JR_s мало и смещением на базовом сопротивлении можно пренебречь, то выражение (1) упрощается: начальный участок прямой ветви аппроксимируется экспоненциальной зависимостью с большим коэффициентом идеальности m :

$$j \approx \exp(qU/mkT). \quad (5)$$

Из формулы (5) оценивалась величина m . Получено, что изменение состава окружающей среды приводит к изменению ВАХ как в области прямых, так и в области обратных смещений. В обеих областях при введении в воздух СО при одном и том же смещении ток существенно возрастает.

Из табл.1 следует, что при адсорбции СО уменьшаются R_s , m , V_B . Уменьшение высоты барьера на гетеропереходе имеет место из-за миграции молекул СО по порам к границе гетероперехода и является одной из причин высокой газовой чувствительности гетероструктур, содержащих пористые нанопленки. Увеличение проводимости слоя PS может иметь место из-за двух равновероятных процессов [7]. Первый процесс не учитывает никаких химических реакций между поверхностными состояниями и газовыми молекулами, а увеличение проводимости объясняется дополнительным током через адсорбируемые на поверхностях квантовых нитей молекулы (в дополнение к току через кремниевый остов PS). Второй процесс предполагает, что внутри пор возникают химические реакции между свободными поверхностными связями и адсорбируемыми молекулами СО. Поскольку поверхность покрыта различными формами кислорода, а СО является сильным восстановителем [8], то имеет место окисление СО. Это способствует улучшенной пассивации свободных связей, что увеличивает проводимость.

4. Заключение

Проведенный анализ экспериментальных данных показал, что при газовой адсорбции молекул СО имеет место снижение высоты гетеробарьера. Это сопровождается уменьшением базового сопротивления слоя PS, последовательно соединенного с гетеропереходом, и коэффициента идеальности m . Степень снижения барьера зависит от количества СО в воздухе. Проведены численные оценки величин R_s , m и барьерного потенциала V_B .

Авторы выражают благодарность М.Гулиняну за предоставление образцов, а также В.А.Геворкяну и К.М.Гамбаряну за помощь при проведении численных оценок.

Работа выполнена при поддержке гранта ISTC A-1232 и Армянской национальной программы “Полупроводниковая наноэлектроника”.

ЛИТЕРАТУРА

1. **A.G.Cullis, L.T.Canham, P.Calcott.** J. Appl. Phys., **82**, 909 (1992).
2. **Z.H.Mkhitaryan, A.A.Shatveryan, V.M.AROUTIOUNIAN, M.Ghulinyan, L.Pavesi.** Materials of the 5th Intern. Conf. Porous Semiconductors – Science and Technology, Sitges–Barcelona (PSST-06), Spain, p.254, 2006; Phys. Stat. Solidi (c), **4**, №6, (2007) (in print).
3. **V.M.AROUTIOUNIAN, Z.H.Mkhitaryan, A.A.Shatveryan, M.Ghulinyan, L.Pavesi, and C.C.Granquist.** Proc. of 11th Intern. Meeting on Chemical Sensors (IMCS-11), Breshia, Italia, p.134, 2006.
4. **Z.H.Mkhitaryan, A.A.Shatveryan, V.M.AROUTIOUNIAN, M.Ghulinyan, L.Pavesi, and C.C.Granquist.** Eurosensors XX, Goteborg, Sweden, W1A-P4, p.304, 2006.
5. **Z.H.Mkhitaryan, A.A.Shatveryan, V.M.AROUTIOUNIAN, M.Ghulinyan, L.Pavesi, L.B.Kish, C.C.Granquist.** E-MRS IUMRS ICEM 2006 Spring Meeting, Symposium C. Silicon Nanocrystals for Electronic and Sensing Applications. Nice, France, 2006; J. Phys. E, **36**, №3 (2007) (in print).
6. **А.Н.Лаптев, А.В.Проказников, Н.А.Рудь.** Письма в ЖЭТФ, **23**, 59 (1997).
7. **A.Foucaran, F.Pascal-Delannoy, A.Giani, A.Sackda, P.Combette, A.Boyer.** Thin Solid Films, **297**, 317 (1997).
8. Краткая химическая энциклопедия, т.5. М., Советская энциклопедия, 1967.

ԾԱԿՈՏԿԵՆ ՍԻԼԻՑԻՈՒՄԻ ՇԵՐՏ ՈՒՆԵՑՈՂ ԿԱՌՈՒՑՎԱԾՔՆԵՐԻ ՎՈԼՏ-ԱՄՊԵՐԱՅԻՆ ԲՆՈՒԹԱԳՐԵՐԸ CO-Ի ԱՂՍՈՐԲՑԻԱՅԻ ԺԱՄԱՆԱԿ

Ջ.Հ. ՄԽԻԹԱՐՅԱՆ, Ա.Ա. ՇԱՏՎԵՐՅԱՆ, Վ.Մ. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ

Չափված են վոլտ-ամպերային բնութագրերը (ՎԱԲ) ծակոտկեն սիլիցիումի կառուցվածքներում, որտեղ ծակոտկենությունը հավասար է 73%: Չափումները կատարված են գազային ադսորբցիայի ներքո սենյակային ջերմաստիճանում: Օգտագործելով ՎԱԲ-ը գնահատված են սիլիցիումի և ծակոտկեն սիլիցիումի բաժանման սահմանի հետերոանցման պոտենցիալ արգելքի բարձրությունը, իդեալականության գործակիցը և ծակոտկեն սիլիցիումի շերտի դիմադրությունը համապատասխանաբար՝ օդում, օդ + 0.4% CO-ում և օդ + 2% CO-ում: Ստացված փորձնական արդյունքներին տրված է բացատրություն:

CURRENT-VOLTAGE CHARACTERISTICS OF STRUCTURES WITH A POROUS SILICON LAYER AT THE ADSORPTION OF CARBON MONOXIDE

Z.H. MKHITARYAN, A.A. SHATVERYAN, V.M. AROUTIOUNIAN

Current-voltage characteristics (CVC) of structures with a layer of porous silicon, porosity of which is equal to 73%, are measured at the adsorption of carbon monoxide at room temperature. The height of the potential heterobarrier on the interface of porous silicon – single crystal of p^+ -type silicon, factor of ideality and resistance of the porous silicon layer are measured in air, in air + 0.4% CO, and in air + 2% CO.