

УДК 621.382.2

СЕНСОРНЫЕ СВОЙСТВА СТРУКТУР СО СЛОЕМ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ

З.О. МХИТАРЯН, В.М. АРУТЮНЯН, Ш.А. ГЕГАМЯН

Ереванский государственный университет, Армения

(Поступила в редакцию 3 ноября 2010 г.)

Измерены вольт-амперные и шумовые характеристики структур со слоем пористого кремния (пористость 80%) при адсорбции газов аммиака, смеси бутан + пропан, паров этилового спирта, соответственно, при комнатной температуре. Получено, что наибольшее изменение вольт-амперных характеристик и низкочастотного шума наблюдается при воздействии на структуру газа аммиака. Обсуждены физические причины сенсорных свойств исследованных образцов.

1. Введение

В настоящее время актуальной проблемой является создание твердотельных сенсоров на основе пористого кремния (PS). Исследования показали, что свойства пористого кремния с большим показателем пористости качественно отличаются от свойств кристаллического кремния [1-11]. Одним из важных свойств является наличие разветвленной поверхности у PS, что приводит к высокой чувствительности образцов к наличию в окружающей среде различных чужеродных примесей и загрязнений.

В литературе отсутствуют сведения о связи сенсорных свойств с характеристиками низкочастотного шума. Поэтому целью этой работы было исследование сенсорных свойств структуры со слоем PS методом измерения низкочастотного шума и вольт-амперных характеристик (ВАХ), а также определение корреляции между ВАХ и характеристиками низкочастотного шума при адсорбции следующих газов: аммиака, этилового спирта и смеси бутан + пропан.

2. Методика эксперимента

Исследуемые образцы имели сэндвич-структуру Me/PS/SCS/Al, где Me – металлический контакт к PS, SCS – монокристаллический дырочный кремний, Al – алюминиевый тыловой контакт к структуре. Слой PS формировался электрохимическим травлением на подложке из сильно легированного ($\rho = 0.01$ Ом см) кремния p^+ -типа. Металлизация поверхности PS осуществлялась вакуумным напылением золота. Сразу после напыления изготавливались выводы, которые приклеивались специальным клеем "Conductive Epoxy" на основе

серебра для изготовления контактов. Пористость изготовленных пленок PS по данным гравиметрического анализа была равна 80%. Толщина слоя PS составляла 3 мкм.

Шум измерялся методом прямой фильтрации в диапазоне частот 3–500 Гц, при комнатной температуре. Измерительная установка для исследования шумов в системе полупроводник–газ показана на рис.1. Она включает в себя входную цепь, куда входят малошумящий источник питания (генератор тока), необходимый для питания образца постоянным током, измерительную газовую ячейку из термостекла и малошумящий предварительный усилитель SR 560 (SRS, USA), анализатор спектра, в качестве которого используется приставка HANDYSCOPE 2 (TiePie Engineering), с программным обеспечением для Windows и выходом на компьютер. Вся измерительная система была заключена в экран из пермаллоя.

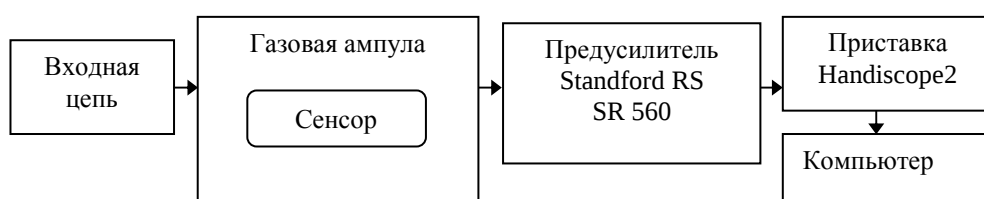


Рис.1. Шумовая установка.

BAX снимались на характериографе TR–4805 с использованием цифрового фотоаппарата. Для процесса оцифровки фотографий применялась программа Graf2Digit, а построение BAX осуществлялось программой OriginPro8. Взаимодействие с газом осуществлялось в специально изготовленной ячейке. Были сделаны аппроксимации экспериментальных графиков с помощью программы OriginPro8.

Используемая концентрация газов равнялась 0.1% по отношению к воздуху.

3. Экспериментальные результаты

Из рис.2 видно, что BAX образцов зависят от среды, в которой находится образец. Прямая ветвь BAX содержит нелинейный и линейный участки. В случае малых прямых напряжений зависимость тока от напряжения нелинейна. При увеличении прямого напряжения нелинейная зависимость переходит в линейную. Переход к линейному (омическому) участку происходит при напряжении, равном высоте гетеробарьера, который находится на границе PS/SCS. На омическом участке почти все приложенное напряжение падает на слой PS. Омическое сопротивление PS по сравнению с воздухом уменьшается в средах с наличием аммиака и смеси бутан + пропан и увеличивается в среде паров спирта. В среде аммиака наблюдается минимальное время отклика по сравнению с другими газами. Как видно из рис.2, в среде аммиака и смеси бутан

+ пропан имеет место слабое выпрямление. В среде с парами спирта при малых обратных напряжениях происходит насыщение обратного тока, которое с увеличением обратного напряжения переходит в линейную область.

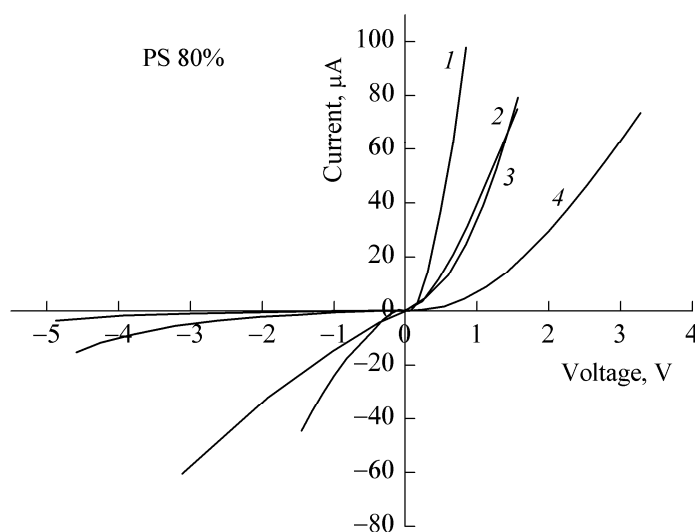


Рис.2. ВАХ образцов в различных средах: 1) сухой воздух + 0.1% газообразного аммиака, 2) сухой воздух + 0.1% бутана+пропана, 3) сухой воздух, 4) сухой воздух + 0.1% паров спирта.

На рис.3 приведены шумовые спектры образцов в различных средах. Измерялась спектральная плотность напряжения шумов $S_U(f)$. Низкочастотный шум имеет максимальное значение в среде сухой воздух+0.1% аммиака, а минимальное значение – в среде сухой воздух.

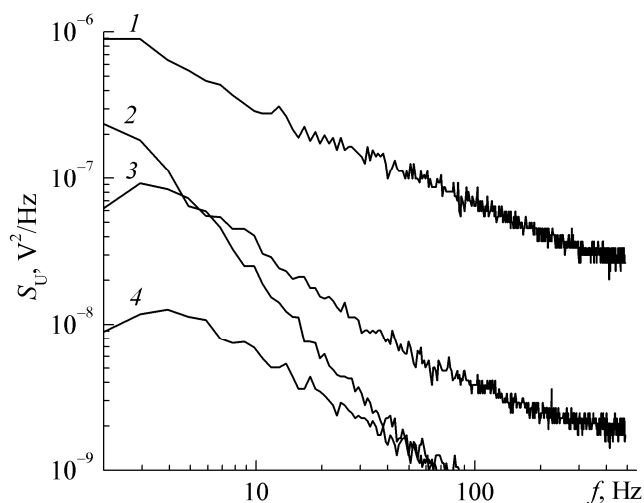


Рис.3. Шумовой спектр образцов в различных средах: 1) сухой воздух + 0.1% газообразного аммиака, 2) сухой воздух + 0.1%

бутана + пропана, 3) сухой воздух + 0.1% паров спирта, 4) сухой воздух.

Была проведена аппроксимация шумового спектра в диапазоне 3–100 Гц. Целью аппроксимации было определение показателя формы спектра γ в зависимости

$$S_U \sim \frac{1}{f^\gamma}.$$

Поскольку на низких частотах, как известно, имеет место шум со спектром $1/f$ и его универсальная формула до сих пор не известна, то мы используем только эмпирическую формулу Хуга, где $S_U \sim 1/f^\gamma$. Аппроксимация проводилась линейной функцией

$$\gamma = \alpha - \gamma x,$$

где $y = \lg S_U$, $x = \lg f$. Величина γ определялась наклоном графика линейной функции, α – точка пересечения аппроксимирующей прямой с осью y . Полученные значения приведены в табл.1.

Табл.1.

Среда	Параметр γ	Параметр α	Погрешность измерения
Сухой воздух	– 0.8	– 7.3	0.03
Сухой воздух + 0.1% паров спирта	– 1.3	– 6.3	0.06
Сухой воздух + 0.1% бутан + пропан	– 0.9	– 6.5	0.03
Сухой воздух + 0.1% аммиака	– 0.6	– 5.8	0.03

Был также проведен расчет чувствительности сенсора традиционным и шумовым методами. Подробная методика расчета приведена в работе [9]. В традиционном методе чувствительность рассчитывается по изменению омического сопротивления слоя PS по постоянному току, а в шумовом методе расчет производится по изменению спектральной плотности напряжения шумов, при помещении образца из воздуха в среду сухой воздух+испытываемый газ. В традиционном методе соответствующая формула имеет вид

$$G_R = R_a / R_{tg},$$

где G_R – чувствительность сенсора, измеренная по изменению омического сопротивления сенсора, R_a , R_{tg} – сопротивления слоя PS в сухом воздухе и в смеси сухой воздух + испытываемый газ, соответственно. В шумовом методе

$$G_{noise} = S_U(f)_a / S_U(f)_{tg},$$

где G_{noise} – чувствительность сенсора, определенная шумовым методом, $S_U(f)_a$, $S_U(f)_{\text{tg}}$ – спектральная плотность напряжения шумов в сухом воздухе и в смеси сухой воздух + испытуемый газ, соответственно.

Расчеты показали, что чувствительность сенсора, определенная шумовым методом, намного больше, чем чувствительность, определяемая традиционным методом, причем чувствительность, определяемая на низких частотах

(3 Гц) больше по величине, чем чувствительность, определяемая на более высоких частотах. На рис.4 показана чувствительность сенсора, определенная на частоте 3 Гц.

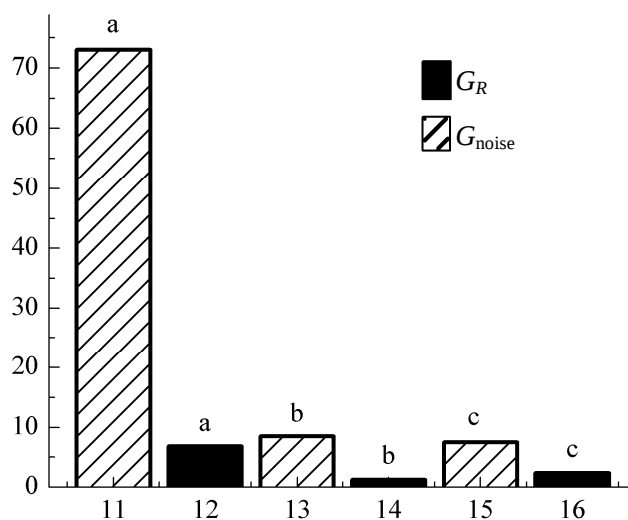


Рис.4. Чувствительности сенсоров в различных газовых средах: а – в аммиаке, б – в этиловом спирте, с – в смеси бутан + пропан.

4. Обсуждение

Как показали экспериментальные данные, вид ВАХ и шумовых спектров зависит от наличия в окружающей среде испытуемого газа. В этих условиях происходит физическая адсорбция молекул газа на поверхность PS. Хемосорбцией (химическая адсорбция) мы пренебрегаем, поскольку работа сенсора происходит при низких (комнатных) температурах и при выпуске испытуемого газа измеряемые характеристики почти полностью восстанавливаются. Сопротивление слоя PS структуры меняется, уровень низкочастотного шума возрастает. Наибольший шум имеет место в среде сухой воздух + 0.1% газообразного аммиака (NH_3). Мы предполагаем, что это обусловлено размерами молекул вводимого в сухой воздух газа.

Молекулы аммиака имеют наименьшие размеры по сравнению с другими использованными в работе газами. Молекула аммиака содержит 4 атома: 3 атома водорода H и 1 атом азота N. Молекула этилового спирта имеет химическую формулу $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, т.е. содержит 9 атомов, а в смеси бутан + пропан

молекула бутана – C_4H_{10} (содержит 14 атомов), молекула пропана – C_3H_8 (содержит 11 атомов). Таким образом, молекулы аммиака более подвижны благодаря малости размеров и массы. Поэтому они легче адсорбируются поверхностью PS и количество захваченных молекул на поверхность пористого кремния больше. Кроме того, известно [12], что адсорбция зависит от сорта молекул адсорбата. По всей видимости, из применяемых газов у молекул аммиака наилучшая адсорбционная способность к поверхности PS.

Обратная ветвь ВАХ, снятой в сухом воздухе, имеет участок насыщения тока. Выпрямление ВАХ в среде сухой воздух + 0.1% газообразного аммиака сильно ухудшается, а в среде сухой воздух + смесь 0.1% бутана + пропана и в смеси сухой воздух + 0.1% паров спирта оно практически исчезает. На наш взгляд, ухудшение и исчезновение выпрямления связано с уменьшением и исчезновением гетеробарьера на границе PS/SCS, соответственно.

Из проведенной аппроксимации шумовых спектров в диапазоне 3–100 Гц нами получено, что имеет место зависимость γ от сорта испытуемого газа, т.е. наклон шумовых спектров меняется в зависимости от испытуемого газа.

Из диаграммы для чувствительности получено, что $G_{noise} > G_R$ (рис.4). Мы рекомендуем также при определении чувствительности сенсора шумовым методом использовать частоты как можно более низкие, поскольку при этом шумовая чувствительность возрастает.

5. Заключение

В средах, в которых присутствует один из вышеуказанных газов, происходит изменение ВАХ и шумовых спектров по величине и по форме. Влияние испытуемого газа на ВАХ объясняется изменением высоты гетеробарьера на границе PS/SCS. Наибольшее изменение измеренных характеристик происходит в среде сухой воздух + 0.1% газообразного аммиака. Наиболее вероятная причина этого – в малости размеров и массы молекул аммиака, а также более сильная адсорбционная способность этих молекул. Чувствительность к испытуемым газам, определенная шумовым методом, зависит от частоты и имеет наибольшее значение при низких частотах. Чувствительность сенсоров, определяемая шумовым методом, намного больше по величине, чем чувствительность, определяемая традиционным методом. Показатель формы низкочастотного шумового спектра γ зависит от сорта газа, вводимого в сухой воздух.

ЛИТЕРАТУРА

1. **I.Bloom, I.Balberg.** Appl. Phys. Lett., **74**, 1427 (1999).
2. **Z.H.Mkhitaryan, A.A.Shatveryan, V.M.Aroutiounian, M.Ghulinyan, L.Pavesi.** Phys. Stat. Sol. (c), **4(6)**, 2063 (2007).
3. **Z.H.Mkhitaryan, A.A.Shatveryan, V.M.Aroutiounian, M.Ghulinyan, L.Pavesi, L.B. Kish, C.C.Granqvist.** Physica E, **38**, 160 (2007).
4. **A.V.Belyakov, A.V.Moryashin, M.Y.Perov, A.V.Yakimov.** Vestnik of N.I. Lobachevsky State University of Nizhni Novgorod, Radiophysics, **1**, 143 (2004).

5. **Z.H.Mkhitaryan.** Alternative Energetics and Ecology, **7(63)**, 15 (2008).
6. **V.Aroutiounian, Z.Mkhitaryan, A.Adamian, C.G.Granqvist, L.Kish.** Fluctuation-enhanced gas sensing. Proc. of the Eurosensors XXIII conference. Procedia Chemistry, **1**, 216 (2009).
7. **Z.H.Mkhitaryan, F.V.Gasparyan, A.Surmalyan.** Sensors and Transducers, **104**, no. 5, 58 (2009).
8. **Z.H.Mkhitaryan, F.V.Gasparyan, A.Surmalyan.** Low frequency noises of hydrogen sensors on the base of silicon having nano-pores layer. 20-th International conference on Noise and Fluctuations, ICNF 2009, Pisa, Italy, 14-19 June 2009, p.137.
9. **J.Ederth, J.M.Smulko, L.B.Kish, P.Heszler, C.G.Granqvist.** Sensors and Actuators, **113**, 310 (2006).
10. **S.Ossicini, L.Pavesi, F.Priolo.** Light Emitting Silicon for Microphotonics. Springer Tracts in Mod. Phys., **194**, Springer, Berlin, 2003, p.75.
11. **Z.H.Mkhitaryan, V.M.Aroutiounian, Sh.A.Geghamyan.** Dependence of sensitivity of structures with porous silicon layer on adsorbed gas environment, Extended Abstracts of the 7th Int. Conf. PSST 2010, Valencia, Spain, 2010, p.259.
12. **О.А.Агеев, В.М.Мамиконова, В.В.Петров и др.** Микроэлектронные преобразователи неэлектрических величин. Таганрог, ТГПУ, 2000.

**ԾԱԿՈՏԿԵՆ ՄԻԼԻՑԻՈՒՄԻ ԹԱՂԱՆԹՈՎ ԿԱՌՈՒՑՎԱԾՔՆԵՐԻ
ՍԵՆՍՈՐԱՅԻՆ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ**

Զ.Հ. ՄԻԽԻԹԱՐՅԱՆ, Վ.Մ. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ, Շ.Ա. ԳԵՂԱՄՅԱՆ

Կատարված են ծակոտկեն սիլիցիումի (ծակոտկենությունը 80%) վոլտ-ամպերային և աղմուկային բնութագրերի չափումներ էթիլ սպիրտի, ամոնիակի և բութան ու պրոպան խառնուրդի աղստրված մոլեկուլների միջավայրերում: Չափումները կատարվել են սենյակային ջերմաստիճաններում: Քննարկված են ստացված արդյունքների ֆիզիկական պատճառները:

SENSOR PROPERTIES OF STRUCTURES WITH POROUS SILICON LAYER

Z.H. MKHITARYAN, V.M. AROUTIOUNIAN, SH.A. GEGHAMYAN

Measurements of current-voltage characteristics and low-frequency noise of structures with a porous silicon layer were carried out in the ammonia, butane + propane mixture, and spirit (ethyl alcohol) environments. Porosity of silicon was equal to 80%. Measurements were carried out at room temperature. We have shown that the largest change in the characteristics of current-voltage characteristics and low-frequency noise of our samples occurs in the environment of dry air + 0.1% ammonia. The physical reasons of sensing properties of the investigated samples are discussed.