

06;12

Адсорбционно-стимулированный «бифуркационный» переход в системе кремний–пористый кремний

© В.М. Демидович, Г.Б. Демидович, В.Р. Карибьянц, С.Н. Козлов

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

Поступило в Редакцию 20 апреля 1998 г.

Показано, что после электрохимического формирования пористого слоя на поверхности кремния при повышенных анодных токах система кремний–пористый кремний находится в квазистационарном неравновесном состоянии, выход из которого может происходить под влиянием достаточно слабых адсорбционных воздействий.

Система кремний–пористый кремний (ПК) привлекает в последние годы пристальное внимание исследователей из-за весьма обнадеживающих перспектив использования в оптоэлектронике [1,2] и в химической сенсорике [3,4]. Здесь мы обратим внимание на одну особенность этой системы, связанную со спецификой ее формирования — сильной неравновесностью процесса анодирования, нанокристаллической фрактальной структурой ПК, а также наличием развитой механически напряженной границы раздела [1]. Благодаря этому в системе Si–ПК возможна реализация сильно неравновесных квазистационарных состояний, в которых “чувствительность” к внешним воздействиям резко повышена.

В экспериментах использовались структуры, изготовленные на основе *p*-Si с удельным сопротивлением $1 \Omega \cdot \text{cm}$. Слои ПК толщиной $1 \mu\text{m}$ и пористостью 60–70% создавались на поверхности Si(100) анодированием в смеси 48%-ного раствора HF с 96%-ным этиловым спиртом (1:1) при плотностях тока $i_a = 1–50 \text{ mA/cm}^2$. Для лучшего сохранения неравновесного состояния системы Si–ПК после анодирования контакт к ней со стороны ПК осуществлялся электролитически (с помощью водного 0.01 N раствора KBr). Электродный потенциал кремния φ_e изменялся пилообразно относительно платинового отсчетного электрода с частотой 0.005 Hz, при этом регистрировалась дифференциальная емкость системы полупроводник–электролит C_s .

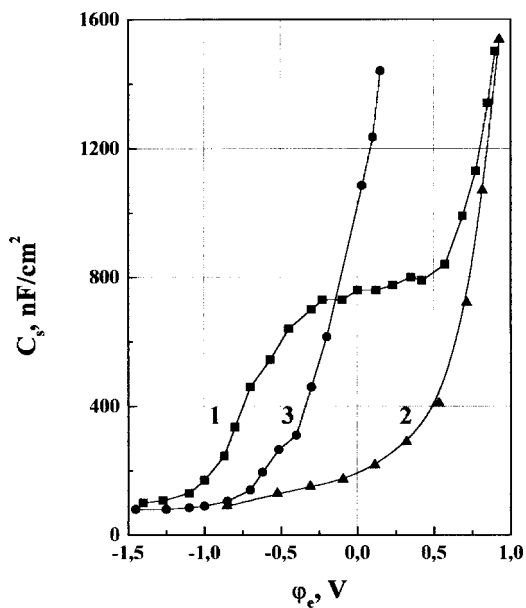


Рис. 1. Зависимости дифференциальной емкости систем Si–электролит (1) и Si–ПК–электролит (2,3) от электродного потенциала. Плотность анодного тока при создании пористого слоя: 1 mA/cm^2 (2), 50 mA/cm^2 (3).

Величина C_s измерялась импульсным методом; длительность заряжающих импульсов — $40 \mu\text{s}$, частота повторения — 10 Hz , плотность тока в импульсе не превышала $5 \mu\text{A/cm}^2$. Диапазон изменения φ_e выбирался таким, чтобы плотность тока через границу раздела кремний–электролит не превышала нескольких $\mu\text{A/cm}^2$. В качестве «стимулятора» выхода системы из неравновесного квазистационарного состояния использовались молекулы ализарина, которые благодаря своему строению могут выполнить роль как донора, так и акцептора электронов. Все измерения выполнены при комнатной температуре.

На рис. 1 показаны типичные зависимости $C_s(\varphi_e)$ для двух структур с одинаковыми по толщине слоями ПК, полученными при разных анодных токах. Там же для сравнения приведена $C_s(\varphi_e)$ — кривая для исходной системы Si–электролит без слоя ПК. Близкие величины минимальной емкости для всех структур свидетельствуют о том, что в соответствии

с литературными данными [5] нанокристаллический каркас ПК из-за обеднения носителями заряда не участвует в электрическом транспорте и ток перезарядки C_s протекает исключительно через "донышки" пор. В области больших положительных φ_e наблюдается быстрый рост C_s , связанный с формированием слоя сильного обогащения в p -Si. В этой области φ_e величина C_s определяется главным образом емкостью области пространственного заряда кремния. Из рис. 1 следует, что исходной структуре, а также структуре Si-ПК, сформированной при малом анодном токе одним и тем же φ_e , соответствуют приблизительно одинаковые C_s . Ранее было показано, что наблюдающийся для системы Si-электролит без слоя ПК широкий максимум $C_s(\varphi_s)$ в области $-0.7V < \varphi_e < 0.7V$ связан с дефектами на границе раздела Si-окисел. Отсутствие максимума C_s для структур со слоем ПК указывает, что на "активной" границе раздела Si-электролит (вблизи "донышек" пор) нет фазы окисла. Это способствует более тесному контакту адсорбированных молекул с "активной" поверхностью кремния и обуславливает высокую адсорбционную чувствительность системы Si-ПК-электролит.

В тех случаях, когда в процессе получения слоя ПК величина i_a превышала $10-15 \text{ mA/cm}^2$, наблюдалось существенное (более 0.1 V) смещение зависимости $C_s(\varphi_e)$ влево по оси φ_e . Следовательно, в этих условиях на поверхности кремния накапливается отрицательный заряд. Величина этого заряда тем больше, чем выше плотность тока в процессе создания ПК. В частности, при $i_a = 40 - 50 \text{ mA/cm}^2$ сдвиг зависимости $C_s(\varphi_e)$ по оси φ_e достигал $0.7-0.75 \text{ V}$ (рис. 1, кривая 3). По-видимому, из-за сильной неравновесности процесса анодирования при повышенных i_a формируются структуры с большим количеством напряженных и оборванных связей в переходном слое Si-ПК. Часть этих дефектов выполняет роль акцепторных электронных ловушек, на которых локализуется отрицательный заряд. Это состояние системы является квазистационарным (может сохраняться в течение нескольких суток), но неравновесным. После добавления в раствор электролита ализарина в концентрации 0.2 mmol/l система выходит из этого состояния — наблюдается постепенное смещение зависимости $C_s(\varphi_e)$ в анодную область на 1.2 V (рис. 2). Замедленная кинетика процесса, по-видимому, связана с затрудненной диффузией молекул ализарина по слою ПК. Подчеркнем, что при адсорбции ализарина на структуру, сформированную при малых i_a , сдвиг $C_s(\varphi_e)$ -кривой в тех же условиях был в несколько раз меньше.

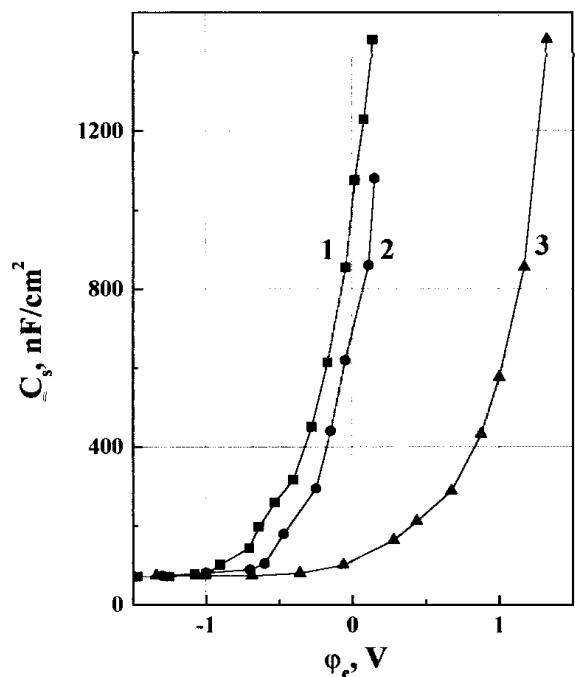


Рис. 2. Зависимости дифференциальной емкости системы Si–ПК–электролит от электродного потенциала в исходном неравновесном состоянии (1), а также через 1 h (2) и 25 h (3) после добавления ализарина в раствор электролита.

Возможны два механизма влияния адсорбции на зарядовое состояние системы Si–ПК. Первый, чисто электрофизический, — зарядение донорных центров захвата, созданных молекулами ализарина. Энергетические уровни этих состояний на заряженной отрицательно поверхности расположены существенно выше, чем в отсутствие этого заряда. Поэтому и величина адсорбционного эффекта в первом случае значительно больше. Второй возможный механизм этого эффекта — изменение механических напряжений в переходной области Si–ПК в результате адсорбции [5], стимулирующие структурные перестройки, модификацию энергетического спектра и перезарядку поверхности кремния.

Список литературы

- [1] *Cullis A.G., Canham L.T., Calcott P.D.J.* // J. Appl. Phys. 1997. V. 2. N 3. P. 909–965.
- [2] *Kanemitsu Y.* // Phys. Reports. 1995. V. 263. N 1. P. 1–91.
- [3] *Демидович Г.Б., Добренкова Е.И., Козлова С.Н.* // Письма в ЖТФ. 1992. Т. 18. В. 14. С. 57–59.
- [4] *O'Halloran G.M., Kuhl M., Timp P.J.* // Sensors and Actuators. 1997. V. A61. N 1–3. P. 415–420.
- [5] *Dolimo G., Bellet D., Faivre C.* // Phys. Rev. 1996. V. B54. N 24. P. 17919–17929.