

03;05;06

Влияние адсорбции паров воды на вольт-фарадные характеристики гетероструктур с пористым кремнием

© Е.А. Тутов, Е.Н. Бормонтов, В.М. Кашкаров, М.Н. Павленко, Э.П. Домашевская

Воронежский государственный университет,
394693 Воронеж, Россия
e-mail: phssd2@main.vsu.ru

(Поступило в Редакцию 11 февраля 2003 г.)

Пористый кремния (por-Si) получен электрохимическим травлением монокристаллического кремния n -типа проводимости в водно-спиртовом растворе плавиковой кислоты в присутствии пероксида водорода в качестве окислителя. Исследована зависимость высокочастотных вольт-фарадных характеристик гетероструктур Al/por-Si/Si от относительной влажности. Предложены модель конденсаторной структуры и методика анализа зависимости ее емкости от парциального давления паров воды как изотермы адсорбции, в рамках которых определены пористость, эффективная доля фазы диоксида кремния в por-Si, степень связности пор, отношение объемов микро- и мезопор и распределение последних по размерам. Пористый кремний с определенными в работе параметрами может быть использован в качестве чувствительного слоя в сенсорах влажности емкостного типа.

Введение

Разработка микроэлектронных (интегральных) сенсоров является перспективным научно-техническим направлением в создании элементарной базы для измерительно-информационных и управляющих систем. Возрастающий интерес к этому направлению объясняется тем, что эффективность современных систем автоматического управления ограничивается не столько аппаратно-программными возможностями обработки данных, сколько качеством устройств сбора и первичного преобразования информации.

Среди первичных преобразователей различного типа важное место занимают сенсоры влажности. Измерение влажности в газовых смесях, в частности в воздухе, является актуальной задачей для большого числа научных, промышленных и медицинских областей применения [1].

Бесспорные достижения кремниевой технологии расширяют возможности и для создания интегральных сенсорных устройств. Кремний не всегда является наилучшим материалом для чувствительных элементов датчиков, однако возможность интеграции с элементами электроники в едином устройстве предоставляет существенные преимущества по сравнению с традиционными подходами.

Пористый кремний (por-Si) привлекает интерес исследователей главным образом в связи с его люминесцентными свойствами [2]. Наряду с этим широкое изучение различных свойств por-Si открыло перспективы его многочисленных альтернативных применений в таких областях, как солнечные элементы, биотехнология, сенсоры [3].

Разработанные методы электрохимического травления кремния позволяют управлять параметрами пористого слоя в целях оптимизации его адсорбционных свойств. Изучению влияния адсорбции различных газов, в том

числе паров воды, на электрофизические характеристики por-Si и возможности использования этих эффектов в сенсорах резистивного, диодного и емкостного типов посвящен ряд работ [4–8].

В настоящей работе наряду с изучением реакции сенсора емкостного типа на изменение относительной влажности рассмотрена возможность решения обратной задачи, а именно: определение некоторых структурно-фазовых параметров пористого кремния (количества оксидной фазы, пористости и распределения пор по размерам) по изменению емкости гетероструктуры Al/por-Si/c-Si при вариации давления паров воды.

Методика адсорбционно-емкостной порометрии

Особенности пористых систем как объектов структурно-фазового исследования, современное состояние теоретических представлений о строении реальных пористых тел и развитие методов их получения позволяют выделить порометрию в самостоятельную область структурного анализа. Известно около шестидесяти методов исследования пористой структуры твердых тел [9], отличающихся информативностью, границами применимости и чувствительностью [10]: пикнометрические, ртутно-порометрические, адсорбционно-структурные, микроскопические, калориметрические и др. Все они ориентированы на макроскопические количества анализируемого вещества и получение интегральной информации о пористости. При этом для исследования материалов с развитой пористой структурой и большой долей микропор наиболее пригоден адсорбционно-структурный метод, первоисточником данных для которого является изотерма адсорбции.

В последнее время актуально исследование пористых пленок анодных оксидов металлов (Al_2O_3 [11]) или полу-

проводников, например пористого кремния (por-Si [3]), представляющих значительный практический и теоретический интерес. Специфика этих пленок как объекта исследования не позволяет широко применять объемные или весовые варианты адсорбционных методов, однако в ней заложена естественная возможность использования высокой чувствительности электрофизических параметров гетероструктуры с пористым анодным слоем металла или полупроводника к внешним факторам, в частности к адсорбции паров воды.

Выбор паров воды обусловлен не столько малыми значениями кинетического диаметра ($d = 0.264 \text{ nm}$ [9]) и площади посадочной площадки ($S = 0.125 \text{ nm}^2$ [12]) молекулы воды, сколько аномально высокой величиной диэлектрической проницаемости воды ($\epsilon = 81$). Последнее обстоятельство должно приводить к существенному изменению эффективной диэлектрической проницаемости пористого слоя при адсорбции водяного пара.

В случае с пористым кремнием гетероструктура c-Si/por-Si естественно формируется в процессе образования пористого слоя и для получения конденсатора остается только нанести металлический контакт известной площади. В то же время наличие у молекулы воды большого дипольного момента, увеличивающего суммарную энергию взаимодействия с por-Si, позволяет пренебречь адсорбцией молекул N_2 , CO_2 и O_2 , входящих в состав воздуха.

Измерение емкости конденсаторной структуры металл-анодный оксид-металл, а для структуры полупроводник-анодный оксид-металл еще и высокочастотной вольт-фарадной характеристики (ВЧ ВФХ) при вариации давления паров воды можно использовать не только для определения характеристик пористой анодной пленки, но и для обеспечения невозможной в других методах локальности анализа.

Факт зависимости различных свойств полупроводников от состава окружающей атмосферы отмечался во многих работах. Основной смысл исследований заключался в изучении возможных изменений собственных свойств полупроводников, обусловленных их взаимодействием с окружающей средой. Идея, в некотором смысле обратная указанной, заключается в возможности контроля состава окружающей полупроводник газовой атмосферы, исходя из анализа изменений его электрофизических характеристик [13]. Предлагаемая методика решает третий аспект проблемы — изучение характеристик самого полупроводникового адсорбента на основе анализа его отклика на изменение окружающей атмосферы. Обсудим эту методику, которую можно назвать методикой адсорбционно-емкостной порометрии.

Для определенных условий анодирования, согласно модельным представлениям о структурообразовании пористого кремния [14] и экспериментальным данным о морфологии слоев por-Si [15], строение пористого слоя с некоторыми непринципиальными упрощениями можно представить в виде нерегулярной структуры цилиндрических пор различного диаметра и одинаковой

длины, пронизывающих кремниевую матрицу. Отметим, что для цилиндрического характера пор определения поверхностной и объемной пористости совпадают.

Известно, что в пористом кремнии, полученном анодированием, наряду с неокисленным кремнием присутствует также кремний в степенях окисления Si^{2+} и Si^{4+} , т.е. оксиды SiO и SiO_2 [16,17], причем доля оксидной фазы уменьшается по мере удаления от поверхности в глубь слоя. При нанесении металлического электрода (например, алюминия) на поверхность пористого кремния получается конденсаторная гетероструктура $\text{Al/por-SiO}_x/\text{por-Si/c-Si}$.

При относительной влажности $\text{RH} = 0$ значение емкости C_{max}^0 этой структуры в режиме обогащения асимптотически стремится к геометрической емкости пористого диэлектрического слоя с эффективной диэлектрической проницаемостью ϵ_{eff} и складывается из двух слагаемых: емкости остова с диэлектрической проницаемостью ϵ_{SiO_x} и емкости пор, заполненных воздухом с диэлектрической проницаемостью ϵ_{air} . Таким образом, эффективная диэлектрическая проницаемость пористого диэлектрического слоя определяется соотношением (в приближении $\epsilon_{\text{SiO}_x} = \epsilon_{\text{SiO}_2}$)

$$\epsilon_{\text{eff}} = \epsilon_{\text{SiO}_2}(1 - P) + \epsilon_{\text{air}}P, \quad (1)$$

где $P = S_{\text{por}}/S$ — параметр, характеризующий пористость слоя; S — площадь затворного электрода; S_{por} — площадь пор на поверхности por-Si под электродом. Геометрическая емкость конденсатора C_{max}^0 определяется эффективной толщиной d_{eff} и эффективной диэлектрической проницаемостью ϵ_{eff} его подзатворного диэлектрического слоя

$$C_{\text{max}}^0 = \frac{\epsilon_{\text{eff}}S}{d_{\text{eff}}}. \quad (2)$$

В режиме обеднения полная высокочастотная (ВЧ) емкость структуры уменьшается, так как к геометрической емкости диэлектрического слоя последовательно подключается емкость области пространственного заряда в кремнии, и при наступлении сильной инверсии достигает своего минимального значения C_{min}

$$\frac{1}{C_{\text{min}}} = \frac{1}{C_{\text{max}}^0} + \frac{1}{C_{\text{SC}_{\text{min}}}}, \quad (3)$$

где

$$C_{\text{SC}_{\text{min}}} = \frac{\epsilon_{\text{Si}}(1 - P)S}{W_m} \quad (4)$$

— минимальная ВЧ емкость области пространственного заряда (ОПЗ) кремния; W_m — максимальная ширина ОПЗ кремния при данной концентрации примеси N , определяемая выражением [18]

$$W_m = \sqrt{\frac{4\epsilon_{\text{Si}}kT \ln(N/n_i)}{q^2N}}, \quad (5)$$

где q — заряд электрона, k — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура, ϵ_{Si} — абсолютная диэлек-

трическая проницаемость кремния, n_i — собственная концентрация.

Из уравнений (3)–(5) с использованием экспериментальных значений C_{\max}^0 и C_{\min} и значения концентрации примеси в кремнии N находим коэффициент пористости P . Подставляя найденную величину P в формулу (1), получим эффективную диэлектрическую проницаемость диэлектрического слоя ϵ_{eff} и, наконец, подставив ее в выражение (2), определим эффективную толщину диэлектрика d_{eff} .

Полную емкость C_{\max} рассматриваемой гетероструктуры в области обогащения приповерхностной ОПЗ кремния в присутствии паров воды можно представить в виде суммы трех слагаемых, соответствующих емкости остова с диэлектрической проницаемостью ϵ_{SiO_2} , емкости пор, заполненных воздухом с диэлектрической проницаемостью ϵ_{air} , и емкости пор, заполненных конденсатом с диэлектрической проницаемостью $\epsilon_{\text{H}_2\text{O}}$ (с учетом частичного проникновения паров воды под металлический электрод),

$$C_{\max} = \frac{S}{d_{\text{eff}}} \left[\epsilon_{\text{SiO}_2} (1 - P) + \epsilon_{\text{air}} (Pk(1 - \eta) + P(1 - k)) + \epsilon_{\text{H}_2\text{O}} Pk\eta \right]. \quad (6)$$

Здесь $\eta = S_{\text{fill}}/S_{\text{por}}$ — степень заполнения пор конденсатом; S_{fill} — площадь пор на поверхности por-Si под электродом, заполняемых конденсатом при данном давлении паров; k — отношение площади пор, доступных для паров воды, к общей площади пор под электродом (коэффициент доступности пор для паров воды).

Емкость структуры при влажности 100% возрастает за счет капиллярной конденсации паров воды в микро- и мезопорах вдоль границы алюминиевого электрода. Выражение (6) при $\text{RH} = 100\%$ ($\eta = 1$) принимает вид

$$C_{\max}^{100} = \frac{S}{d_{\text{eff}}} \left[\epsilon_{\text{SiO}_2} (1 - P) + \epsilon_{\text{air}} P + (\epsilon_{\text{H}_2\text{O}} - \epsilon_{\text{air}}) Pk \right] = \frac{S}{d_{\text{eff}}} \left[\epsilon_{\text{eff}} + (\epsilon_{\text{H}_2\text{O}} - \epsilon_{\text{air}}) Pk \right]. \quad (7)$$

Связь между величина максимальной емкости структуры при $\text{RH} = 0$ (C_{\max}^0) и $\text{RH} = 100\%$ (C_{\max}^{100}), определяемая соотношением

$$C_{\max}^{100} = C_{\max}^0 \left[1 + \frac{\epsilon_{\text{H}_2\text{O}} - \epsilon_{\text{air}}}{\epsilon_{\text{eff}}} Pk \right], \quad (8)$$

дает возможность определить коэффициент k ($0 < k < 1$), который зависит от отношения площади электрода к его периметру, величины общей пористости, степени связности пор и, возможно, от относительной влажности. Этот коэффициент является верхней оценкой степени связности пор, так как для системы связанных пор в процессе адсорбции заполнялся бы весь объем под электродом, т.е. $k = 1$ независимо от геометрии конденсатора.

Степень заполнения пор конденсатом η можно определить по формуле (6), которую с учетом (8) и (2) можно представить следующим образом:

$$C_{\max} = C_{\max}^0 + (C_{\max}^{100} - C_{\max}^0) \eta = C_{\max}^0 + \frac{(\epsilon_{\text{H}_2\text{O}} - \epsilon_{\text{air}}) S}{d_{\text{eff}}} Pk \eta. \quad (9)$$

Таким образом, измерение высокочастотной емкости структуры Al/por-Si/c-Si в режиме обогащения при значениях относительной влажности $\text{RH} = 0, 100\%$ и $0 < \text{RH} < 100\%$ ($C_{\max}^0, C_{\max}^{100}, C_{\max}$), а также в режиме инверсии (C_{\min}) позволяет рассчитать общую пористость P , степень связности пор k , эффективные параметры оксидной фазы в пористом слое $\epsilon_{\text{eff}}, d_{\text{eff}}$.

Перейдем к анализу распределения пор по размерам. Твердотельные адсорбенты в зависимости от их природы и технологии получения могут содержать поры различных размеров и морфологии. Во многих случаях особый интерес представляет поперечный размер пор. Классификация пор по размерам, в настоящее время официально принятая Международным союзом по теоретической и прикладной химии (IUPAC), основана на принципе соответствия каждого интервала размеров пор характерному адсорбционному механизму [19]. Пористый кремний, согласно этой классификации, можно разделить на микропористый (диаметр пор $D < 2 \text{ nm}$), для которого характерна моно- и полимолекулярная адсорбция, мезопористый кремний ($2 < D < 50 \text{ nm}$), для которого характерным механизмом адсорбции является капиллярная конденсация, и макропористый кремний ($D > 50 \text{ nm}$), по адсорбционным свойствам мало отличающийся от непористого материала. Технология позволяет формировать слои por-Si с различным распределением пор по размерам, что приводит к чувствительности сенсора в различных диапазонах влажности [6].

Количество воды, адсорбированной в микропорах, может быть оценено с помощью уравнения БЭТ (Брунауэр, Эммет, Теллер) [19]

$$\frac{n}{n_m} = \frac{1}{1 - p/p_0} - \frac{1}{1 + (p/p_0)(Q - 1)}. \quad (10)$$

Здесь n — абсолютное количество адсорбата, выраженное в молях; n_m — количество адсорбата в монослое (в молях); $Q \approx \exp((q - q_L)/RT)$, где q — теплота адсорбции, q_L — теплота конденсации, т.е. $q - q_L$ — чистая теплота адсорбции, R — универсальная газовая постоянная, T — температура, q — давление, p_0 — давление насыщенного пара. Уравнение (10) описывает процесс полимолекулярной адсорбции и показывает, сколько монослоев, адсорбировалось при данном давлении.

Для мезопор характерным механизмом адсорбции является капиллярная конденсация, описываемая урав-

нением Кельвина [19]

$$p = p_0 \exp\left(\frac{2\sigma V_m}{rRT}\right), \quad (11)$$

где p_0 — давление насыщенных паров при температуре T ; σ — коэффициент поверхностного натяжения жидкой фазы (воды); V_m — молярный объем жидкой фазы; r — радиус капилляра, отрицательный в случае смачивающей жидкости.

В соответствии с этим уравнением в слое пористого кремния заполнены все поры с радиусом, меньшим некоторого критического r_k , соответствующего данному относительному давлению p/p_0 .

В определенных условиях формирования пористого слоя можно ожидать, что радиусы r получаемых пор будут находиться в некотором диапазоне значений. При моделировании распределения пор по размерам $f(r)$ чаще всего используют логарифмически нормальное распределение [19]

$$f(r) = \frac{1}{\sigma_g \sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{(\ln r - \ln r_g)^2}{2 \ln^2 \sigma_g}\right], \quad (12)$$

где r_g — среднее геометрическое r ; $\ln \sigma_g$ — стандартное отклонение $\ln r$, задающее разброс значений от среднего.

Рассмотрим, каким образом можно найти функцию распределения пор по размерам в рамках обсуждаемой методики емкостной порометрии, используя экспериментально полученную зависимость емкости C_{\max} от относительной влажности p/p_0 . Емкость C_{\max} (6) зависит от относительной влажности p/p_0 только через параметр η , определяемый соотношением

$$\eta = \frac{S_{\text{fill}}}{S_{\text{por}}} = \frac{1}{S_{\text{por}}} \int_0^{r_k} f(r) \pi r^2 dr. \quad (13)$$

Здесь $r_k = r_k(p/p_0)$ — критический радиус пор, рассчитанный по уравнению Кельвина, являющийся верхней границей размеров пор, заполненных конденсатом при данной относительной влажности; $f(r)$ — функция распределения пор по размерам.

Дифференцируя зависимость $C_{\max}(p/p_0)$ (6) как сложную функцию с учетом (11), (13), имеем

$$\begin{aligned} \frac{dC_{\max}}{d(p/p_0)} &= \frac{dC_{\max}}{d\eta} \frac{d\eta}{dr} \frac{dr}{d(p/p_0)} \\ &= \frac{\varepsilon_{\text{H}_2\text{O}} - \varepsilon_{\text{air}}}{d_{\text{eff}}} \frac{k\pi r^4 RT}{2\sigma V_m} \exp\left(\frac{2\sigma V_m}{rRT}\right) f(r), \quad (14) \end{aligned}$$

откуда можно получить „экспоненциальную“ функцию распределения мезопор по размерам (для области значений $r > 1.2$ nm)

$$f^*(r) = \frac{d_{\text{eff}}}{\pi k (\varepsilon_{\text{H}_2\text{O}} - \varepsilon_{\text{air}})} \frac{2\sigma V_m}{RT} \frac{1}{r^4} \exp\left(-\frac{2\sigma V_m}{rRT}\right) \frac{dC_{\max}}{d(p/p_0)} \quad (15)$$

путем графического дифференцирования экспериментально снятой зависимости $C_{\max}(p/p_0)$.

Нахождение оставшейся части функции $f(r)$ (для микропор) производится с помощью модельного распределения (12), нормированного на общую пористость, и уравнения БЭТ (10).

Таким образом, физическая адсорбция паров воды в микропорах и капиллярная конденсация в мезопорах вызывают эффективное увеличение диэлектрической проницаемости пористого слоя, что можно использовать для создания сенсора влажности емкостного типа. Анализ зависимости емкости такого конденсаторного сенсора от относительной влажности как изотермы адсорбции дает возможность определения количественного соотношения микро- и мезопор в пористом кремнии и распределения последних по размерам.

Результаты и их обсуждение

Для исследований были отобраны образцы пористого кремния электрофизические характеристики которых проявляли чувствительность к изменениям относительной влажности в диапазоне 0–100%.

Формирование пористого кремния проводилось по следующей технологии: пластина монокристаллического кремния марки КЭФ с концентрацией электронов $1.3 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ориентации (100) промывалась в дистиллированной воде, затем протравливалась в растворе $\text{HF} + \text{HNO}_3 + \text{CH}_3\text{COOH}$ для очистки поверхности. Электрохимическое анодирование проводили в электролите $\text{HF}/\text{H}_2\text{O}:\text{C}_3\text{H}_8\text{O}:\text{H}_2\text{O}_2 = 2:2:1$ при плотности тока 15 mA/cm^2 в течение 5 min. После травления образцы промывались в бутиловом спирте и просушивались. Поверхность кремниевой пластины после анодирования оставалась зеркально отражающей, что свидетельствует об отсутствии пор микронного размера. Контактные площадки площадью 2 mm^2 наносили термическим напылением алюминия.

Электронная микрофотография поперечного скола исследуемой структуры приведена на рис. 1, а. Из микрофотографии видно, что слой por-Si имеет равномерное столбчатое строение, толщина его около $10 \mu\text{m}$, переходный слой на границе с монокремнием составляет примерно 10% общей толщины.

Высокочастотные вольт-фарадные характеристики измерялись в стационарном режиме с использованием автоматизированной установки [20] (частота 1 MHz, амплитуда тестового сигнала 20 mV). Время съемки C–V-кривой составляло около 5 min. Ток утечки не превышал 1 mA. Емкость соединительных проводов ($\sim 1 \text{ pF}$) автоматически вычиталась из результатов измерений. Исследуемый образец помещался в герметичную измерительную ячейку, для удаления паров воды из которой использовали силикагель марки ПСМ, а образец прогревали в течение 30 min при $T = 343 \text{ K}$. Остаточное давление паров воды считалось соответствующим условному

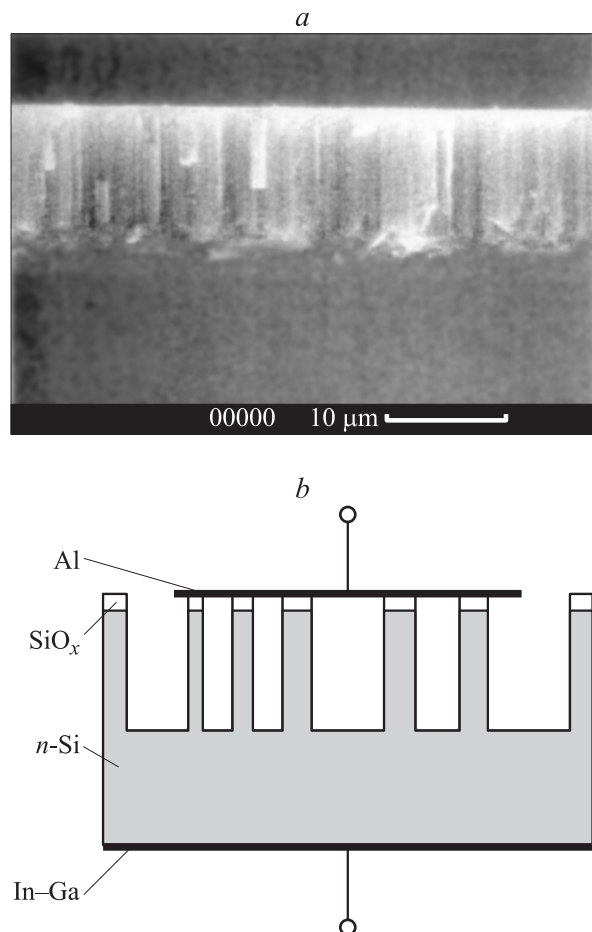


Рис. 1. Электронная микрофотография поперечного скола (а) и модель строения гетероструктуры Al/por-Si/c-Si (b).

значению нулевой относительной влажности ($RH = 0$). Насыщение водяными парами (относительная влажность воздуха 100%) устанавливалась в ячейке при равновесии с открытой поверхностью дистиллированной воды.

Значения относительной влажности 30, 57, 80 и 100% задавали с помощью водно-глицеринового раствора соответствующей пропорции. Такая методика отличается простой и большей гибкостью в сравнении с заданием давления паров воды с помощью насыщенных растворов некоторых солей [21]. Количество раствора выбиралось таким, чтобы можно было пренебречь изменением его концентрации при газообмене с объемом измерительной ячейки.

Типичный вид высокочастотной вольт-фарадной характеристики (ВФХ) структуры Al/por-Si/n-Si и ее изменение в зависимости от относительной влажности показаны на рис. 2. Вид ВФХ характерен для МДП структуры (металл-диэлектрик-полупроводник) с невысокой плотностью поверхностных состояний при отсутствии значительного встроенного заряда в диэлектрике. Физический механизм адсорбции паров воды не должен приводить к изменению этого заряда или эффективной концентрации свободных носителей в кремниевой матрице, что и

наблюдается на опыте: емкость при отрицательных смещениях на структуре изменяется (увеличивается) незначительно и не происходит сдвига ВФХ по оси напряжений. При положительных смещениях емкость структуры возрастает с увеличением относительной влажности, что связано с ростом эффективной диэлектрической проницаемости пористого слоя в результате адсорбции паров воды. Некоторое отличие хода $C-V$ -кривой для 100% влажности от общей тенденции связано с ее существенной неравновесностью из-за более высокой проводимости структуры.

Экспериментальные значения емкостей C_{\max}^0 , C_{\max}^{100} исследуемой структуры в области обогащения и значение ее емкости C_{\min} в области инверсии (рис. 2) позволяют рассчитать по формулам (1)–(7) общую пористость $P = 0.5$ и эффективные параметры оксидной фазы в пористом слое: толщину $d_{\text{eff}} = 0.4 \mu\text{m}$ и относительную диэлектрическую проницаемость слоя $\epsilon_{\text{eff}} = 2.4$. Затем с помощью формулы (8) мы находим степень связности пор k . Величина коэффициента связности пор в слое por-Si оказалась равной $k = 0.06$, т.е. поры в слое por-Si в основном изолированы. Оценка структурно-фазовых характеристик пористого кремния методом адсорбционно-емкостной порометрии также показала, что исследуемые образцы имели разброс параметров по поверхности кремниевой пластины: пористость 50–70%; эффективная толщина оксидной фазы (в расчете на SiO_2) 0.3–0.4 μm , что при толщине пористого слоя 10 μm составляет 3–4%.

Зависимость емкости пористого слоя, определенной при положительном смещении на структуре (т.е. в области обогащения), от относительной влажности приведена на рис. 3. Расчет распределения пор по размерам на

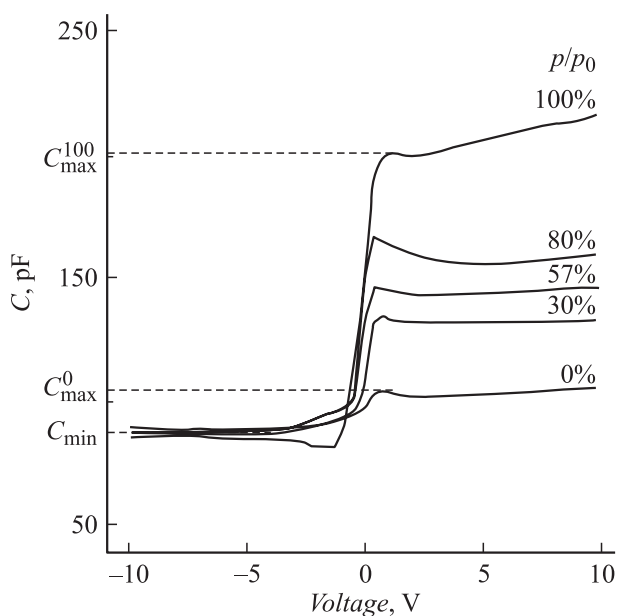


Рис. 2. Высокочастотная вольт-фарадная характеристика структуры Al/por-Si/n-Si и ее изменение при вариации относительной влажности в диапазоне 0–100%.

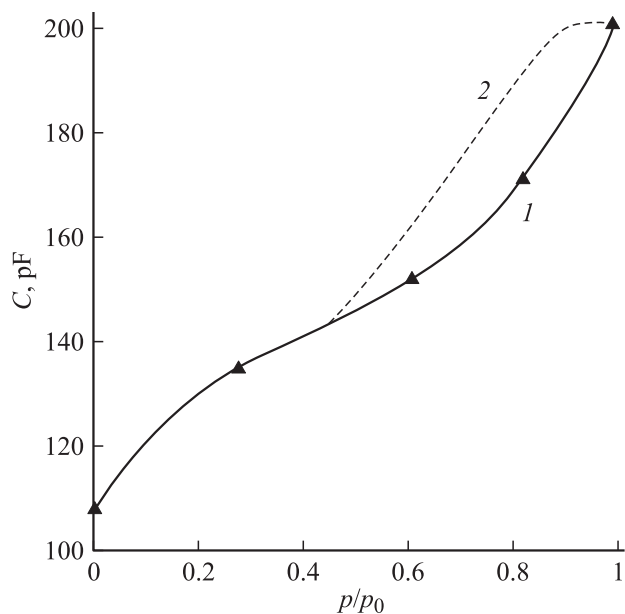


Рис. 3. Экспериментальная и расчетные зависимости емкости сенсора от относительной влажности: \blacktriangle — эксперимент, 1 — расчет для „экспериментального“ распределения (15) пор по размерам, 2 — расчет для модельного распределения (12) пор по размерам.

основе экспериментальной зависимости $C(p/p_0)$ возможен только для капиллярной конденсации в мезопорах, так как уравнение Кельвина не описывает процессы адсорбции в микропорах. Поэтому необходимо вычлест объем микропор (и емкость) из общего объема пор, только потом можно рассчитать распределение мезопор по размерам и оценить долю микропор в общей пористости. Для воды минимальный радиус мезопор равен 1.2 nm, что соответствует конденсации при относительной влажности 35% [19]. Зависимость емкости структуры от влажности, рассчитанная с учетом указанного обстоятельства, показана на рис. 3 штриховой кривой.

Общий вид распределения пор по размерам, определенный по формулам (12) и (15) и учитывающий долю микропор в общей пористости, показан на рис. 4. Основная часть пор при выбранном режиме анодирования кремния имеет диаметр в узком интервале значений 1–4 nm, доля микропор составляет до 40% их общего объема. Макропоры, если таковые имеются, не будут давать заметного вклада в статику процесса адсорбции и десорбции водяного пара, но их транспортная роль важна для кинетических параметров сенсора влажности [6]. Результат моделирования поверхности пор-Si („вид сверху“) для полученного распределения пор по размерам при значении величины пористости $P = 0.5$ показан на рис. 5.

Отметим, что изучение кинетических характеристик емкостного сенсора влажности выходит за рамки данной работы. Вместе с тем известно, что физическая

адсорбция является быстрым процессом, а для капиллярной конденсации характерно наличие гистерезиса. Оптические свойства пористого кремния дают основание полагать, что излучение различных диапазонов спектра может быть использовано для селективного возбуждения различных электронных подсистем por-Si и, таким образом, для управления откликом и релаксацией структуры [22]. Все это характеризует пористый кремний как гибкий функциональный материал, дающий большие возможности оптимизации его свойств при разработке микроэлектронных сенсоров.

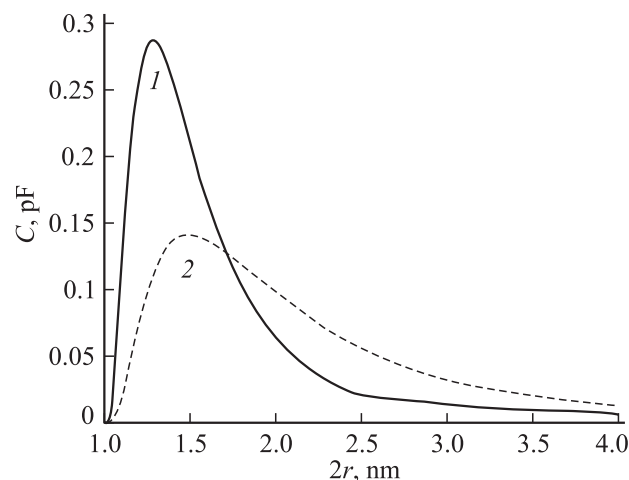


Рис. 4. Функция распределения пор по размерам: 1 — расчет по формуле (15), 2 — логарифмически нормальное модельное распределение.

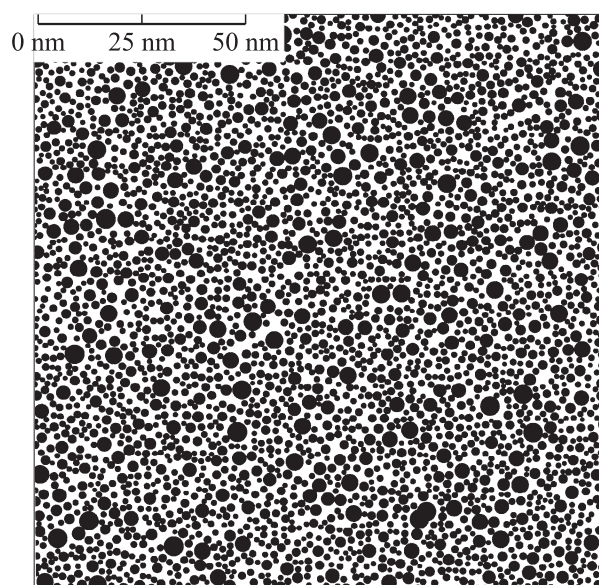


Рис. 5. Модель поверхности пористого кремния, имеющего пористость 50% и распределение пор по размерам, как на рис. 4 (1). Поры показаны черным цветом.

Заключение

Электрохимическое травление монокристаллического кремния *n*-типа ориентации (100) в водно-спиртовом растворе плавиковой кислоты с добавлением окислителя позволяет сформировать слой пористого кремния с микро- и мезопорами с общим объемом до 70%. Доля оксидной фазы в *por-Si* составляет 3–4%. Физическая адсорбция паров воды в микропорах и капиллярная конденсация в мезопорах вызывают эффективное увеличение диэлектрической проницаемости пористого слоя, что может быть использовано для создания сенсора влажности емкостного типа, чувствительного в диапазоне 0–100%. Анализ зависимости емкости такого конденсатора от относительной влажности как изотермы адсорбции дает возможность определения структурно-фазовых характеристик пористого кремния, в том числе и имеющего более сложную морфологию.

Список литературы

- [1] Подлепецкий Б.И., Симаков А.В. // ЗЭТ. 1987. № 2. С. 64–97.
- [2] Jung K.H., Shih S., Kwong D.L. // J. Electrochem. Soc. 1993. Vol. 140. N 10. P. 3046–3064.
- [3] Properties of porous silicon / Ed. L. Canham // IEE, London. EMIS Datareviews series. 1997. N 18. 400 p.
- [4] Демидович В.М., Демидович Г.Б., Добренкова Е.И., Козлов С.Н. // Письма в ЖТФ. 1992. Т. 18. Вып. 14. С. 57–59.
- [5] Демидович В.М., Демидович Г.Б., Козлов С.Н., Лунга С.П., Петров А.А. // Вестн. МГУ. Сер. 3. Физика. Астрономия. 1996. № 4. С. 99–102.
- [6] Ковалевский А.А., Баранов И.Л. // Микроэлектроника. 1996. Т. 25. Вып. 4. С. 298–302.
- [7] Anderson R.C., Muller R.S., Tobias C.W. // Sensors and Actuators A. 1990. Vol. 23. N 1–3. P. 835–839.
- [8] Talierecio T., Dilhan M., Massau E., Gue A.M., Foucaran A. // Sensors and Actuators A. 1995. Vol. 46. N 1–3. P. 43–46.
- [9] Плаченов Т.Г., Колосенцев С.Д. Порометрия. Химия. Л., 1988. 174 с.
- [10] Черемской П.Г. Методы исследования пористости твердых тел. М.: Энергоатомиздат, 1985. 260 с.
- [11] Петрова В.В. Микропористость анодных оксидных пленок алюминия. Петрозаводск: Изд-во ун-та, 1992.
- [12] McClellan A.L., Harnsberger H.E. // J. Colloid. Interface Sci. 1967. Vol. 23. P. 577.
- [13] Мясников И.А., Сухарев В.Я., Куприянов Л.Ю., Завьялов С.А. Полупроводниковые сенсоры в физико-химических исследованиях. М.: Наука, 1991. 327 с.
- [14] Александров Л.Н., Новиков П.Л. // Письма в ЖЭТФ. 1997. Т. 65. Вып. 9. С. 685–690.
- [15] Бучин Э.Ю., Постников А.В., Проказников А.В., Световой В.Б., Чурилов А.Б. // Письма в ЖТФ. 1995. Т. 21. Вып. 1. С. 60–65.
- [16] Domashevskaya E.P., Kashkarov V.M., Manukovskii E.Yu., Schukarev A.V., Terekhov V.A. // J. Electron. Spectroscopy and Related Phen. 1998. Vol. 88–91. P. 958–962.
- [17] Беляков Л.В., Макарова Т.Л., Сахаров В.И. // ФТП. 1998. Т. 32. № 9. С. 1122–1124.

- [18] Зи С.М. Физика полупроводниковых приборов. Кн. 1. Пер. с англ. / Под ред. Р.А. Суриса. М.: Мир, 1984. 456 с.
- [19] Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.: Мир, 1984. 304 с.
- [20] Бормонттов Е.Н., Головин С.В. // Изв. вузов. Электроника. 1998. № 4. С. 95–100.
- [21] Виглеб Г. Датчики. М.: Мир, 1989. 196 с.
- [22] Тутов Е.А., Андрюков А.Ю., Рябцев С.В. // Письма в ЖТФ. 2000. Т. 26. Вып. 17. С. 53–58.