

مطالعه اثر بخار متانول بر خواص الکترونی سطح سیلیکن متخلخل

رحیمی، فرشته؛ رازی آستارائی، فاطمه؛ ایرجی زاد، اعظم؛ معتمدی فر، مصطفی؛

دانشگاه فیزیک، دانشگاه صنعتی شریف، خیابان آزادی، تهران صندوق پستی ۹۱۶۱-۱۱۳۶۵

چکیده

در این مطالعه، سیلیکن متخلخل بر روی پایه سیلیکن نوع p^+ ساخته شد و سطح توسط میکروسکوپ نیرو اتمی مشاهده گردید. این مشاهدات حاکی از آن است که بر روی سطح، دیواره‌هایی از سیلیکن به قطر ۲۰ تا ۳۰ نانومتر بر جای مانده و حفره‌هایی به قطر تقریبی ۲۰ نانومتر به وجود آمده‌اند. رسانایی الکتریکی نمونه‌ها در برابر چند درصد متانول به اندازه‌ی چند مرتبه بزرگی تغییر می‌کند و نتایج طیف‌سنجی تونلی- روبشی از نمونه‌ها نشان می‌دهد که حضور متانول موجب افزایش بسیاری در چگالی حالت‌های الکترونی به خصوص در شکاف انرژی می‌شود. علاوه بر این حضور نور و نور به همراه متانول نیز به طور مؤثری جریان تونلی را افزایش می‌دهد.

Study of the effect of methanol on surface electronic properties of porous silicon

Rahimi, Fereshteh; Razi A., Fatemeh; Irajizad, Azam; Motamedifar, Mostafa

Physics Department, Sharif University of Technology, Tehran, Iran

Abstract

In this research, Porous silicon samples obtained from p^+ -type silicon wafers. Atomic force microscopy reveals that the surface of samples consisted of remaining Si structures about 20-30nm and the pores about 20 nm. These samples have high sensitivity toward methanol. Observations demonstrate that the average local density of state of the porous layer increases after the exposure to methanol especially in the band gap which implies that the number of free-carriers in porous silicon increases in methanol environment. In addition the light and light with methanol increases the tunneling current.

PACS No.7300

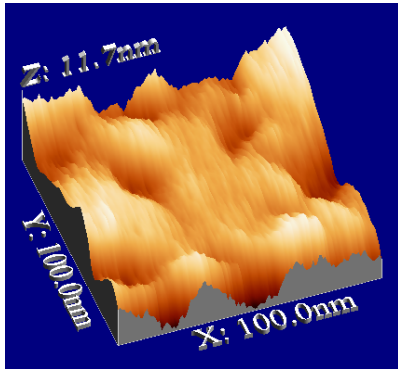
مقدمه

یکی از کاربردهای مطرح و مهم سیلیکن متخلخل استفاده آن در ساخت حسگرهای بخار مواد آلی است. از جمله خواص این ساختار که به راحتی در برابر بخار مواد آلی تغییر می‌کند، رسانایی الکتریکی است [۱]. گرچه تاکنون برای توضیح این تغییر، مطالعاتی انجام شده است اما نتایج این مطالعات، هنوز منجر به آرایه مکانیزم جامع و کاملی در این زمینه نگردیده است. از این رو در مطالعه‌ی حاضر برای درک بهتر پدیده‌ی تغییر رسانایی سیلیکن متخلخل در حضور بخار متانول برای اولین بار از طیف‌سنجی تونلی- روبشی (Scanning Tunneling Spectroscopy) (STS) که تکنیک بسیار قدرتمندی برای شناسایی خواص الکتریکی سطح به خصوص حالت‌های الکترونی سطح می‌باشد، استفاده شده است. از آنجائیکه خواص حسگری به چگالی الکترون و حفره در سطح بستگی دارد، و نور می‌تواند این پارامترها را در سطح نیمرسانا

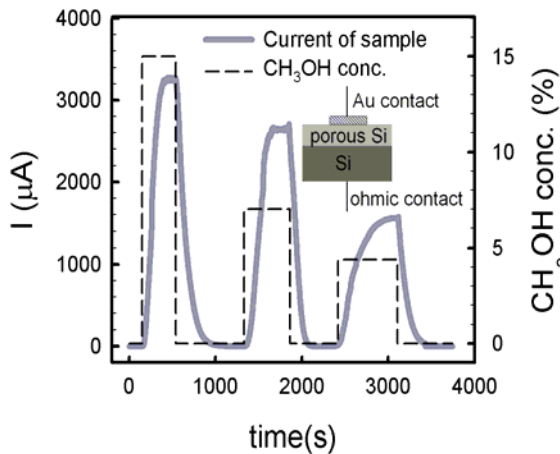
(سیلیکون متخلخل) تغییر دهد، بنابراین اثر بخار متانول بر سطح سیلیکن متخلخل در حضور نور اتاق (مهتابی) نیز با استفاده از این تکنیک بررسی گردیده است. این بررسی‌ها می‌تواند به شناخت بیشتر خواص الکترونی سطح سیلیکن متخلخل و تغییر این خواص ناشی از حضور بخار متانول کمک کند.

روش آزمایش

برای ساخت سیلیکن متخلخل از پایه‌های سیلیکن نوع p^+ با مقاومت ویژه $\rho = 0.02 - 0.05 \Omega cm$ و ضخامت $t = 25 \pm 280 \mu m$ استفاده گردید. برای ایجاد تخلخل به روش الکتروشیمیایی بر روی این پایه‌ها از محلول اسید HF با غلظت ۱۷.۵٪، چگالی جریان $80 mA/cm^2$ و زمان ۲ دقیقه استفاده شد. برای گرفتن تصاویر میکروسکوپی نیرو اتمی (AFM) و طیف‌سنجی تونلی- روبشی (STS) از دستگاه CP, Veeco Autoprobe company به ترتیب با سوزنی از جنس Si در مد



شکل ۱: تصویر گرفته شده از سیلیکن متخلخل روی پایه p^+ با میکروسکوپ نیرو اتمی.



شکل ۲: تغییرات جریان الکتریکی نمونه سیلیکن متخلخل بین یک اتصال طلا در روی نمونه و اتصال اهمی پشت نمونه (قسمت داخلی شکل) در ولتاژ ثابت ۱/۵ ولت در حضور غلظتهای مختلف متانول (قسمت اصلی شکل).

سطح نمونه‌های سیلیکن متخلخل بلافاصله پس از ساخت از هیدروژن پوشیده می‌شود و گذشت ۲۴ ساعت تغییر چندانی در پیوندهای سطحی آنها به وجود نمی‌آورد [۵]. بنابراین در آزمایش طیف‌سنجی تونلی از نمونه‌هایی استفاده گردیده است که از ساخت آنها کمتر از ۲۴ ساعت گذشته است.

شکل ۳ منحنی‌های $I-V$ گرفته شده از سطح نمونه را در شرایط مختلف نشان می‌دهد. منحنی قسمت a مربوط به حالتی است که نمونه در محیط هوا و در تاریکی قرار دارد. همانطور که در شکل دیده می‌شود، در حالتی که نمونه دارای ولتاژ بایاس مثبت می‌باشد، منحنی رفتار نمایشی دارد و در ولتاژهای منفی، جریان تا

تماسی و با سوزنی از جنس آلیاژ $Pt-Ir$ ، در دمای اتاق و در فشار اتمسفر انجام شده است. برای انجام برخی از طیف‌سنجی‌ها در مجاورت بخار متانول از محفظه‌ای استفاده شده است که نمونه و سوزن دستگاه را در بر می‌گیرد و می‌توان بخار متانول را وارد این محفظه نمود.

برای اندازه‌گیری مستقیم حساسیت نمونه‌ها به متانول، از یک اتصال طلا بر روی نمونه و یک اتصال اهمی در پشت نمونه استفاده شد.

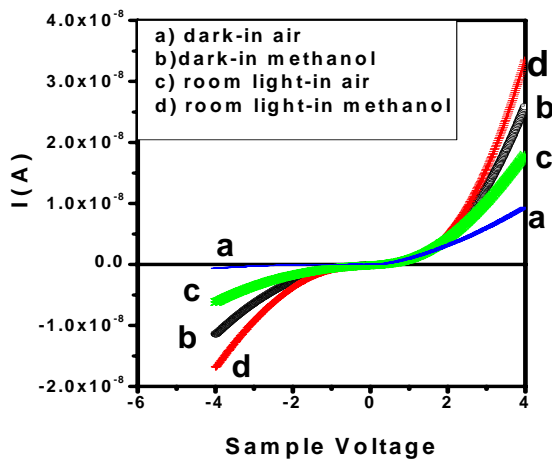
برای انجام طیف‌سنجی تونلی، ابتدا سوزن در حد ابعاد اتمی به سطح نمونه نزدیک شده و سپس در یک فاصله‌ی ثابت از سطح، منحنی $I-V$ به طور موضعی گرفته شده است.

کمیت جریان تونلی به صورت نمایشی به ولتاژ اعمال شده بین سوزن و نمونه و همچنین فاصله‌ی آنها وابسته است. غالب این وابستگی‌ها را می‌توان با محاسبه‌ی $(dI/dV) (I/V)^{-1}$ که معیاری از چگالی حالت‌های سطحی به دست می‌دهد، از بین برد [۲ و ۳]. برای بررسی اثر متانول، مقدار مذکور برای نمونه‌ها در هوا و تاریکی و همچنین در حضور متانول و تاریکی محاسبه شده است.

نتایج و بحث

شکل ۱ تصویر گرفته شده از سطح را با میکروسکوپ نیرو اتمی نشان می‌دهد. سطح دارای حفره‌هایی به قطر 20 nm و دیواره‌هایی از سیلیکن به قطر 20 تا 30 nm می‌باشد. این ابعاد از مرتبه‌هایی می‌باشند که در سیلیکن‌های متخلخل با پایه p^+ قابل انتظار است [۴].

شکل ۲ جریان عبور کرده بین اتصال طلا بر روی نمونه و یک اتصال اهمی در پشت نمونه (قسمت داخلی شکل) را در ولتاژ ثابت ۱/۵ ولت نشان می‌دهد. این جریان که در ابتدا در حد چند صد نانوآمپر است، با ورود چند درصد از متانول به چند هزار میکروآمپر می‌رسد. پس از خروج متانول از محفظه، جریان به مقدار اولیه‌ی خود باز می‌گردد.



شکل ۳: منحنی‌های $I-V$ نوعی در طیف‌سنجی تونلی برای نمونه سیلیکن متخلخل در شرایط مختلف (a) در هوا و تاریکی، (b) در ۴،۴٪ متانول و تاریکی، (c) در هوا و نور اتاق و (d) در ۴،۴٪ متانول و نور اتاق.

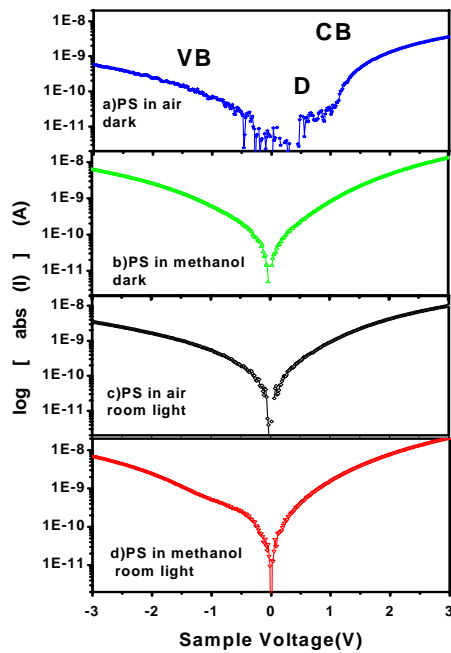
استخراج چگالی حالتها^۳ از مقدار $(I/V)^{-1} (dI/dV)$ برای منحنیهای a و b در شکل ۳ در شکل ۴ دیده می‌شود. چگالی حالتهای الکترونی مربوط به سیلیکون متخلخل در هوا و در تاریکی در قسمت a نمایش داده شده است. از آنجایی که نمونه دارای دیواره‌هایی از سیلیکون به ابعاد ۲۰ تا ۳۰ نانومتر است (شکل ۱) و شکاف انرژی سیلیکون در این ابعاد تغییری نمی‌کند [۹]، برای نمونه‌ی سیلیکون متخلخل نیز شکاف انرژی ۱/۱ الکترون ولت قابل پیش‌بینی است. علاوه بر این، متوسط چگالی حالتهای سیلیکن متخلخل در بایاسهای مثبت بیش از بایاسهای منفی است که این موضوع ناشی از p بودن نوع نیم‌رسانا است [۱۰]. بعد از ورود متانول به محفظه (منحنی قسمت b) چگالی حالتها به خصوص در انرژیهای کمتر از انرژی فرمی افزایش می‌یابد و این افزایش در داخل شکاف انرژی بسیار چشمگیر است. این افزایش چگالی حالتها، افزایش حاملهای آزاد بار را به دنبال دارد و در نتیجه افزایش رسانایی الکتریکی نمونه را در حضور متانول توجیه می‌کند.

حد زیادی افت می‌کند. این رفتار مشخصه‌ی یک نیم‌رسانای نوع p بدون آرایش دوباره‌ی سطحی^۱ است. زیرا قرارگیری نمونه در HF، سطح را از لایه‌ای از هیدروژن پوشانده و از آرایش دوباره‌ی سطح و میخکوب شدن تراز فرمی^۲ جلوگیری می‌نماید [۶-۷]. بعد از ورود ۴،۴٪ متانول به محفظه‌ی نمونه و رسیدن به حالت تعادل، منحنی $I-V$ تغییر کرده و به صورتی که در قسمت b نشان داده شده است، در می‌آید. همان طور که مشاهده می‌گردد با ورود متانول، در ولتاژهای مثبت و منفی، جریان تونلی افزایش یافته است. این افزایش ناشی از افزایش چگالی حالتهای الکترونی و در نتیجه افزایش حالتهای قابل دسترس در تونل‌زنی می‌باشد (شکل ۴). نمونه‌ای از منحنی‌های گرفته شده از سطح در نور اتاق (مهتابی) و در محیط هوا در قسمت c نمایش داده شده است. تابش نور به سطح، تولید الکترون-حفره می‌نماید. این زوجهای الکترون-حفره در اثر وجود میدان الکتریکی در ناحیه‌ی بار-فضا از هم جدا شده، الکترونها به سمت سطح و حفره‌ها به سمت توده حرکت می‌کنند. بدین ترتیب خمش نواری در سطح کاهش می‌یابد. از آنجایی که جریان تونلی به میزان آلایدگی و خمش نواری در سطح وابسته است [۷-۸]، با کاهش خمش نواری در سطح، افزایش جریان تونلی در منحنی c قابل پیش‌بینی است. همانطور که در بالا اشاره شد ورود متانول به محیط، میتواند باعث ایجاد حالتهای الکترونی جدید در سطح شود و به علت افزایش حالتهای قابل دسترس (مشابه قسمت b) جریان تونلی را بیش از پیش افزایش دهد (قسمت d). برای اطمینان نقاط مختلفی از سطح انتخاب شدند و تمامی مشاهدات در هر بار آزمایش و در هر نقطه از سیلیکن متخلخل نتایج مشابهی داشته است.

¹ Reconstruction

² Fermi level pinning

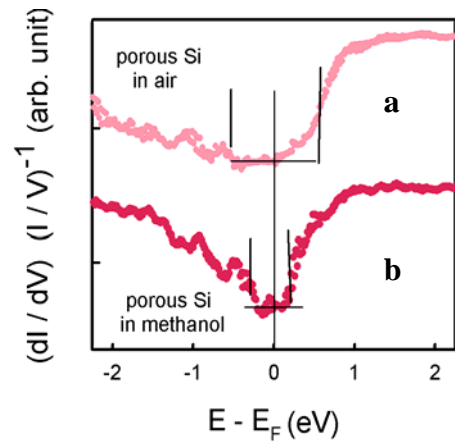
³ Density of states



شکل ۵ - منحنی نیم لگاریتمی ولتاژ-جریان PS در شرایط (a) در هوا و تاریکی (b) در هوا و نور (c) در ۴،۴٪ متانول و تاریکی (d) در ۴،۴٪ متانول و نور

مراجع

- [1] A. Irajizad, F. Rahimi, M. Chavoshi, M.M. Ahadian, *Characterization of porous poly-silicon as a gas sensor*, Sensors and Actuators B **100** (2004) 341-346.
- [2] J.A. Stroschio, R.M. Feenstra, in: J.A. Stroschio, W.J. Kaiser (Eds.), "Scanning Tunneling Microscopy" Academic press, San Diego, 1993 (chapter 4)
- [3] J.A. Stroschio, R.M. Feenstra, A.P. Fein, "Electronic structure of the Si(111)2x1 surface by scanning-tunneling microscopy", Phys. Rev. Lett. **57** (1986) 2579.
- [4] R. Hérino, *Pore size distribution in porous silicon*, in Properties of Porous Silicon, edited by L. T. Canham, INSPEC, London, UK, 1997, p. 89.
- [5] M. Niwa, H. Iwasaki, Sh. Hasegawa, "Hydrogen terminated Si(1 0 0) surfaces studied by scanning tunneling microscopy, X-ray photon spectroscopy and Auger electron spectroscopy", J. Vac. Sci. Technol. A **8** (1990) 266.
- [6] L.D. Bell, W.J. Kaiser, M.H. Hecht, F.J. Grunthaler, "Direct control and characterization of a Schottky barrier by scanning tunneling microscopy", Appl. Phys. Lett. **52** (1988) 278.
- [7] M.B. Johnson, J.-M. Halbout, "Scanning tunneling microscopy and spectroscopy for studying cross-sectioned Si(1 0 0)", J. Vac. Sci. Technol. B **10** (1992) 508.
- [8] J. Jahanmir, P.E. West, A. Young, "Current-voltage characteristics of silicon measured with the scanning tunneling microscope in air", j.vac.sci.technol.A, **7**(1989)2741-2744
- [9] C. Delerue, M. Lannoo, G. Allan, E. Martin, "Theoretical descriptions of porous silicon", Thin Solid Films **255** (1995) 27-34.
- [10] G.B. Amisola, et al., "Scanning tunneling microscopy of porous silicon surfaces" J. Vac. Sci. Technol. B **11** (1993) 1788.
- [11] R. M. Feenstra, J. A. Stroschio, *Tunneling spectroscopy of the GaAs(110) surface*, J. Vac. Sci. Technol. B **5** (1987) 923-929.



شکل ۴: منحنی های $(dI/dV) (I/V)^{-1}$ برای نمونه سیلیکن متخلخل در شرایط مختلف (a) در هوا و تاریکی، (b) در ۴،۴٪ متانول و تاریکی

برای بررسی دقیقتر منحنی های جریان - ولتاژ می توان جریان تونلی به دست آمده از شکل ۲ را به صورت لگاریتمی نمایش داد. در این صورت سه مولفه از جریان تونلی از یکدیگر قابل تفکیک می باشند. این مولفه ها عبارتند از جریانی که از حالت های وابسته به نوار ظرفیت خارج می شوند (VB)، جریانی که به حالت های وابسته به نوار رسانش وارد می شوند (CB) و جریانی که از تونل زنی از حالت های ناشی از آلودگی ها در نیم رسانا ناشی می شوند (D). جریان ناشی از تونل زنی به حالت های آلودگی نوع p ، در بایاس مثبت نمونه و جریان ناشی از تونل زنی به حالت های آلودگی نوع n ، در بایاس منفی نمونه قابل مشاهده است [۷، ۱۱]. برای این منظور منحنی های قدرمطلق جریان تونلی در مقیاس لگاریتمی بر حسب ولتاژ اعمال شده بین سوزن و نمونه در شکل ۵ نمایش داده شده اند. منحنی a که جریان تونلی بین سوزن و نمونه را در هوا و در تاریکی نشان می دهد، حالت های مربوط به آلودگی نوع p که با D نمایش داده شده است را به خوبی نشان می دهد. اما در حضور بخار متانول و در نور، تونل زنی از حالت های ناشی از آلودگی حذف می شود. (شکل های b, c, d). بررسی علت این حذف و تأثیر همزمان نور و متانول در حالت های مربوط به آلودگی در دست بررسی است.

تشکر و قدردانی

نویسندگان از همکاری خانم ها تقوی و واثقی نیا قدردانی می کنند.