

Recently, metal oxides with semiconducting properties, such as titanium dioxide (TiO_2), have been widely used in various devices, especially in the photoelectric technology for various purposes. At the same time, the interest to the semiconductor heterojunctions is steadily growing due to their advantages in comparison with homojunctions. Nowadays the heterojunctions are widely used in electronics, lasers and photogalvanization.

The article studies the electrical properties of the anisotype heterojunctions $n\text{-TiO}_2/p\text{-Si}$ obtained by applying thin-film TiO_2 on the etched and polished polycrystalline Si supports. Since the electrical characteristics of the components of the heterojunctions and metallurgical boundary affect significantly the performance of the semiconductor devices based on the heterojunctions, such studies are important for the further development of the devices based on the heterojunctions $n\text{-TiO}_2/p\text{-Si}$ for electronics and solar energy.

The dependence of the height of the potential barrier and the subsequent resistance on the method of processing of the silicon supports was studied. It was determined that the tunneling is a dominant mechanism of current transport through the heterostructures under different conditions of the Si surface processing

Keywords: heterojunction, etching, polycrystal, TiO_2

Експериментально показано, що час досягнення стаціонарних значень контактної різниці потенціалів і роботи виходу електрона після обробки поверхні Si-пластин у кислотно-пероксидних розчинах менші, ніж в амоніачно-пероксидних. Отримані результати трактуються утворенням на поверхні Si відповідно оксидної плівки і гідроксидного шару, що під час анодування призводить до формування макропоруватого і мікро- чи мезопоруватого шару кремнію

Ключові слова: поруватий кремній, фінішна хімічна обробка, контактна різниця потенціалів, кремнієві пластини

Експериментально показано, що время достижения стационарных значений контактной разности потенциалов и работы выхода электрона после обработки поверхности Si-пластин в кислотно-пероксидных растворах меньше, чем в аммонийно-пероксидных. Полученные результаты трактуются образованием на поверхности Si соответственно оксидной пленки и гидроксидного слоя, что при анодировании приводит к формированию макропористого и микроили мезопористого слоя кремния

Ключевые слова: пористый кремний, финишная химическая обработка, контактная разность потенциалов, кремниевые пластини

УДК 544.653.22:538.975

ДОСЛІДЖЕННЯ СТАБІЛЬНОСТІ ЕЛЕКТРОФІЗИЧНИХ ПАРАМЕТРІВ Si- ПЛАСТИН ПЕРЕД ФОРМУВАННЯМ ПОРУВАТОГО ШАРУ

М. М. Воробець

Кандидат хімічних наук, асистент
Кафедра аналітичної хімії
Чернівецький національний університет
ім. Ю. Федьковича
вул. Коцюбинського 2, м. Чернівці, Україна,
58012
Контактний тел.: (0372) 58-48-97
E-mail: m.vorobets@chnu.edu.ua

1. Вступ

Базовим матеріалом в електронній техніці для створення люмінесцентних пристроїв, структурних елементів сонячних батарей, поверхнево чутливих сенсорів для потреб екології, медицини, біології є поверхнево-модифікований кремній. Важливий момент у технології формування поруватого кремнію – питання однорідності поверхні Si-пластин і стабільності її електронних властивостей.

Відомо [1], що після фізичного чи хімічного впливу на Si-поверхню її електронний стан, а, отже, і елек-

трофізичні параметри змінюються протягом певного часу. Тому, для вибору оптимальних умов міжопераційного зберігання Si-пластин, зокрема перед формуванням поруватого шару, необхідно контролювати тривалість релаксаційних явищ, які відбуваються на поверхні.

Метою роботи було дослідження впливу способу фінішної хімічної обробки Si-пластин у кислотно-пероксидних та амоніачно-пероксидних розчинах на часову стабільність електронного стану поверхні перед формуванням наноструктурованих і поруватих шарів кремнію.

2. Методика експерименту

В експериментах використовували шліфовані та поліровані Si-пластини р-типу провідності, орієнтації (111) з питомим опором $\rho=10$ Ом·см. Попередню обробку проводили згідно з [2]. Фінішну хімічну обробку (ФХО) поверхні проводили у кислотно-пероксидних та амоніачно-пероксидних розчинах, зокрема: за варіантом 1 (перший етап у суміші $H_2O_2:NH_4OH:H_2O=1:1:6$; другий – $H_2O_2:HCl:H_2O=1:1:6$); варіантом 2 (перший етап у суміші $H_2O_2:NH_4OH:H_2O=1:1:10$; другий – $H_2O_2:HNO_3:H_2O=3:5:7$); варіантом 3 ($H_2O_2:HNO_3:H_2O=3:5:7$); варіантом 4 (перший етап у суміші $H_2O_2:NH_4OH:KOH:H_2O=2:1:1$ ваг.ч.:30; другий – $HF:H_2O=1:4$; третій – $H_2O_2:HCl:H_2O=1:1:4$); варіантом 5 (перший етап у суміші $H_2O_2:NH_4OH:KOH:H_2O=2:1:1$ ваг.ч.:30; другий – $HCl:HNO_3=1:3$). Розчини для хімічної обробки готували з реактивів марки “ос. ч.” таких концентрацій (мас. %): H_2O_2 – 33, HCl – 37, HNO_3 – 76, NH_4OH – 25, HF – 48 [3].

В якості параметра стабільності електричних властивостей кремнію вибрали величину зміни контактної різниці потенціалів (КРП) з часом. КРП вимірювали методом Кельвіна на установці, схема якої приведена в [4]. В основі роботи установки лежить компенсаційний метод вимірювання КРП, яка виникає між досліджуваною поверхнею Si-пластин і платиновим вібраційним електродом. Змінна електрорушійна сила системи платина – кремній, прямо пропорційна величині поверхневого потенціалу напівпровідника. Установа дозволяє вимірювати КРП в межах ± 4 В, з точністю $\pm 0,001$ В у режимі сканування поверхні Si-пластин за заданою програмою. Тривалість одного вимірювання 5 с за ручної компенсації і 0,1 с – за автоматичної.

3. Експериментальні дані досліджень та їх обговорення

Для вивчення впливу способу ФХО поверхні Si-пластин на величину зміни КРП з часом проведена серія досліджень. Одержані результати у вигляді кінетичних кривих представлені на рис. 1, 2. Їх аналіз дозволяє говорити, що спосіб хімічної обробки впливає як на характер зміни КРП з часом, так і на величину цієї зміни. Після “лужних” обробок (варіанти 1, 4, 5)

під час зберігання Si-пластин в атмосфері повітря їх КРП з часом зменшується, за винятком полірованих Si-пластин після обробки за варіантом 1. Величина зміни КРП для такого типу обробок незначна і для більшості з них у дослідженому інтервалі часу (120 год) не досягає стаціонарних значень. Цей факт свідчить про те, що поверхня Si, після обробки в амоніачно-пероксидному розчині нестабільна і характеризується тривалими релаксаційними змінами КРП.

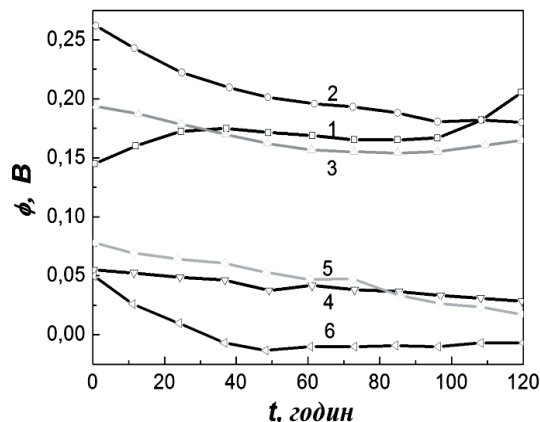


Рис. 1. Залежність зміни КРП (ϕ) Si-пластин від часу зберігання (t) після різних варіантів ФХО: 2, 5 – за варіантом 1; 1, 4 – за варіантом 4; 3, 6 – за варіантом 5; 1, 2, 3 – поліровані пластини, 4, 5, 6 – шліфовані

У випадку “кислотних” обробок (варіант 3) чи їхніх комбінацій з “лужними” обробками (варіант 2) зміна КРП з часом характеризується різким зменшенням протягом 20÷40 год і подальшим досягненням стаціонарних значень КРП (рис. 2). Це свідчить про те, що обробка в кислотно-пероксидних розчинах ефективніша, ніж – в амоніачно-пероксидних розчинах.

З рис. 2 слідує, що для більшості варіантів ФХО спостерігається зменшення КРП з часом, тобто робота виходу електрона при цьому збільшується. Така зміна свідчить про зростання негативного заряду на поверхні.

Найбільш імовірним фактором, що сприяє утворенню акцепторних поверхневих станів може бути адсорбція Оксигену, який формує “реальний” стан поверхні Si [1].

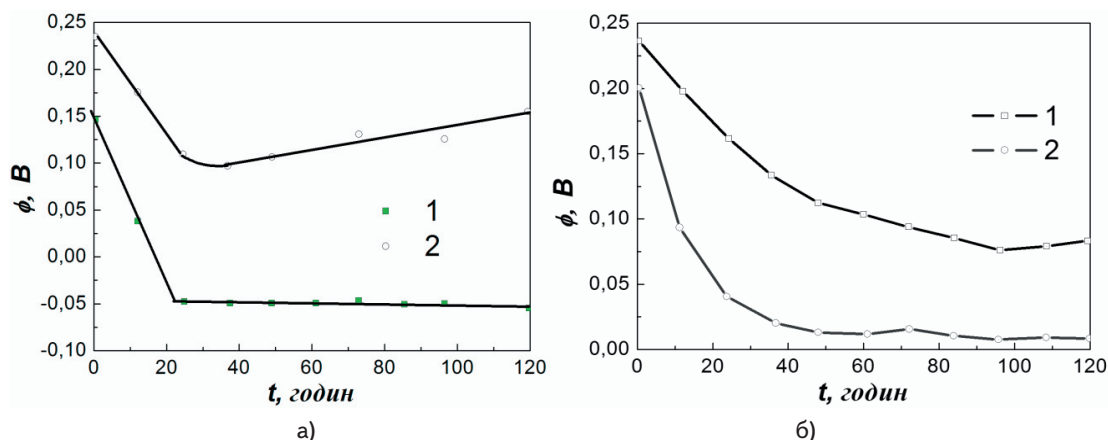


Рис. 2. Залежність зміни КРП (ϕ) Si-пластин від часу зберігання (t) після ФХО: а) за варіантом 3; б) за варіантом 2; 1 – поліровані пластини, 2 – шліфовані

4. Висновки

Спосіб фінішної хімічної обробки поверхні Si впливає на стабільність її електрофізичних параметрів. Час досягнення стаціонарних значень контактної різниці потенціалів і роботи виходу електрона менший після обробки поверхні в кислотно-пероксидних розчинах, ніж в амоніачно-пероксидних розчинах. Абсолютні значення КРП для полірованих пластин змінюються у 2÷3 рази менше, ніж для шліфованих, а після обробки у розчинах сильних окисників знак КРП шліфованих пластин через 15÷20 годин зберігання зазнає інверсії.

Фінішна обробка в АПР призводить до формування гідроксидного шару, внаслідок адсорбції груп OH- та утворення на Si-поверхні складних силікат-іонів $[(\text{H}_2\text{O})\text{Si}(\text{OH})_6]^{2-}$, який швидко розчиняється на початковому етапі анодування і призводить до формування шару мікро- чи мезопоруватого кремнію.

Обробка в КПР супроводжується адсорбцією іонів H^+ та позитивно заряджених міцел силікатної кислоти, що сприяє утворенню оксидної плівки, яка на початковому етапі анодування внаслідок локального протравлювання створює маску і призводить до формування макропоруватого шару.

Література

1. Volker Lehmann. Electrochemistry of Silicon: Instrumentation, Science, Materials and Applications [Текст] / Volker Lehmann. – Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH, D-69469, 2002. – 283 p.
2. Воробець, М. М. Деякі критерії якості фізико-хімічної обробки поверхні кремнієвих пластин [Текст] / М. М. Воробець, А. Г. Волощук, Я. Ю. Тевтуль // Наук. вісник ЧНУ, вип.307, Хімія. – Чернівці, 2006. – С.75–80.
3. Вплив фінішної обробки кремнієвих пластин на кінетику формування поруватого кремнію [Текст] / М. М. Воробець, Г. І. Воробець, А. Г. Волощук, Я. Ю. Тевтуль // Наук. вісник ЧНУ, вип.453, Хімія. – Чернівці, 2009. С.69–74.
4. Волощук, А. Г. Установа для вимірювання величини та розподілу поверхневого потенціалу Si-пластин методом контактної різниці потенціалів [Текст] / А. Г. Волощук, В. Т. Білоголовка // Методи та прилади контролю якості. – 2002. – №8 – С.44–47.

Abstract

The article studies the influence of Si-wafers processing in acid-peroxide and ammonia-peroxide solutions on the temporary stability of the electronic states of the crystal surfaces before formation of the nanostructured and porous silicon layers. A characteristic parameter of stability of the electrical properties of a semiconductor was selected the change in contact potential difference over time, which was measured by Kelvin.

After "alkaline" treatments during the storage of Si-wafers in air, their contact potential difference decreases with time. The change in the contact potential difference for this type of treatments is small and most of them (up to 120 hours) does not reach steady-state values in the studied interval of time. This fact indicates that Si surface is unstable after the treatment in ammonia-peroxide solutions and is characterized by long relaxation changes of the contact potential difference.

In case of "acid" treatments or their combinations with "alkaline" ones, the changes of the contact potential difference over time is characterized by a sharp decrease during 20 ÷ 40 hours and subsequent attainment of steady-state values of the contact potential difference. This indicates more efficient processing of Si-wafers in acid-peroxide solutions than in ammonium peroxide ones.

It was shown experimentally that the time necessary to reach the steady-state values of the contact potential difference and the time of electron activity after Si-wafers surface treatment in acid-peroxide solutions is less than in ammonia-peroxide solutions. The results are treated by the formation on Si surface of oxide and hydroxyl layers that leads to the formation of macroporous, and microporous or mesoporous silicon layers

Keywords: porous silicon, final chemical treatment, contact potential difference, silicon wafers