

6. Глазунов, Л. П. Основы теории надежности автоматических систем управления [Текст] / Л. П. Глазунов, В. П. Грабовецкий, О. В. Щербаков – Л.: Энергоатомиздат, 1984. – 208 с.
7. Маслов, А. Я. Эксплуатация автоматизированных систем управления [Текст] / А. Я. Маслов, Б. С. Абраменко, Л. И. Немудрук. Под ред. А. Я. Маслова. – М.: Воениздат, 1984. – 485 с.
8. Нетес, В. А. Надежность сетей связи: тенденции последнего десятилетия [Текст] / В. А. Нетес // Электросвязь. – 1998. – №1. – С. 25-27.
9. Хиленко, В. В. Проблеми розбудови і підвищення якості мережі спільноканальної сигналізації: структурна надійність мережі [Текст] / В. В. Хиленко, В. М. Аношков. Звязок. – 2002. – №6. – С. 21–25.
10. Рижаків, В. А. Кількісне оцінювання структурної надійності систем зв'язку [Текст] / В. А. Рижаків, Л. М. Сакович. Звязок. – 2004. – №4. – С. 53-57.
11. Харьбин, А. В. О подходе к решению задачи выбора методологии оценки структурной надежности и живучести информационных систем критического применения [Текст] / А. В. Харьбин, О. Н. Одаруценко. // Радиоелектронні і комп'ютерні системи. – 2006. – №6918. – С. 61-71.
12. Иващенко, А. В. Основы моделирования сложных систем на ЭВМ <http://cs413820.vk.me/v413820690/71e8/7uzhB3rhly4.jpg/> А. В. Иващенко, Р. П. Сыпченко. – Л.: ЛВВИУС, 1988. – 272 с.
13. Острейковский, В. А. Теория надежности [Текст] / В. А. Острейковский. – М.: Высш. шк., 2003. – 463 с.

*Обґрунтовано можливий взаємозв'язок між величиною електродного потенціалу  $\varphi_s$ , станом поверхні та механізмами пороутворення в Si. Досліджено вплив способу фінішної хімічної обробки поверхні в кислотно-пероксидних (КПР) та амоніачно-пероксидних (АПР) розчинах на  $\varphi_s$  Si-пластин. Показано, що обробка Si в АПР сприяє стабілізації електродного потенціалу в нейтральному і кислому середовищах. У лужному середовищі гідроксидна плівка (Si–OH) може перетворюватися в оксидну (Si–O), що приводить до зменшення потенціалу*

*Ключові слова: поруватий кремній, електродний потенціал, амоніачно-пероксидний розчин (АПР), кислотно-пероксидний розчин (КПР)*

*Обоснована возможная взаимосвязь между величиной електродного потенциала  $\varphi_s$ , состоянием поверхности и механизмами порообразования в Si. Исследовано влияние способа финишной химической обработки в кислотно-перекисных (КПР) и аммиачно-перекисных (АПР) растворах на  $\varphi_s$  Si-пластин. Показано, что обработка Si в АПР способствует стабилизации електродного потенциала в нейтральной и кислой средах. В щелочной среде гидроксидная пленка (Si–OH) может превращаться в оксидную (Si–O), что приводит к уменьшению потенциала.*

*Ключевые слова: пористый кремний, електродный потенциал, аммиачно-перекисный раствор (АПР), кислотно-перекисный раствор (КПР)*

УДК 544.653

## КОРЕКЦІЯ ЕЛЕКТРОДНОГО ПОТЕНЦІАЛУ SI-ПЛАСТИН ПЕРЕД ФОРМУВАННЯМ ПОРУВАТОГО ШАРУ

**М. М. Воробець**

Кандидат хімічних наук, асистент  
Кафедра аналітичної хімії  
Чернівецький національний університет  
ім. Юрія Федьковича  
вул. Коцюбинського, 2, м. Чернівці,  
Україна, 58012  
E-mail: m.vorobets@chnu.edu.ua

### 1. Вступ

Поруватий кремній – матеріал з унікальними фізико-хімічними властивостями. Надзвичайно широке його використання для потреб оптоелектроніки і сонячної енергетики актуалізує пошук нових способів формування цього матеріалу [1]. Плівки структурно-модифікованого, зокрема нанокристалічного кремнію

(nc-Si), отримують різноманітними методами: іонною імплантацією [2], хімічним осадженням з парової фази [3], лазерною абляцією [4, 5], імпульсним лазерним осадженням [6], магнетронним розпиленням, іскровим розрядом [4] тощо. Найбільш уживаний, традиційний метод для промислового застосування – це метод електрохімічного травлення монокристалічного Si у спиртових розчинах фторидної кислоти [7]. У

залежності від концентраційних співвідношень компонентів електроліту, режимів анодування (густини анодного струму, тривалості, освітлення зразків тощо) існують різноманітні модифікації цього методу.

Досить важливим у технології формування поруватого кремнію є питання електронних властивостей поверхні. Незважаючи на велику кількість досліджень властивостей поруватого кремнію, на сьогодні недостатньо вивчені питання впливу обробки поверхні c-Si на фізико-хімічні особливості формування (структуру, фазовий склад) та електрофізичні й оптичні властивості цього матеріалу. Для уточнення механізмів розчинення кремнію необхідно враховувати реальний стан поверхні Si-пластин, який задається способом фінішної хімічної обробки (ФХО) [8].

Попередню хімічну обробку Si-пластин перед анодуванням автори [9] здійснювали, обробляючи спочатку в розчині  $\text{HNO}_3:\text{HF}=3:1$ , а потім в 10 % розчині KOH, автори [10] – в розчині  $\text{HF}:\text{HNO}_3:\text{CH}_3\text{COOH}$ . Описано [11] обробку в кислотно-пероксидних ( $\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}=1:1:5$ ) та амоніачно-пероксидних розчинах ( $\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}=1:1:5$ ).

Однак, в цих роботах обробку Si-поверхні в АПР та КПР застосовували виключно як один з етапів технологічного циклу, а систематичні дослідження її впливу на пороутворення і властивості сформованого поруватого кремнію не проводили.

Метою роботи було дослідження впливу способу ФХО Si-пластин у кислотно-пероксидних та амоніачно-пероксидних розчинах на величину електродного потенціалу, встановити можливий взаємозв'язок між станом поверхні та механізмом формування наноструктурованих і поруватих шарів кремнію.

## 2. Методика експерименту

В експериментах використовували шліфовані та поліровані Si-пластини p-типу провідності, орієнтації (111) з питомим опором  $\rho=10$  Ом·см. Попередню обробку проводили згідно з [12]. Фінішну хімічну обробку поверхні проводили у кислотно-пероксидних та амоніачно-пероксидних розчинах за варіантами [13]. Електродний потенціал Si-пластин досліджували в електролітах з різним рН середовища (водні розчини  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , NaOH, HF,  $\text{HNO}_3$ ).

Розчини електролітів та для фінішної хімічної обробки готували з реактивів марки "ос. ч." таких концентрацій (мас. %):  $\text{H}_2\text{SO}_4$  – 96,  $\text{H}_2\text{O}_2$  – 33, HCl – 37,  $\text{HNO}_3$  – 76,  $\text{NH}_4\text{OH}$  – 25, HF – 48.

## 3. Експериментальні дані досліджень та їх обговорення

В залежності від рН середовища електроліту змінюється склад пасивуючого поверхневого шару напівпровідника [14]. Показником активності поверхневого шару в хімічних та електрохімічних процесах на межі розділу Si – електроліт може бути величина потенціалу Si-електроду ( $\phi_s$ ). Для вивчення впливу компонентів розчинів ФХО на електродну поведінку Si проведено експериментальні дослідження зміни  $\phi_s$  з часом після обробки поверхні Si-електроду в АПР та КПР (рис. 1).

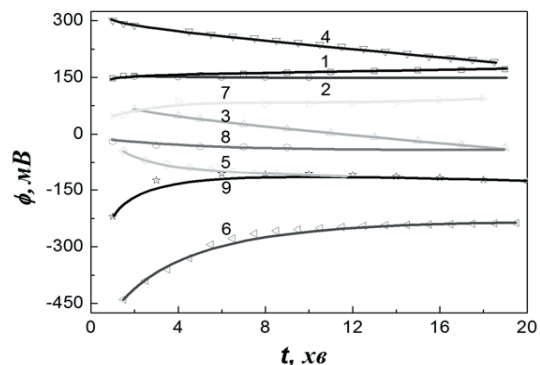


Рис. 1. Зміна з часом  $\phi_s$  Si-електроду в електроліті: криві 1, 4, 7 – нейтральне середовище; криві 2, 5, 8 – кисле середовище; криві 3, 6, 9 – лужне середовище. Електрод після ФХО в суміші  $\text{H}_2\text{O}_2:\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}$  (криві 1, 2, 3),  $\text{H}_2\text{O}_2:\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}$  (криві 4, 5, 6),  $\text{H}_2\text{O}_2:\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}$  (криві 7, 8, 9). Значення потенціалів подано відносно стандартного водневого електрода

Величина електродного потенціалу Si в електроліті з нейтральним середовищем (0,1 н розчин  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) після обробки поверхні в АПР з часом практично не змінюється і дорівнює  $\phi_{s0}=160\pm 170$  мВ (крива 1, рис. 1). До цієї ж величини наближаються потенціали після обробки в КПР.

Однак, якщо початковий потенціал  $\phi_s$  після обробки в КПР(HCl) (крива 4, рис. 1) рівний  $\approx 300$  мВ і з часом монотонно зменшується, то після обробки в КПР( $\text{HNO}_3$ ) (крива 7, рис. 1) значення  $\phi_s$  дорівнює 60 мВ і зростає з часом до  $\phi_{s0}$ .

У кислому середовищі (електроліт 0,1 н розчин  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) потенціал Si-електроду після обробки в АПР (крива 2, рис. 1) з часом стабілізується на рівні 150 мВ. Після обробки в КПР( $\text{HNO}_3$ ) (крива 8, рис. 1) потенціал приймає стає значення  $\phi_{s0} = -(25\pm 30)$  мВ, тоді як після обробки в КПР(HCl) (крива 5, рис. 1) він монотонно зменшується від  $\phi_s = -50$  мВ до  $\phi_{s0} = -100$  мВ. На відміну від нейтрального середовища, де потенціали Si-електродів, незалежно від способу ФХО їх поверхні, з часом набувають однакового значення, у кислому середовищі значення стаціонарних потенціалів – різні.

Характер кривих  $\phi=f(t)$  Si-електроду в електроліті з лужним середовищем (0,1 н розчин NaOH), після різних способів ФХО (криві 3, 6, 9, рис. 1), подібний до кривих, отриманих для електроліту  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

Кінцеві (стаціонарні) значення потенціалів Si-електродів в цих розчинах майже рівні між собою. Однак, дисперсія абсолютних величин  $\phi_s$  у кожному середовищі й у вибраному інтервалі часу вдвічі більша.

Можна прогнозувати, що з часом потенціал Si-електроду в розчині NaOH стабілізується на рівні приблизно -140 мВ.

На відміну від нейтрального середовища, у якому після обробки в КПР(HCl) потенціал Si з часом зменшується, у лужному середовищі – збільшується від -450 мВ до -250 мВ, а після обробки Si-поверхні в АПР – зменшується від +75 мВ до -25 мВ.

Зауважимо, що потенціали Si-електроду після його обробки в АПР, незалежно від рН середовища електроліту, мають додатні значення; майже не змінюються з

часом, що свідчить про наявність рівноважного стану на межі Si – електроліт. Найбільша дисперсія значень  $\phi_s$  (від +300 мВ до -450 мВ) спостерігається після обробки в КПП(HCl) (криві 4, 5, 6), тоді як після обробки в КПП(HNO<sub>3</sub>) – не більше 250 мВ і незалежно від рН середовища швидко стабілізується.

Аналіз кінетичних кривих  $\phi=f(t)$  для Si-електроду в розчині HNO<sub>3</sub> (рис. 2, а) дозволяє говорити, що рівноважний стан на межі Si – електроліт досягається після обробки Si-електроду в КПП(HNO<sub>3</sub>) (пряма 1) та після обробки в АПР (пряма 3). Звертає на себе увагу крива 2 (рис. 2, а), яка презентує зміну електродного потенціалу для Si, попередньо обробленого в КПП(HCl). На цій кривій можна виділити ділянку лінійного зменшення потенціалу на початковому етапі  $t < 6$  хв, та нелінійного – протягом наступних 12 хв з виходом до рівноважного значення  $\phi_s = -50$  мВ. Наявність першої ділянки можна пояснити формуванням на поверхні електроду в результаті окиснення шару SiO<sub>2</sub>, що призводить до перерозподілу потенціалу в системі Si – SiO<sub>2</sub> – електроліт. Друга ділянка, очевидно, зумовлена обмеженням дифузії реакційно-активних компонентів реагентів розчину у шарі  $\Gamma_{Si}$ .

Подібність кінетичних кривих  $\phi=f(t)$  Si-електродів після обробки їх поверхні в КПП(HNO<sub>3</sub>) та АПР спостерігається і для електроліту – водного розчину HF (криві 1, 3, рис. 2, б).

Потенціал Si-електроду після обробки в КПП(HCl) (крива 2, рис. 2, б) більший за інші ( $\phi_s \approx 75$  мВ) і мало змінюється з часом, хоча має виражений максимум для  $t = 5$  хв.

Порівняння залежностей  $\phi_s=f(t)$  на рис. 1, 2 після різних способів ФХО поверхні Si-пластин дозволяє висловити припущення, що обробка в КПП(HCl) забезпечує найбільш ефективне очищення поверхні і сприяє максимальній хімічній її активності у наступних етапах обробки. Згідно діаграми Пурбе [15], область активної дії HCl знаходиться для  $pH < -0,5$ . За цих значень рН окиснення імовірно відбувається за схемою  $Si^0 \rightarrow Si(II) \rightarrow Si(IV)$ . Отже, можна припустити, що в цьому випадку на поверхні залишається значна частина обірваних зв'язків ( $Si^{2+}$ ) і формується тонкий шар нестабільної фази SiO, де, згідно [14], має місце локально вбудований позитивний заряд. Це і призводить до максимального значення потенціалу Si-електроду в нейтральному та кислому середовищах.

В 0,1 н розчині NaOH через велику активність поверхні, в початковий момент (до 1 хв) (рис. 1) проявляється адсорбційна здатність позитивно зарядженого приповерхневого шару Si, що призводить до його переполіаризації. В подальшому активність поверхні зменшується і  $\phi_s$  наближається до значення -140 мВ, характерного для обробки поверхні в КПП(HNO<sub>3</sub>) (пряма 9, рис. 1).

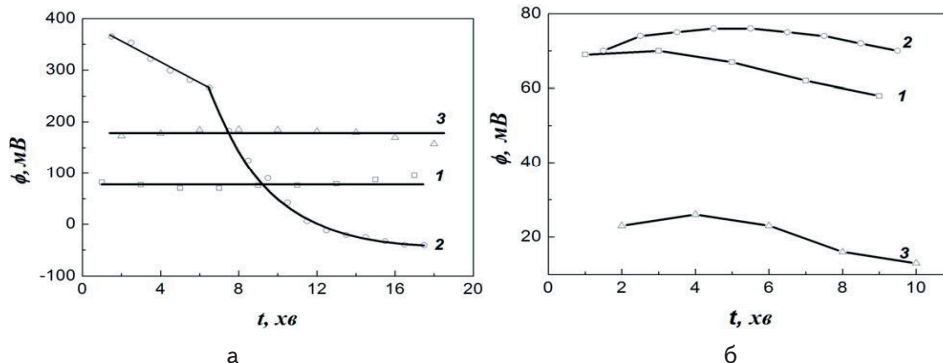


Рис. 2. Зміна потенціалу Si-електроду з часом в електролітах: а – водний розчин HNO<sub>3</sub>; б – водний розчин HF. Фінішна хімічна обробка поверхні Si в: 1 – H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:HNO<sub>3</sub>:H<sub>2</sub>O; 2 – H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:HCl:H<sub>2</sub>O; 3 – H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:NH<sub>4</sub>OH:H<sub>2</sub>O. Значення потенціалів подано відносно стандартного водневого електрода

Особливості поведінки  $\phi_s$  з часом у середовищах з різними значеннями рН після обробки Si-електроду в КПП(HNO<sub>3</sub>) можна пояснити проявом неповного пасивування поверхні оксидною плівкою. Ймовірно, це зумовлено тим, що для перебігу окисно-відновних реакцій необхідно досягти певної концентрації в розчині каталізатора HNO<sub>2</sub>, який “запустив” би процес рециклізації NO<sub>2</sub>.

Результатом обробки Si в АПР є формування Si–OH, що призводить до більшого значення та стабілізації електродного потенціалу в нейтральному і кислому середовищах.

В лужному – гідроксидна плівка може перетворюватися в оксидну за рахунок розриву зв'язків O–H, що призведе до зменшення потенціалу (крива 3, рис. 2).

Згідно аналізу діаграми Пурбе [15], в цій області рН імовірний перебіг реакцій з утворенням іонних форм ортосилікатної кислоти.

#### 4. Висновки

Порівняння залежностей  $\phi_s=f(t)$  для Si-електроду після різних способів фінішної хімічної обробки поверхні дозволяє зробити висновок, що обробка в кислотно-пероксидному розчині H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:HCl:H<sub>2</sub>O забезпечує найбільш ефективне очищення поверхні і сприяє максимальній хімічній її активності, що суттєво впливає, зокрема, на утворення порушеного шару під час анодування.

Обробка Si в амоніачно-пероксидному розчині H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:NH<sub>4</sub>OH:H<sub>2</sub>O сприяє формуванню на його поверхні покриття Si–OH, що призводить до більшого значення та стабілізації електродного потенціалу в нейтральному і кислому середовищах, що свідчить про наявність рівноважного стану на межі Si – електроліт. В лужному середовищі гідроксидна плівка може перетворюватися у оксидну за рахунок розриву зв'язків O–H, що призведе до зменшення потенціалу.

Найбільша дисперсія значень  $\phi_s$  (від +300 мВ до -450 мВ) спостерігається після обробки в H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:HCl:H<sub>2</sub>O; після обробки в H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:HNO<sub>3</sub>:H<sub>2</sub>O – не більше 250 мВ і незалежно від рН середовища швидко стабілізується.

## Література

1. Горячев, Д. Н. Электрический способ приготовления пористого кремния с использованием внутреннего источника тока [Текст] / Д. Н. Горячев, Л. В. Беляков, О. М. Сресели // Физика и техника полупроводников. – 2003. – Т.37, №4 – С. 494–498.
2. АСМ визуализация нанокристаллов Si в термическом окисле SiO<sub>2</sub> с помощью селективного травления [Текст] / М. С. Дунаевский, J. J. Grob, А. Г. Забродский [и др.] // Физика и техника полупроводников. – 2004. – Т.38, №11 – С. 1294–1300.
3. Данько, В. А. Вплив хімічної обробки на спектри фотолюмінесценції поруватих структур nc-Si–SiO<sub>x</sub> [Текст] / В. А. Данько, І. З. Индутний, І. Ю. Майданчук [та ін.] // Оптоелектроника и полупроводниковая техника. – 2006. – №41 – С. 92–99.
4. Фотолюминесцентные и электронные свойства пленок нанокристаллического кремния, легированного золотом / Э. Б. Каганович, И. М. Кизяк, С. И. Кириллова [и др.] // Физика и техника полупроводников. – 2002. – Т.36, №9 – С. 1105–1110.
5. Зимин, С. П. Пористый кремний – материал с новыми свойствами [Текст] / С. П. Зимин // Соросовский образовательный журнал. – 2004. – Т.8, №1. – С. 101–107.
6. Исследования методом электронного парамагнитного резонанса пленок нанокристаллического кремния, полученных импульсным лазерным осаждением [Текст] / В. Я. Братусь, С. М. Окулов, Э. Б. Каганович [и др.] // Физика и техника полупроводников. – 2004. – Т.38, №5 – С. 621–625.
7. Середин, П. В. Фотолюминесцентные свойства пористого кремния и способы их модификации [Текст] / П. В. Середин // Молодой ученый. – 2012. – №10. – С. 17–23.
8. Гаврилов, С. А. Механизм кислородной пассивации пористого кремния в растворах HF:HCl:C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH [Текст] / С. А. Гаврилов, А. И. Белогорохов, Л. И. Белогорохова // Физика и техника полупроводников. – 2002. – Т.36, №1 – С. 104–108.
9. Исследование процесса электрохимического формирования макропор в кремнии [Текст] / Л. А. Карачевцева, О. А. Литвиненко, Э. А. Маловичко [и др.] // Теоретическая и экспериментальная химия. – 2000. – Т.36, № 3. – С. 193–197.
10. Равновесные и неравновесные электродные процессы на пористом кремнии [Текст] / Е. А. Тутов, М. Н. Павленко, Е. Е. Тутов [и др.] // Письма в ЖТФ – 2006. – Т.32, №13 – С. 6–11.
11. Хрипко, С. Л. Властивості шарів поруватого кремнію та епітаксialьних шарів на його поверхні [Текст] / С. Л. Хрипко // Вісник Сумського державного університету. Серія: фізика, математика, механіка – 2007. – №1 – С. 157–162.
12. 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.
13. Воробець, М. М. Дослідження стабільності електрофізичних параметрів Si-пластин перед формуванням поруватого кремнію [Текст] / М. М. Воробець // Восточно-Европейский журнал передовых технологий 2012. – Т. 6 № 12 (60). – С. 50–52.
14. Зимин, С. П. Классификация электрических свойств пористого кремния [Текст] / С. П. Зимин // Физика и техника полупроводников. – 2000. – Т.34, №3. – С. 359–363.
15. Воробець, М. М. Термодинамічний аналіз фізико-хімічних процесів у системі Si–H<sub>2</sub>O [Текст] / М. М. Воробець, Г. І. Воробець, Я. Ю. Тевтуль // Наук. вісник ЧНУ, вип.606, Хімія. – Чернівці, 2012. – С. 101–105.