ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 6, № 4 (2006) С. 647-649

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 6, № 4 (2006) P. 647-649

УДК 621.794'4: 546.48'24

ISSN 1729-4428

Г.М. Мужик[1], М.М. Козак[1], Л.С. Монастирський[1], П.С. Кособуцький[2]

Робота виходу поруватого кремнію після термічного відпалу в умовах високого вакууму

[1]Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України,
пр. Науки 41, м. Київ, e-mail: Львівський національний університет імені Івана Франка,
[2]Національний університет «Львівська політехніка», liu_mon@yahoo.com

Робота присвячена порівняльному дослідженню впливу термічного відпалу монокристалічного кремнію та його поруватої модифікації орієнтації (111), n- типу провідності на роботу виходу таких об'єктів методом контактної різниці потенціалів. Виявлено, що при термічному відпалюванні зразків поруватого кремнію у високому вакуумі до 1373 К їх робота виходу знижується , однак залишається на ~0,24 еВ вищою від роботи виходу зразка вихідного монокристалічного кремнію. Крім того, на відміну від звичайного кремнію, поруватий кремній характеризується від'ємними значеннями термічного коефіцієнта роботи виходу. Більші значення роботи виходу поруватого кремнію порівняно з монокристалом кремнію пояснюється адитивними факторами: топологією поверхні поруватого кремнію (впливом розмірного ефекту квантових дротин поруватого кремнію на його енергетичну діаграму) та впливом природних поверхневих покрить , що формуються при синтезі поруватого кремнію (SiO_2, SiC та ін.).

Ключові слова: поруватий кремній, робота виходу.

Стаття поступила до редакції 07.06.2006; прийнята до друку 06.09.2006

Вступ

Кремній, непрямозонний напівпровідник, перебуваючи в стані низьковимірних структур (квантових крапок або дротин) може випромінювати світло з 10% ефективністю при кімнатній температурі. Найбільш відомим прикладом таких структур є поруватий кремній (ПК). Механізми люмінесценції, їх зв'язок з шириною забороненої зони Eg, з розмірами квантових фрагментів є дискусійними. В 1990 році Кенхем [1] відкрив видиму люмінесценцію ПК при кімнатній температурі. Інтенсивне вивчення ПК, пов'язане з можливістю створення світловипромінюваних діодів (СВД), не дало до сьогодні однозначного пояснення природи видимої люмінесценції, не встановлені механізми її деградації. Крім спроб використання "базових", випромінюваних властивостей ПК, зроблено дуже багато спроб "побічного" використання ПК: в сенсориці, електроніці, біології, і т. ін. Визначальним фактором при цьому часто є стан поверхні ПК, зокрема її емісійні властивості та робота виходу.

I. Експеримент

Нами синтезований поруватий кремній у вигляді поруватого шару (d = 0,1 – 100 мкм) на поверхнях (111), (110), (100) n- та p- монокристалічних полірованих пластин кремнію з різною концентрацією домішок, а також, сформовано вільні плівки ПК (d = 20 - 80 мкм) без монокристалічної підкладки. Для цього розроблено два типи систем для електрохімічного травлення ПК в тефлоновій комірці – вертикальну і горизонтальну, оптимізовано технологічні умови отримання наперед заданої товщини ПК і наперед заданої поруватості.

У даній роботі досліджено зміну роботи виходу зразків поруватого кремнію після відпалу при різних температурах. Для порівняння вимірювалася також робота виходу вихідного монокристала кремнію. Дослідження проведені у відпаяному високовакуумному експериментальному приладі при тиску залишкових газів не гірше 10^{-7}Па методом контактної різниці потенціалів (КРП) у варіанті Андерсена. У процесі вакуумної обробки зразки тривалий час нагрівалися до 480 С з метою знегаження.

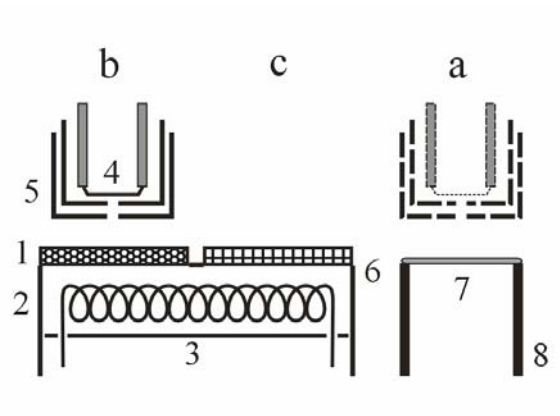

Рис. 1 Схема вимірювань

На рис. 1 наведена схема вимірювання роботи виходу зразків методом контактної різниці потенціалів(КРП). Зразок поруватого кремнію (1) разом із аналогічним зразком вихідного монокристала кремнію (6) намонтовувався на верхню основу підігрівача (2), щільно закритого знизу, всередині якого знаходилася вольфрамова спіраль (3). Джерелом електронів служив вольфрамовий катод (4) у вигляді дротини діаметром 0,1 мм з подвійним модулятором (5). Катодно-модуляторний вузол міг пересуватися і встановлюватися напроти того об'єкта, роботу виходу якого вимірювали (1) або (6)). Збоку на однаковій відстані від катода знаходився електрод порівняння – вольфрамова стрічка (7) на траверсах (8), яка могла нагріватися прямим пропусканням струму. Суть методу КРП полягає у вимірюванні зсуву вольтамперної характеристики (ВАХ) діодної системи катод–анод, де анодом служив досліджуваний зразок, відносно ВАХ системи з анодом, робота виходу якого відома. У нашій роботі таким анодом порівняння служила вольфрамова стрічка з роботою виходу 4,50 еВ [2].

Методика вимірювань була наступною. Поверхня вольфраму очищалася методом спалаху і знімалася ВАХ, яка відповідала роботі виходу чистої поверхні (100) W. Далі катод встановлювався проти зразка кремнію і знімалася ВАХ, зсув якої відносно попередньої характеризував різницю робіт виходу кремнію і вольфраму.

Відпал зразків здійснювали поетапним нагріванням до поступово зростаючих температур (973 –1373 К) з витримкою 30 хвилин при кожній температурі. Температура зразків вимірювалася з допомогою W–Re термопари, привареної до торців зразка. При зниженні температури зразка проводилося вимірювання його ВАХ через кожні 100 К , що дозволило оцінити температурний хід роботи виходу після кожної термічної обробки.

II. Результати експериментів

На рис. 2 наведено отримані температурні залежності роботи виходу поруватого кремнію для чотирьох послідовних циклів відпалу зразка (1-4), а також для порівняння – таку ж температурну залежність для зразка вихідного кремнію (5). З наведених графіків видно, що залежність роботи виходу поруватого кремнію носить слабо спадний характер при зростанні температури для всіх проведених термічних обробок в надвисокому вакуумі. Поступове підвищення температури відпалу призводить до зменшення роботи виходу поруватого кремнію, однак, її значення при всіх умовах приблизно на 0,25 еВ є вищими від роботи виходу вихідного монокристалічного кремнію. На рис.3 наведені, для прикладу, ВАХ для вольфраму (1), звичайного кремнію (2) та поруватого кремнію (3). Крім того, на відміну від звичайного кремнію, робота виходу поруватого зразка кремнію, як видно з рисунка, має від'ємне значення температурного коефіцієнта для всіх температур термовідпалів (973-1373 К).

Спостерігалося також зменшення значення роботи виходу кремнію та його поруватої модифікації при зростанні температури термовідпалу (див. рис. 2).

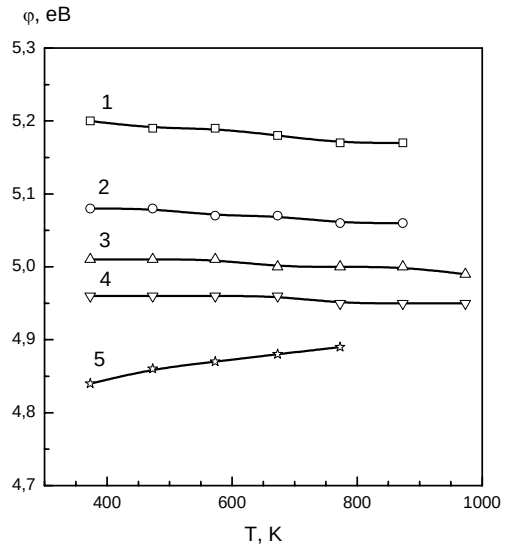

Рис. 2 Температурна залежність роботи виходу поруватого кремнію, відпаленого при температурах, К: 1 – 873, 2 – 1073, 3 – 1173, 4 – 1373; та звичайного кремнію (5), відпаленого при 1373 К

Відмінність експериментальних значень роботи виходу для кремнію та його поруватої модифікації може бути пояснена як зміною зонної структури поруватого кремнію порівняно з монокристалічним кремнієм за рахунок квантово-розмірного ефекту (конфайнементу) в матриці квантових ниток, так і наявністю оксидно-вуглецевих покрить на розгалуженій поверхні поруватого кремнію [3]. Порівняння експериментальних даних ,отриманих при дослідженні сполук ,що містяться на поверхні ПК при його синтезі [2,3], показало , що в ряду "вольфрам – кремній – поруватий кремній – оксид кремнію – карбід кремнію" робота виходу після

високотемпературного відпалу складала відповідно 4,52; 4,72; 4,96; 5,00; 5,10 еВ. Зокрема, наявність тонкої мозаїчної структури квантових ниток повинна би зменшувати роботу виходу порівняно з монокристалічним кремнієм , а наявність оксидно-вуглецевих покрить на поверхні поруватого кремнію, навпаки, повинна збільшувати роботу виходу.

III. Висновки

Внаслідок того, що отримані значення роботи виходу для зразків поруватого кремнію є більшими , ніж для вихідного монокристалу кремнію, що пройшов аналогічну термічну обробку, можна зробити висновок , що більший вклад в роботу виходу поруватого кремнію вносять оксидно-вуглецеві фази, а не його матрично-коралоподібна низькорозмірна будова.

Високотемпературні відпали приводять до часткового очищення поруватого кремнію від таких фаз і, відповідно, до зменшення значення роботи виходу поруватого кремнію від 5,20 до 4,96 еВ.

Автори вдячні проф. Стасюку З.В. за надану технічну можливість вимірювань роботи виходу.

Мужик Г.М. – пошукувач кафедри загальної фізики.
Козак М.М. – науковий співробітник кафедри фізичної і біомедичної електроніки
Монастирський Л.С. – кандидат фіз.-мат. наук, доцент кафедри радіоелектронного матеріало-знавства.
Кособуцький П.С. – доктор фізико-математичних наук, професор кафедри загальної фізики.

[1] L.T. Canham. Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers // *Appl. Phys. Lett*. **57,** pp. 1046-1048, (1990).
[2] В.С. Фоменко. *Эмиссионные свойства материалов*. Наукова думка, К., 340 с.(1981).
[3] L. Monastyrskii, N. Lesiv ,I. Olenych. Composition and properties of thin solid films on porous silicon surface//*Thin Solid Films*, pp. 335-337, (1999).

G.M. Muzhyk[1], M.M. Kozak[1], L.S. Monastyrskii[1], P.S. Kosobutskyy[2]

Porous Silicon Work Function after High Vacuum Treatment

[1]Ivan Franko Lviv National University 50, Dragomanov Str., Lviv, 79005,
[2]UkraineNational University "L'vivs'ka Politekhnika", 00, Sttpana Bandery Str, Lviv, 79005, Ukraine

Our investigations were devoted to the comparison influence of the thermal treatment in high vacuum syngle crystal silicon and its low dimension porous modification on the work function of these specimenfs. Investigations were carried out by the contact definition pothencials (CDP) method. It was realised by calculating the shift of volt-current characteristics in the diode system. As an anodes silicon or porous silicon speciments were used. The work function of porous silicon was calculated on the basis of relativele shift of a volt-current characteristic corresponding to tungstate anode with the known work function